

Рис. 3

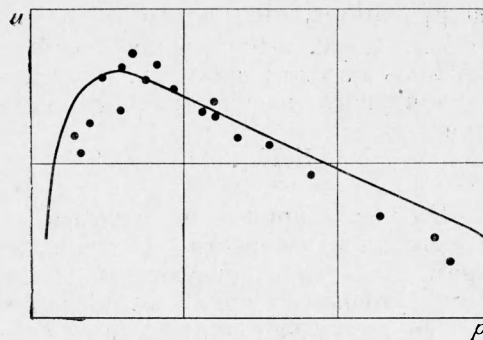


Рис. 4

на верхнем [1]. По-видимому, кинетическая схема, заложенная в расчет, недостаточно полна.

Качественно зависимость $u(p)$ достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Если обозначить скорость на пределе через u^* , то получим

$$u = u^* \frac{\lambda(\beta)}{\lambda(\beta^*)} \sqrt{\frac{\beta^*}{\beta}}, \quad (17)$$

причем зависимость параметра β от давления, согласно (3), имеет вид:

$$\beta = \frac{\beta^*}{1 + p_2/p_1} \left(\frac{p_2}{p} + \frac{p}{p_1} \right), \quad (18)$$

где p_1 и p_2 — значения давлений, соответствующих нижнему и верхнему пределам. На рис. 4 изображены теоретическая зависимость $u(p)$, построенная по формулам (17)—(18), и экспериментальные точки для холодного пламени в смеси с составом 0,03% $\text{CS}_2 + 10\% \text{O}_2 + 90\% \text{N}_2$ при температуре 97°С. При построении кривой было принято $u^* = 1$ см/с, $p_1 = 10$ мм рт. ст., $p_2 = 300$ мм рт. ст.

Авторы благодарны академику Н. Н. Семенову за постановку задачи и плодотворное обсуждение и академику В. Н. Кондратьеву за дискуссию и ряд советов.

Поступила в редакцию
26/VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1939, XIII, 12, 1695.
2. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
3. С. Franze, W. Jost, K. I. Leseman. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 1955, 3, 1.
4. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 1938, XIX, 9, 693.

УДК 541.124+662.58

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ И ИХ БОРИДОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил
(Москва)

Известно, что многие металлы, добавленные к составам в небольших количествах, увеличивают скорость горения последних [1—5]. Для выяснения действия молибдена, циркония, титана, вольфрама, же-

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства металлов и их боридов [6]

Металлы и борид металла	Дисперсность, μ	Удельный вес, г/см ³	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Температура самовоспламенения, °C
Fe	1	7,9	1539	2740	250
Zr	3	6,5	1900	5050	230
B	6	2,3	2075	2550	460
W	19	19,3	3410	5930	450
Ti	6	4,5	1725	3260	510
Mo	4	10,3	2625	4800	380
FeB	2	6,71	1540	—	490
ZrB ₂	5	6,04	3040	—	650
W ₂ B ₅	2,5	13,1	2300	—	470
TiB ₂	1,4	11,7	2950	—	480
Mo ₂ B ₅	4	7,48	2100	—	355

леза, бора и боридов этих металлов (табл. 1) на скорость горения смесевых составов были приготовлены следующие стехиометрические составы: окислитель — перхлорат аммония, горючее — метаниловая кислота и полиметилметакрилат. Перхлорат аммония имел дисперсность $< 100\mu$, полиметилметакрилат — 3μ , метаниловая кислота $< 50\mu$.

Сжигание составов проводилось в бомбе (в атмосфере азота) и под колоколом вакуумной установки. Скорость горения определялась фоторегистром.

Для изучения влияния добавок металлов и их боридов на процесс горения смесевых составов в вакууме ($p \approx 10^{-2}$ мм рт. ст.) был взят состав ПХА + метаниловая кислота. Исследовано действие металлов и их боридов на температуру самовоспламенения ПХА и составов на основе ПХА и горючих (декстрина, метола, нафтионовой кислоты). Результаты опытов сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Температура самовоспламенения возгонки и разложения в вакууме ПХА с 2%-ной добавкой металлов и боридов

Добавка	Fe	Zr	B	Mo	Ti	W	FeB	ZrB	W ₂ B ₅	TiB ₂	Mo ₂ B ₅
T, °C	356*	356*	356*	390**	390**	358*	390*	390*	390*	390*	390*

* Возгонка, разложение.

