

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.46

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКИСИ ЖЕЛЕЗА
НА ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ**

*В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман
(Москва)*

Известно, что скорость горения газовых и конденсированных систем можно в довольно широких пределах изменять с помощью небольших (несколько процентов) добавок. К числу таких добавок относится, в частности, окись железа [1].

В настоящей работе было исследовано действие добавки 1% Fe₂O₃ на скорость горения модельных смесей перхлорат аммония (ПХА) + полистирол (ПС) и перхлорат аммония + полиметилметакрилат (ПММА) при изменении различных физических параметров (давление, соотношение компонентов α , начальная температура T_0 , наличие инертных разбавителей — NH₄Cl и Al₂O₃).

Эффективный размер частиц составлял: ПХА (технический) ~ 9 мк, ПС (технический) ~ 5 мк, ПММА (технический) ~ 3 мк, Fe₂O₃ (ч. д. а.) ~ 1,8 мк, NH₄Cl (ч. д. а.) ~ 12 мк, Al₂O₃ (ч. д. а.) ~ 8 мк.

Компоненты смешивались на кальке резиновой пробкой в течение часа. Из готовой смеси прессовались заряды диаметром 8 мм и высотой 8—10 мм, с относительной плотностью $\rho = \rho / \rho_{\max} = 0,95—0,99$.

Опыты проведены в бомбе постоянного давления в азоте. Время горения τ измерялось с помощью пьезокварцевого датчика давления. Рассчитывалась средняя скорость горения $u = h/\tau$.

Действие добавки Fe₂O₃ будем характеризовать величиной $z = u/u_0$, где u , u_0 — скорости горения смеси с добавкой Fe₂O₃ и без добавки.

Результаты опытов

Зависимость эффективности действия добавки от α . На рис. 1 и 2 показаны зависимости $z(\alpha)$ для смесей ПХА+ПС и ПХА+ПММА. Из рисунков видно, что при всех давлениях на кривых $z(\alpha)$ имеется минимум (при некотором значении $\alpha = \alpha_1$). При этом следует отметить, что α_1 лежит довольно близко к составу с максимальной скоростью горения (α_2). Другими словами, при каждом давлении имеется такой состав смеси, для которого действие добавки Fe₂O₃ минимально, а скорость горения, напротив, близка к максимальной (табл. 1):

Таблица 1

P, атм	ПХА + ПС		ПХА+ПММА	
	α_1	α_2	α_1	α_2
10	0,65	0,7	1,0	1,0
40	0,55	0,55	1,1	1,1
100	0,48	0,48	1,3	1,1

Таблица 2

α	γ_0	z при давлении, атм		$z_{100\text{атм}}/z_{70\text{атм}}$
		70	100	
		2,77	-0,25	
1,59	+0,13	1,35	1,55	1,15
1,00	+0,29	1,38	1,46	1,06
0,61	+0,19	1,72	1,89	1,10

При отклонении состава смеси от α_1 как в сторону избытка окислителя, так и в сторону избытка горючего действие добавки усиливается.

Влияние давления. Рис. 1 и 2 дают также возможность оценить влияние давления на эффективность действия добавки. Для смесей ПХА+ПММА при всех α действие добавки усиливается с ростом давления (т. е. кривая $z(\alpha)$, отвечающая давлению 100 атм, лежит выше кривой $z(\alpha)$, отвечающей $p=40$ атм, и т. д.).

Величина z растет с ростом давления тем круче, чем слабее зависимость $u(p)$ для исходной (без добавки) смеси, т. е. чем ниже значение v_0 в формуле $u_0 = bp^{v_0}$ для исходной смеси (табл. 2).

В интервале 10—20 атм, где значение v_0 существенно выше ($v_0=0,43-0,46$ и практически не меняется при изменении α), величина z почти не растет с ростом давления (отношение $z_{20 \text{ атм}} / z_{10 \text{ атм}}$ составляет 1,02—1,04).

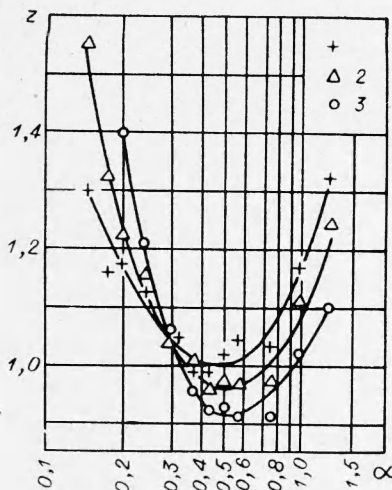


Рис. 1. Зависимость $z(\alpha)$ для смеси ПХА+ПС при различных давлениях:
1 — 100 атм; 2 — 40 атм; 3 — 10 атм.

