

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

В. А. Струнин, Ю. М. Михайлов, А. П. Дьяков, В. Н. Леонова,
Г. Б. Манелис

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Vstrunin@icp.ac.ru

Изучено горение композитов на основе гранулированного нитрата целлюлозы, содержащих в качестве наполнителей оксид алюминия, карбид кремния, углерод, нитрид бора, хлорид натрия, оксид цинка и вольфрам. Измерены скорости горения при атмосферном давлении, температуры во фронте горения, потери массы после сжигания. Получена зависимость скорости горения от размера частиц карбида кремния. С использованием моделей горения вещества в конденсированной фазе и слоевого горения рассчитаны характеристики горения, удовлетворительно соответствующие экспериментальным данным. Объяснены также некоторые особенности горения с отдельными наполнителями.

Ключевые слова: синтез композиционных материалов в волне горения.

ВВЕДЕНИЕ

Аппарат теории горения взрывчатых веществ, порохов, твердых ракетных топлив успешно используется для описания волнового распространения различных процессов, например, полимеризации, термического разложения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и т. д. С другой стороны, и сами компоненты энергетических систем могут использоваться для получения материалов различного функционального назначения. Например, в [1–3] исследовано низкотемпературное горение нитрата целлюлозы в системах, содержащих инертный (неорганический) наполнитель и отвержденное или неотвержденное связующее. В результате разложения энерговыделяющего компонента формируется пористая компактная структура материала и происходит в волновом режиме полимеризация связующего. Инертный наполнитель обеспечивает снижение температуры и предотвращение термодеструкции связующего. Несмотря на то, что в рамках гипотезы о стадийности химических процессов горения [4] была предпринята попытка теоретического описания горения систем, содержащих 10 ÷ 20 % нитрата целлюлозы и значительное количество инертного наполнителя, оценки скорости горения ранее не выполнялись. В настоящей работе изучены системы

на основе полиизоцианурата гексаметилендиизоцианата (ПИ), нитрата целлюлозы (НЦ) и различных инертных наполнителей (ИН), выполнены экспериментальные и теоретические оценки скорости и температуры горения, обоснован возможный механизм их горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве наполнителей применялись Al_2O_3 , SiC, C, BN, NaCl, ZnO и W с размером частиц 5 ÷ 10 мкм. Размер гранул НЦ, содержащего 12,6 % азота, составлял ≈ 35 мкм. Массовое содержание композита 20 % НЦ, 16 % ПИ, 64 % ИН. Образцы готовили прессованием и отверждением олигоизоцианурата гексаметилендиизоцианата. Они представляли собой цилиндры диаметром 11 мм и высотой 10 ÷ 20 мм. Образцы сжигали в воздухе при атмосферном давлении. Скорость горения определяли секундомером по времени сгорания образца. Для измерения температуры во фронте горения использовали медь-константановые термопары диаметром 30 мкм. Ошибка в измерении скорости и температуры горения составляла 3 ÷ 5 %.

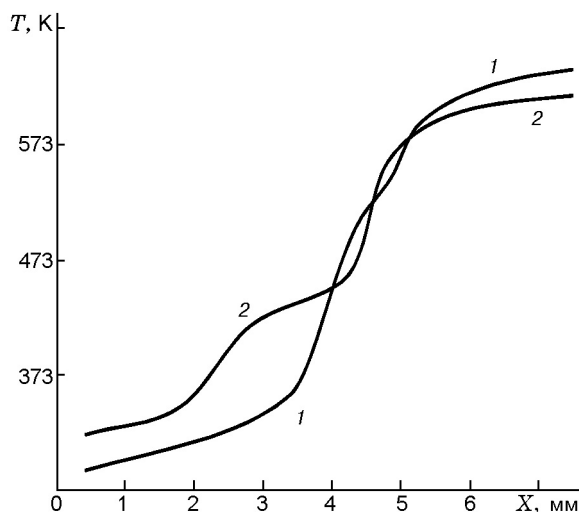
На рисунке в качестве примера приведены профили температур, зафиксированные при горении систем с SiC. Видно, что фронт горения существенно расширяется по сравнению с чистым НЦ и достигает нескольких миллиметров. Обращает на себя внимание необычный характер профилей температур: на них имеются ступеньки или наклонные площадки. При этом их

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-33366).