** Вылетают искры; возгонка, разложение, частичное воспламенение.

Таблица 3

Температура самовоспламенения составов в вакууме, °C

Состав	Без добавки металла	С добавкой 2% металлов и боридов										
		Mo	Zr	W	B	Fe	Ti	Mo ₂ B ₅	ZrB ₂	W ₂ B ₅	FeB	TiB ₂
ПХА + метаниловая кислота	330	290	290	290	360	290	330	320	360	340	320	330
ПХА + декстрин	360	290	250	300	280	230	330	320	320	320	230	340
ПХА + метол	360	240	270	330	360	300	340	300	340	330	360	350
ПХА + нафтионовая кислота	450	380	420	310	410	450	450	380	450	450	390	360

Из табл. 2 видно, что добавки двух процентов молибдена и титана приводят к частичному воспламенению ПХА, тогда как чистый ПХА в вакууме не воспламеняется (в воздухе ПХА воспламеняется при 380—420° С). Добавки других металлов и их боридов повышают температуры возгонки и разложения ПХА (~300° С).

Из результатов, приведенных в табл. 3, видно, что все добавки металлов и боридов металлов снижают температуру самовоспламенения состава ПХА+декстрин. Температура самовоспламенения составов ПХА+нафтионовая кислота и ПХА+метол либо не изменяется под действием добавок и их боридов, либо понижается. Температура самовоспламенения состава ПХА+метаниловая кислота под действием таких добавок, как В, ZrB₂, W₂B₅, даже несколько увеличивается, остальные добавки снижают температуру самовоспламенения состава.

Таблица 4

Скорость горения составов в вакууме, см/с

Состав	Без добавки	С добавкой металлов или боридов										
		Mo	Zr	Fe	W	Ti	B	Mo ₂ B ₅	ZrB ₂	FeB	W ₂ B ₅	TiB ₂
ПХА+метаниловая кислота	0,0124	0,0965*	0,0250	0,0193	0,0183	0,0175	0,0138	0,0390*	0,0216	0,0290	0,0240	0,0360
ПХА+декстрин**	0,0200	—	—	—	—	—	—	0,0210	0,0160	0,0265	0,0210	0,0166

* Горит без подогрева.
** Горение неустойчивое.

Была измерена скорость горения составов ПХА+метаниловая кислота и ПХА+декстрин с добавками двух процентов железа, циркония, бора, молибдена, титана, вольфрама и их боридов в вакууме ($p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст., предварительный подогрев ~200° С). Результаты опытов приведены в табл. 4.

С добавками металлов Mo, Zr, Fe, W, Ti, B состав ПХА+декстрин горит менее устойчиво, чем с боридами этих металлов. Как видно из табл. 4, наиболее эффективными для состава ПХА+метаниловая кислота при горении в вакууме являются добавки молибдена и борид молибдена. Первая увеличивает скорость горения состава почти в 8 раз, вторая более чем в 3 раза.

Добавки боридов металлов увеличивают скорость горения состава ПХА+метаниловая кислота в вакууме от 1,8 до 3 раз.

На рис. 1 и 2 приведены результаты измерения скорости горения состава ПХА+метаниловая кислота с добавками металлов в интервале давлений 10—100 кг/см². Из графиков видно, что добавки молибдена, титана, вольфрама увеличивают скорость горения состава ПХА+метаниловая кислота в области повышенных давлений, начиная с 40 кг/см². Так, при давлении 100 кг/см² скорость горения состава с добавкой молибдена почти в