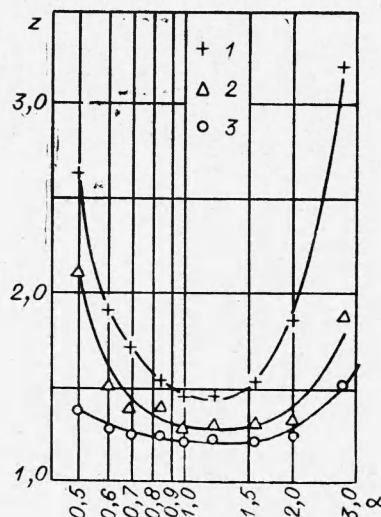


Рис. 2. Зависимость $z(\alpha)$ для смеси ПХА+ПММА при различных давлениях:
1 — 100 атм; 2 — 40 атм; 3 — 10 атм.

Для смесей ПХА+ПС влияние давления на эффективность действия добавки Fe_2O_3 является более сложным. Из рис. 1 следует, что при $\alpha > 0,3$ величина z растет с ростом p (так же, как и для смесей ПХА+ПММА), однако при $\alpha < 0,3$ величина z начинает падать с ростом давления. При этом также наблюдается связь между зависимостью $z(p)$ и величиной v_0 для исходной смеси: пока v_0 близко к 0,5, величина z растет с ростом давления; однако когда v_0 становится больше $\sim 0,6$ (в районе $\alpha \approx 0,3$), величина z начинает резко падать с ростом давления (табл. 3).

Таким образом, для смесей ПХА+ПММА и ПХА+ПС выполняется следующая закономерность: при достаточно малых v_0 ($v_0 < v_0^*$) величина z растет с ростом давления (тем сильнее, чем меньше v_0), а при достаточно больших v_0 ($v_0 > v_0^*$) величина z падает с ростом давления (тем сильнее, чем больше v_0). Значение v_0^* для смесей ПХА+ПММА составляет около 0,5, а для смесей ПХА+ПС — около 0,6.

Влияние температуры горения. Рассмотрим теперь влияние температуры горения на эффективность действия окиси железа. Температура горения менялась либо за счет введения инертных разбавителей (NH_4Cl и Al_2O_3), либо за счет изменения начальной температуры заряда T_0 .

При введении NH_4Cl и Al_2O_3 скорость горения u_0 существенно снижается (в ~ 2 раза при $\alpha=0,5$ и в 3—5 раз при $\alpha=0,2$).

Таблица 3

α	v	z при давлении, атм		$z_{100 \text{ атм}} / z_{40 \text{ атм}}$
		40	100	
2,1	0,53	1,61	1,73	1,07
1,0	0,52	1,12	1,17	1,04
0,3	0,63	1,05	1,04	0,98
0,2	0,83	1,24	1,17	0,94
0,15	1,00	1,55	1,29	0,83

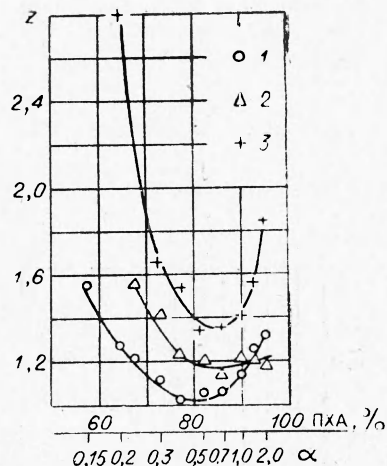


Рис. 3. Зависимость $z(\alpha)$ для смесей ПХА+ПС с инертными разбавителями ($p=20$ атм).
 1 — неразбавленная смесь; 2 — 50% (ПХА+ПС)+50% Al_2O_3 ; 3 — 90% (ПХА+ПС)+10% NH_4Cl .

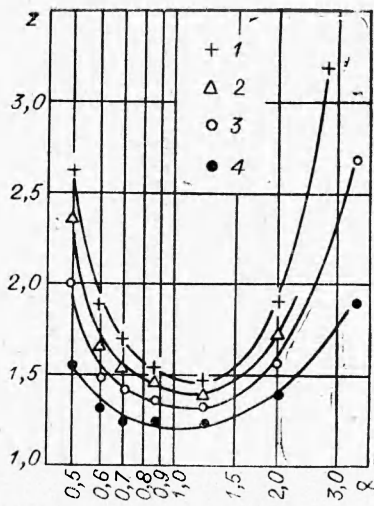


Рис. 4. Зависимость $z(\alpha)$ для смеси ПХА+ПММА ($p=100$ атм) при различных начальных температурах заряда:
 1 — 20°C; 2 — 60°C; 3 — 100°C; 4 — 150°C.