Таблица 1

Характеристики горения композитов с различными инертными наполнителями

Инертный наполнитель	T_{\max} , К	m , %	u_{exp} , см/с	u_{calc} , см/с	u_{calc}/u_{exp}	λ/ρ , 10^3 (кал·с ²)/(с·г·град)	$T_1 - T_2$, К (расчет)
Al ₂ O ₃	600	20,4	0,031	0,035	1,1	1,2	31
BN	590	20,5	0,088	0,058	0,7	3,4	34
C	590	21,5	0,160	0,068	0,4	4,7	11
NaCl	640	24,4	0,040	0,078	2,0	6,5	6
SiC	640	24,8	0,050	0,130	2,6	17	4
ZnO	720	25,4	0,090	0,160	1,8	21	6
W	820	29,5	0,043	0,270	6,3	74	1



Распределение температур в волне горения составов с карбидом кремния:

1 — 20 % НЦ, 64 % SiC, 16 % ПИ, 2 — 14 % НЦ, 70 % SiC, 16 % ПИ

положение на профилях температур зависит, в основном, от природы и концентрации наполнителя. Это совпадает с ранее полученными результатами для аналогичных систем [2–5].

В табл. 1 представлены измеренные максимальные температуры во фронте (T_{\max}), потери массы образца после сгорания (m), расчетная (u_{calc}) и экспериментальная (u_{exp}) скорости горения. Диапазон измеренных скоростей горения, как следует из представленных данных, составляет $0,03 \div 0,16$ см/с, потеря массы соответствует приблизительно содержанию НЦ (20 %) для композитов с Al₂O₃, BN, C, больше на ≈ 5 % для NaCl, SiC, ZnO, а в случае композитов с W превышение составляет ≈ 10 %. Температура горения почти одина-

кова ($590 \div 600$ К) для первых трех составов в табл. 1, у которых наблюдается наименьшая потеря массы, для составов с NaCl и SiC она возрастает до ≈ 640 К, для состава с ZnO — до 720 К (при одновременном увеличении потери массы до ≈ 25 %) и, наконец, достигает 820 К для состава с W (при этом $m \approx 30$ %). Следовательно, можно сделать вывод, что увеличение потери массы происходит одновременно с ростом максимальной температуры.

Для композита, содержащего SiC, получена зависимость скорости горения от размера частиц наполнителя d (табл. 2). Зависимость имеет необычный вид: она проходит через максимум, причем такой же закономерности следует и температура горения.

В работе исследовалась также кинетика тепловыделения НЦ и смесей при их разложении в запаянных ампулах, исследование проводилось на дифференциальном автоматическом калориметре при температурах $413 \div 443$ К и отношениях массы навески к объему ампулы $n/V = 0,01 \div 0,02$ г/см³. Распад НЦ описывается автокаталитическим законом. Добавление SiC к НЦ практически не влияет на вид зависимости.

Таблица 2
Характеристики горения композита
на основе карбида кремния

d , мкм	u , см/с	T_{\max} , К
≈ 10	0,050	640
$30 \div 40$	0,067	660
100	0,044	660
200	0,035	620

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ

Для описания процесса горения компози- тов и приблизительной оценки характеристик горения примем в первом приближении следу- ющую элементарную модель горения. В связи с тем, что в образцах содержится небольшое ко- личество НЦ, при термическом распаде кото- рого в зоне горения тепло отводится к инерт- ным компонентам, а само горение происходит при давлении 1 атм, когда газофазные реак- ции идут с низкими скоростями, горение опре- деляется только разложением НЦ в конденса- рованной фазе. Тогда можно воспользоваться формулой Я. Б. Зельдовича [6], записанной для реакции нулевого порядка (вид кинетического закона незначительно влияет на скорость горе- ния по сравнению с законом Аррениуса):

$$u^2 = \frac{2\lambda(\nu Q)RT_k^2 k_0 \exp(-E/RT_k)}{c^2 \rho E (T_k - T_0)^2}, \quad (1)$$