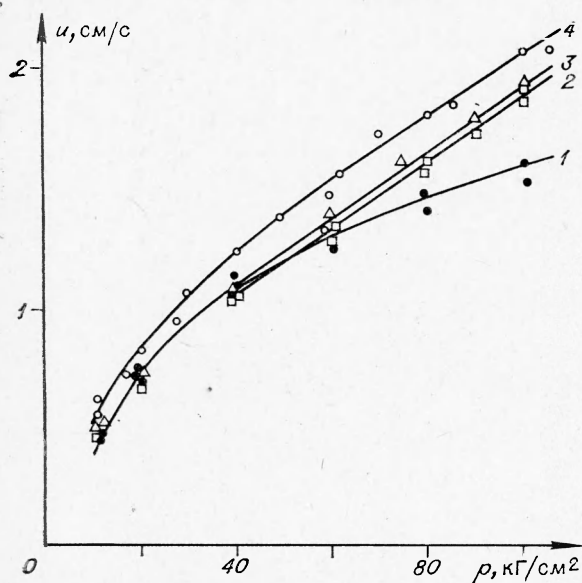
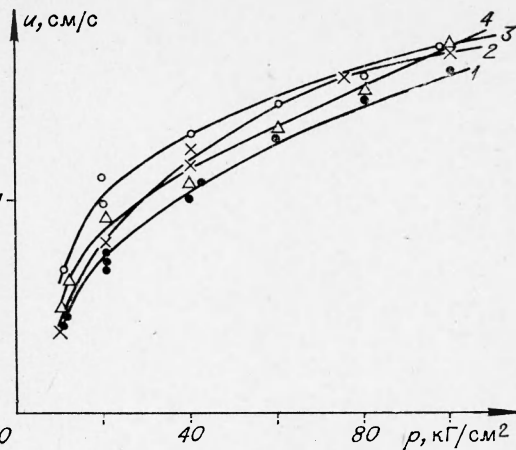


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления состава ПХА+метаниловая кислота без добавки (1) и с добавкой 2% вольфрама (2), титана (3) и молибдена (4).

1,3 раза больше скорости горения состава без добавки. В области малых давлений (10—40 кг/см²) действие добавок проявляется очень слабо. В этом диапазоне давлений добавка железа является наиболее эффективной. Так, при давлении 20 кг/см² скорость горения состава с добавкой в 1,4 раза больше скорости горения состава без добавки. В области повышенных давлений (60—100 кг/см²) добавки железа, циркония, бора действуют значительно слабее.



На рис. 3 приведены результаты определения скорости горения состава ПХА+полиметилметакрилат с добавками металлов. Из графика видно, что все металлы увеличивают скорость горения состава. Добавка 2% молибдена не только увеличивает скорость горения состава в области давлений 10 кг/см²—60 кг/см², но и меняет характер ее зависимости состава от давления: скорость горения состава с добавкой 2% Мо не зависит от давления в интервале давления 10—100 кг/см². Железо увеличивает скорость горения состава в ~1,8 раза при давлении 20 кг/см² и в 2 раза при $p=100$ кг/см². По своей эффективности к ней близки добавки циркония и бора. Действие титана, вольфрама и молибдена (при $p>20$ кг/см²) проявляется слабее. При сравнении влияния добавок металлов на скорость горения составов ПХА+ПММ и ПХА+метаниловая кислота под давлением, можно сделать заключение, что наиболее эффективной в этом случае является добавка железа. Это, по-видимому, связано с тем, что железо является катализатором процессов горения.

Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления состава ПХА+метаниловая кислота без добавки (1) и с добавкой 2% бора (2), железа (3) и циркония (4).

Как показали эксперименты, действие добавок Мо, Zr, Ti, W на скорость горения смесевых составов более эффективно в вакууме. Это, по-видимому, связано с сильным загрязнением на воздухе этих металлов адсорбированными газами (O₂, N₂ и др.).

Цирконий, титан, вольфрам и их окислы проявляют каталитические свойства в процессах гидрирования, гидрогенизации, гидрорефор-

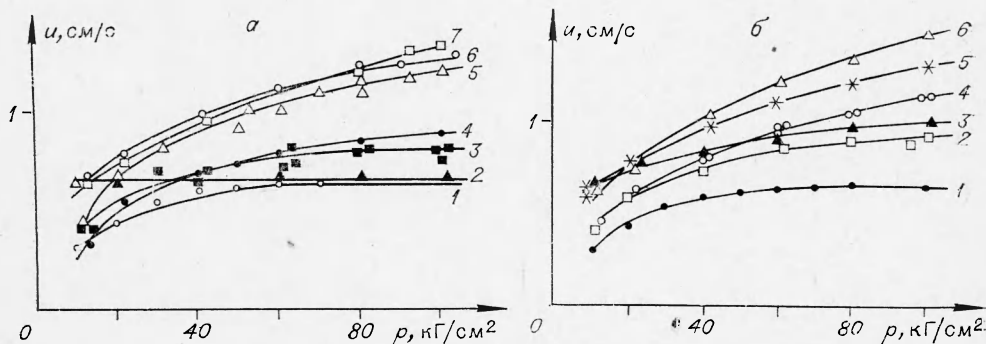
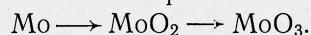