Напротив, действие окиси железа при наличии разбавителя существенно увеличивается (рис. 3): кривая $z(\alpha)$, как целое, поднимается вверх¹. Одновременно z_{min} несколько смещается в сторону стехиометрии.

Таблица 4

p, атм	Разбавитель			
	Al_2O_3		NH_4Cl	
	α_1	α_2	α_1	α_2
10	0,78	0,68	—	—
20	—	—	0,63	0,68
40	0,74	0,68	0,58	0,68
10	0,63	0,58	0,50	0,58

Отметим, что для смесей, разбавленных Al_2O_3 и NH_4Cl , значения α_1 и α_2 также близки друг к другу (табл. 4).

Данные, касающиеся влияния начальной температуры на эффективность действия окиси железа, представлены на рис. 4, где видно, что эффективность действия добавки тем выше, чем ниже начальная температура заряда.

Обсуждение результатов

При рассмотрении закономерностей действия добавок полезны развитые в [2] представления об одновременном протекании в одной и той же зоне гомогенной реакции в газовой фазе и гетерогенной реакции на частицах катализатора. В этом случае скорость горения системы с каталитической добавкой $u \sim \sqrt{\Phi_{гом} + \Phi_{гет}}$, где $\Phi_{гом}$, $\Phi_{гет}$ — скорость выделения тепла в единице объема за счет гомогенной и гетерогенной реакции.

Если взять достаточно мелкие частицы катализатора (скорость частиц равна скорости газа) и если гетерогенная реакция идет в диффузионном режиме, то для величины z в [2] получено²

$$z = \frac{u}{u_0} \sim \sqrt{A + \beta p^{1-2\gamma_0} e^{E/RT_g}} \quad (1)$$

¹ Исключение составляет действие Al_2O_3 при избытке окислителя, когда величина z для разбавленной смеси оказывается ниже, чем для исходной.

² При выводе (1) предполагается, что малая добавка катализатора не влияет на величину T_g .

Выпишем теперь выражения для показателя степени ν и температурного коэффициента β :

$$\nu = \frac{d \ln u}{d \ln p} \sim \frac{1}{2} \frac{d \ln (\Phi_{\text{ГОМ}} + \Phi_{\text{ГЕТ}})}{d \ln p} = \frac{1}{2} \frac{1}{\Phi_{\text{ГОМ}} + \Phi_{\text{ГЕТ}}} \left(\frac{d \ln \Phi_{\text{ГОМ}}}{d \ln p} + \frac{d \ln \Phi_{\text{ГЕТ}}}{d \ln p} \right) = \frac{1}{2} \frac{\Phi_{\text{ГОМ}}}{\Phi_{\text{ГОМ}} + \Phi_{\text{ГЕТ}}} \times \times \frac{d \ln \Phi_{\text{ГОМ}}}{d \ln p} + \frac{1}{2} \frac{\Phi_{\text{ГЕТ}}}{\Phi_{\text{ГОМ}} + \Phi_{\text{ГЕТ}}} \frac{d \ln \Phi_{\text{ГЕТ}}}{d \ln p}. \quad (2)$$

Преобразуем (2) с учетом того, что $z = \sqrt{\frac{\Phi_{\text{ГОМ}} + \Phi_{\text{ГЕТ}}}{\Phi_{\text{ГОМ}}}}$ и $\frac{1}{2} \frac{d \ln \Phi_{\text{ГОМ}}}{d \ln p} = \nu_0$.

Учтем также, что для мелких частиц $\Phi_{\text{ГЕТ}} \sim \frac{\rho_r D}{d^2} \cdot \frac{u}{v} \sim \frac{\rho_r^2 D}{d^2} \sim p \neq f(T_0)$.

Тогда из (2) получим

$$\nu = \frac{\nu_0}{z_0} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{z^2} \right). \quad (3)$$

Аналогичным образом получим выражение для β

$$\beta = \frac{d \ln u}{d T_0} = \frac{\beta_0}{z^2}. \quad (4)$$

Из (1) следует прежде всего, что эффективность действия добавки зависит от температуры T_r в зоне, влияющей на скорость горения. При этом чем выше T_r , тем ниже z , и наоборот. Этот вывод полностью подтверждается экспериментальными данными.

Именно с этим связано уменьшение величины z (т. е. уменьшение эффективности действия добавки) при увеличении начальной температуры и увеличение z при введении в смесь инертных разбавителей.

Совпадение положения минимума величины z и максимума скорости горения связано с тем, что максимальную скорость горения имеет состав с максимальной температурой в зоне, определяющей скорость горения. При отклонении от этого состава за счет увеличения содержания одного из компонентов значение T_r и скорость горения снижаются, а действие добавки усиливается.