где k_0 — предэкспонент, E — энергия актива- ции разложения, T_0 — начальная температура горения, T_k — конечная температура конденса- рованной фазы НЦ, Q — теплота реакции, c — средняя удельная теплоемкость, λ — средний коэффициент теплопроводности, ρ — средняя плотность, ν — массовая доля НЦ в композите, u — скорость горения.

Согласно [7, 8] обобщенные параметры разложения НЦ на начальной стадии следу- ющие: $k_0 = 8,51 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E = 38000 \text{ кал/моль}$. Температура горения чистого НЦ при давле- нии 1 атм $T_f = 1700 \text{ К}$ [9]. Используем это зна- чение T_f для оценки теплоты горения НЦ:

$$Q = c(T_f - T_0). \quad (2)$$

Тогда тепловой эффект и температура в кон- денсированной фазе состава с 20 % НЦ с учетом затрат тепла на нагрев инертных композитов составят соответственно

$$Q_k = \nu Q \quad (3)$$

и

$$T_k = T_0 + \nu Q/c = 293 + 0,2(1700 - 293) = 580 \text{ К}, \quad (4)$$

что близко к экспериментально измеренным температурам горения составов с потерей мас- сы после сжигания, соответствующей доле НЦ

(см. табл. 1). Различие скоростей горения раз- ных составов обусловлено в основном, средни- ми значениями теплопроводности и плотности образцов, а также возможными дополнитель- ными физико-химическими процессами при го- рении.

В действительности следует ожидать, что во фронте горения температуры энерговыделя- ющего компонента (НЦ) и инертных составля- ющих (ПИ и ИН) должны различаться вследст- вие конечных скоростей теплообмена между ними. Эту разницу оценивали на основе мо- дели горения «сэндвич» [10], в которой компо- ненты смеси системы представлены в виде продольных слоев. Формула для расчета мак- симальной разницы температур T_1 (слой НЦ) и T_2 (слой ПИ и НП) имеет вид

$$T_1 - T_2 = \frac{2Q/c}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda^2}{x(1-x)c^2(L/2)^2 \rho^2 u^2}}}, \quad (5)$$

где x — линейная доля НЦ в «сэндвиче», L — размер «сэндвича». При проведении расчета значения плотности и теплопроводности компо- нентов брали из [11, 12]. Полученные резуль- таты представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, значения расчет- ных и экспериментальных скоростей горения находятся в разумном соответствии: коэффи- циент расхождения $z = u_{calc}/u_{exp}$ лежит в пре- делах $0,4 \div 2,6$, за исключением композита с вольфрамом, где этот коэффициент существен- но выше. Составы в таблице расположены по возрастанию расчетной скорости горения (при $T_k = \text{const}$), симбатно следующей за увели- чением отношения λ/ρ (см. формулу (1)). Та- кой же последовательности подчиняются экс- периментальные скорости горения составов с Al_2O_3 , NaCl , SiC и ZnO , а композиты с C , BN и W выпадают из этого ряда. По-видимому, на скорость горения оказывают определенное влияние небольшие различия в температурах горения различных составов, на что указыва- ют экспериментальные значения T_{max} , а также возможность протекания процессов, связанных с уносом вещества (диспергирование, возгонка) или с химическим взаимодействием между компо- нентами (окисление, катализ). Как следует из табл. 1, чем выше температура в зоне горе- ния, тем больше потери массы образца.