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления состава ПХА+ПММ.

а) 1 — без добавки металла; с добавкой 2%: 2 — молибдена, 3 — вольфрама, 4 — титана, 5 — бора, 6 — железа, 7 — циркония. б) 1 — без добавки борида металла; с добавкой 2%: 2 — борида молибдена, 3 — борида вольфрама, 4 — борида титана, 5 — борида циркония, 6 — борида железа.

минга, дегидрогенизации, дегидрогирования, реакциях полимеризации, а также, как показали исследования, и в процессах горения. Причем эти металлы в одних процессах могут быть собственно катализаторами, в других — активаторами или носителями. Добавки боридов металлов (рис. 3, б) увеличивают скорость горения состава ПХА+ПММ во всем исследованном нами диапазоне давлений 10—120 кг/см². Наибольшее увеличение скорости горения состава ПХА+ПММ наблюдается при действии добавки бориды железа, который при давлении 20 кг/см² увеличивает скорость горения состава в 1,7 раза, а при 100 кг/см² в 2,2 раза.

Из изученных металлов молибден обладает наиболее интересными свойствами [7, 8]. Окисляемость молибдена зависит от продолжительности процесса, температуры и давления кислорода. При температуре ниже 500°С окисление протекает по параболическому закону, что указывает на частичное образование защитной пленки. Окисление молибдена протекает двухстадийно с образованием промежуточного слоя двуокиси молибдена и наружного слоя трехокиси молибдена



Образующаяся в процессе окисления трехокись молибдена является очень хорошим катализатором процессов горения. При нагревании выше 500°С она начинает улетучиваться. При 770°С скорость испарения MoO₃ равна скорости ее образования, с дальнейшим нагревом скорость улетучивания быстро возрастает. Конечная скорость окисления молибдена является линейной функцией времени (это свидетельствует об отсутствии образования защитной пленки), причем скорость реакции определяется скоростью окисления двуокиси молибдена до трехокиси.

При температурах ниже точки плавления трехокиси молибдена (795°С) механизм окисления состоит в диффузии кислорода внутрь металла через окалину, в результате чего окисление протекает на поверхности раздела окисел — металл. Это явление несколько необычно, так как в большинстве случаев окисление металлов и сплавов происходит благодаря диффузии ионов металла наружу через слой окарины, окисление протекает между окислом и атмосферой.

Присутствие расплавленной трехокиси молибдена при температурах выше 815°С катастрофически ускоряет окисление, которое быстро протекает в результате растекания жидкой окиси по поверхности. Кислород диффундирует через жидкую фазу с большой скоростью. Скорость окисления молибдена при 980°С может быть меньше, чем при 815°С, так как при более высокой температуре скорость испарения трехокиси возрастает настолько, что жидкая окись теряет контакт с металлом.

Приведенные выше свойства молибдена помогают объяснить эффективное действие молибдена как добавки к смесевым составам при горении их в вакууме, а также своеобразное действие на характер зависимости скорости горения от давления для состава полиметилметакрилата с перхлоратом аммония в области давлений 10—100 кг/см². При введении добавок в состав смесевое топлива первоначально их действие осуществляется в конденсированной фазе, где происходит интенсификация процессов взаимодействия продуктов разложения, что и предопределяет увеличение скорости тепловыделения в к-фазе. Последовательное воздействие добавок на конденсированную и газовую фазы приводит к существенному изменению закономерностей горения смесевых систем. Добавки молибдена, титана и их боридов наиболее целесообразно применять для увеличения скорости горения смесевых составов в вакууме.

*Поступила в редакцию
9/Х 1972*