Далее, из (1) и (3) следует, что имеется граничное значение $\nu_0^* = 0,5$, такое, что при $\nu_0 < \nu_0^*$ добавление частиц усиливает¹ зависимость $u(p)$ (соответственно $\nu > \nu_0$) и величина z растет с ростом p . Напротив, при $\nu > \nu_0^*$ добавление частиц ослабляет зависимость $u(p)$ (соответственно $\nu < \nu_0$), и z падает с ростом p . Подобная закономерность наблюдается на опыте, однако граничное значение ν_0^* в опытах со смесью ПХА+ПС ($\nu_0^* \approx 0,6$) несколько выше теоретического.

Было проведено также сопоставление с опытными данными зависимости $\nu = f(\nu_0, z)$, которая следует из (3). Для смесей ПХА+ПС (при $p=40 \text{ атм}$) эти результаты приведены в табл. 5.

В данном случае формула (3) правильно описывает направление изменения ν по мере увеличения α , однако значение ν из (3), в общем, ниже, чем $\nu_{\text{опыт}}$.

Аналогичные результаты получены и для смеси ПХА+ПММА, однако отдельные точки (для тех значений α , при которых на кривой $u(p)$ наблюдаются участки с $\nu \leq 0$) выпадают — разница между $\nu_{\text{опыт}}$ и ν из (3) доходит до 0,15—0,20. Это связано с тем, что для данных значений α форма кривой $u(p)$ сильно меняется при небольших изменениях α и p . Соответственно велика погрешность в определении ν_0 .

¹ При $z > 1$, т. е. когда частицы являются катализатором. В случае использования ингибиторов ($z < 1$) направление всех зависимостей меняется на противоположное.

Таблица 5

α	ν_0 опыт	ν (из формулы (3))	$\nu_{\text{опыт}}$
0,15	1,00	0,75	0,80
0,20	0,83	0,70	0,74
0,30	0,63	0,65	0,65
0,50	0,56	0,57	0,61
1,00	0,51	0,50	0,56
2,10	0,54	0,52	0,62

Из (4) следует, что каталитические добавки должны снижать температурный коэффициент (т. е. скорость горения смеси с добавкой слабее зависит от начальной температуры, чем скорость горения смеси без добавки).

Экспериментальные данные по температурному коэффициенту показывают, что такая тенденция действительно существует как в случае смесей ПХА+ПС, так и в случае смесей ПХА+ПММА, но опытные величины β получаются несколько выше тех, которые следуют из (4) (табл. 6, $p=40$ атм):

Таблица 6

α	Температурный градиент, $10^3 \cdot 1/град^2$			α	Температурный градиент, $10^3 \cdot 1/град$		
	β_0	β из форму- лы (4)	$\beta_{опыт}$		β_0	β из форму- лы (4)	$\beta_{опыт}$
	ПХА + ПС			ПХА + ПММА			
0,15	5,85	3,20	4,15	0,50	6,20	2,10	2,30
0,20	4,50	3,10	3,50	0,60	3,70	1,95	1,95
0,30	2,40	2,25	1,95	0,70	2,90	1,60	1,85
0,50	1,55	1,60	1,40	1,00	1,85	1,15	1,40
1,00	2,05	1,85	1,70	1,59	2,20	1,40	1,60
2,10	3,30	1,20	2,50	3,35	8,50	2,10	2,30

Поступила в редакцию
16/VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Friedman, R. G. Nugent. а. о. 6-th Symposium (International) on Combustion. Reinhold Publishing Corporation, N. Y.— London, 1957.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Белаяев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.

УДК 536.463

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСИ МАГНИЯ С ТВЕРДЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В. В. Горбунов, В. Г. Хромов, А. А. Шидловский
(Москва)

Влияние давления на скорость горения порохов и индивидуальных взрывчатых веществ изучалось в ряде работ в широком диапазоне давлений. Значительно меньше сведений имеется о влиянии давления на скорость горения пиротехнических составов [1—3].

Если характеризовать эту зависимость уравнением $u=A+B^{\nu}p$, то для большинства пиротехнических составов показатель степени ν значительно меньше единицы [1], а некоторые термитные смеси, как например Cu_2O_3+2Al , горят с постоянной скоростью (2,4 м/сек) в интервале давлений от 1 до 100 атм [2].

Исследовалось горение стехиометрических смесей магния с окислителями — твердыми кислородсодержащими органическими веществами формулы $C_xH_yO_z$, которые, по существу, являются одним из видов двойных пиротехнических смесей. В работе [4] показано, что такие смеси в зависимости от свойств применяемого органического окислителя имеют при $p=1$ атм критический диаметр горения от 6 до 21 мм и скорость горения 0,03—0,2 г/см²·сек.