Результаты оценки теплообмена между компонентами показывают, что максимальное различие температур компонентов снижается по мере увеличения среднего значения теплопроводности состава: от ≈ 30 К для Al_2O_3 и BN до нескольких градусов для NaCl , SiC , ZnO и W (см. табл. 1). Появление характерных площадок на профилях температур (см. рисунок), по-видимому, обусловлено стадийностью химических процессов разложения НЦ, а также возможным влиянием теплообмена между компонентами.

Зависимость скорости и максимальной температуры горения от размера частиц SiC , проходящих через максимум (см. табл. 2), можно объяснить, если предположить, что в процессе горения продукты распада НЦ, в частности оксиды азота, могут гетерогенно реагировать на частицах карбида кремния, способного проявлять каталитические свойства, так же как сажа и другие углеродистые соединения, что отмечалось при исследовании горения пироксилиновых и нитроглицериновых порохов. В работе [10] была предсказана возможность существования максимума для зависимости скорости горения от характерного размера «сэндвича» при гетерогенном превращении одного из компонентов. Экспериментально наблюдаемое в настоящей работе появление максимума на зависимости скорости горения от размера частиц наполнителя находит качественное объяснение в рамках гетерогенной модели слоевого горения. Температуры и концентрации газообразных продуктов на поверхности горения при малом размере одинаковы (квазигомогенный состав), с увеличением размера температура одного из компонентов начинает превышать температуру другого, в то же время концентрация реагирующего газа остается достаточно большой (здесь достигается оптимум по скорости реакции), и, наконец, при дальнейшем увеличении характерного размера температура уменьшается, что обусловлено снижением скорости диффузионного подвода газа к реакционной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горение изученных композитов следует обычному механизму сгорания порохов, содержащих нитрат целлюлозы, при относительно невысоких давлениях, когда основной вклад в

тепловой баланс на поверхности горения вносит экзотермическое разложение НЦ. Особенности горения связаны с охлаждающим действием инертных компонентов, затрудненным выходом газообразных продуктов горения из-за наличия наполнителя, возможным каталитическим действием отдельных наполнителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Ю. М., Плишкин Н. А., Григорьева В. А., Батурич С. М. К вопросу о распространении волн физико-химических превращений в полимерных композициях, содержащих инертный и энерговыделяющий компонент // Высокомолек. соед. Сер. А. 1996. Т. 38, № 11. С. 1820–1830.
2. Зуев Б. М., Михайлов Ю. М., Рыбанин С. С. и др. Особенности структуры волны превращения нитратов целлюлозы в полимерных композициях с инертным наполнителем // Тез. докл. XI Симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка, 1996. Т. 1, ч. I. С. 217.
3. Михайлов Ю. М., Воюева Б. В., Леонова В. Н. и др. Полимеризация связующих неотвержденных композитов в волне низкотемпературного горения энерговыделяющего компонента // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2001. Т. 43, № 5. С. 901–909.
4. Михайлов Ю. М., Воюева Б. В., Леонова В. Н., Клевков В. И. Теплообмен в процессе прохождения самораспространяющейся волны горения энергетического компонента в гетерогенных полимерных системах // Труды IV Междунар. форума по теплообмену. Минск, 2000. Т. 4. С. 314–321.
5. Михайлов Ю. М., Леонова В. Н., Григорьева В. А., Батурич С. М. Низкотемпературные волновые режимы превращений в полимерных материалах — основа новых технологий получения пористых материалов // Наука — производству. Черногоровка, 2001. № 8. С. 34–35.
6. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11/12. С. 498–524.
7. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных: Тез. докл. Черногоровка: ИХФЧ, 1991. С. 184.
8. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. М.: Наука, 1996.
9. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпов Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.

10. Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б. Закономерности гетерогенного горения слоевой системы // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 5. С. 25–32.
11. Справочник химика. М.; Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1951.
12. Handbook of Chemistry and Physics. 68 ed. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1987–1988.

*Поступила в редакцию 19/VI 2002 г.,
в окончательном варианте — 1/XI 2002 г.*
