

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков

(Москва)

В работе [1] рассмотрено влияние добавок частиц металлов на скорость горения смесей легкогазифицирующихся горючих и окислителей. Показано, что действие добавки металла определяется прежде всего размером его частиц d_m . Достаточно крупные частицы металла лишь снижают¹ скорость горения, причем их действие слабо зависит от природы металла и окислителя, от соотношения α между горючим и окислителем, от дисперсности окислителя и от давления. Напротив, достаточно тонкодисперсные порошки металла могут значительно повышать скорость горения. В данной работе действие добавок мелкодисперсных металлов рассматривается более детально.

Опыты проведены с модельными смесями перхлората аммония (ПХА) с битумом и полиметилметакрилатом (ПММА), а также перхлората калия (ПХК) с битумом. Использовались алюминиевые пудры с эффективным размером² частиц $\sim 2,7$, $\sim 3,0$ и ~ 12 мк, а также алюминиевые порошки с эффективным размером частиц $\sim 0,09$, $\sim 0,2$, ~ 5 , ~ 8 и ~ 15 мк³. Кроме того, была проведена небольшая серия опытов с порошками магния $\bar{d}_m \approx 10$ мк, бора $\bar{d}_m \approx 1$ мк⁴, цинка $\bar{d}_m \approx 6$ мк⁴, титана $\bar{d}_m \approx 16$ мк⁴ и вольфрама $\bar{d}_m \approx 2,5$ мк⁴. Форма частиц в алюминиевых пудрах была чешуйчатой; в порошках в той или иной мере приближалась к сферической. Спектр размеров частиц почти во всех случаях был очень широким (особенно для алюминиевых пудр); исклю-

Таблица 1

$d_m, \text{ мк}$	z				
	1 атм	6 атм	11 атм	51 атм	101 атм
~ 12	1,08	1,14	1,03	1,10	1,14
~ 3	1,23	1,26	1,33	1,21	1,38
$\sim 0,09$	1,94	1,58	1,55	1,69	1,63

чение составляли лишь порошки Al и Mg, полученные в лаборатории М. Я. Гена. Методика приготовления смеси была такой же, как в работах [2, 3]. Порошки металлов водились при постоянном соотношении между окислителем и органическим горючим. Опыты проводились с зарядами диаметром 6—8 мм и высотой 8—10 мм в бомбе постоянного давления в азоте. Скорость горения измерялась с помощью фоторегистра и пьезодатчика давления.

Влияние добавки металла прослеживалось с помощью параметра $z = u/u_0$, где u , u_0 — соответственно скорости горения смеси с добавкой металла и без добавки.

¹ При добавке $\sim 15\%$ порошкообразного Al или W скорость горения обычно снижалась на 5—15%.

² Размер вычислен по величине удельной поверхности, измеренной с помощью прибора ПСХ-2.

³ Порошки с размером частиц $\sim 0,09$ и $\sim 0,2$ мк получены в лаборатории М. Я. Гена (ИХФ АН СССР); их размер определен с помощью электронного микроскопа; для остальных порошков измерена удельная поверхность с помощью ПСХ-2.

⁴ Размер вычислялся по величине удельной поверхности.

Влияние размера частиц металла. По мере уменьшения размера частиц металла его влияние на скорость горения усиливается, что можно проследить на примере смеси ПХА (~ 10 мк) — битум при $\alpha=0,75$ с добавкой 13,1% (по отношению к тройной смеси) алюминия (табл. 1).

Аналогичные результаты получены для желатинизированной смеси ПХА (~ 6 мк) + ПММА при $\alpha=0,88$ с добавкой 10% порошкообразного алюминия (табл. 2).

Влияние количества добавки. Влияние количества добавки было изучено для стехиометрических смесей ПХА — битум и ПХК — битум с добавкой алюминия ($\sim 0,09$ и $0,2$ мк). При увеличении количества добавки в пределах до $\sim 30\%$ действие ее усиливалось, как это видно из табл. 3, приведенной для смеси ПХА + битум с добавкой Al ($\sim 0,09$ мк).

Таблица 2

$d_m, \text{ мк}$	z				
	6 атм	11 атм	41 атм	61 атм	101 атм
~ 15	1,04	1,08	1,03	1,01	1,13
~ 8	1,04	1,01	1,16	1,18	1,41
$\sim 2,7$	1,15	1,18	1,21	1,27	1,53

Для смеси ПХК (~ 10 мк) + битум при добавке 6,5; 13,1 и 31,1% Al ($\sim 0,2$ мк) было получено при 11 атм $z=2,02, 2,31$ и $2,74$ соответственно, а при 101 атм $z=1,34, 1,69$ и $2,4$ соответственно.

Абсолютная величина скорости горения составов с мелкодисперсным окислителем и большим процентом мелкодисперсного алюминия весьма высока, как это можно видеть из табл. 4 для смесей, содержащих 31,1% Al ($\sim 0,09$ мк).

Таблица 3

Размер частиц ПХА, мк	Добавка алюминия, %	z				
		1 атм	6 атм	11 атм	51 атм	101 атм
10	6,5	1,15	1,07	1,07	1,04	—
	13,1	1,72	1,63	1,55	1,65	—
	31,1	3,46	3,46	3,80	—	2,87
180	13,1	1,85	1,73	1,76	1,62	1,51
	31,1	3,41	3,02	2,78	2,70	2,37

Следует отметить, что зависимость z от α и размера частиц окислителя ($d_{ок}$) для смесей на основе битума является сравнительно слабой. При высоких давлениях z падает при увеличении $d_{ок}$.

Влияние природы металла. Результаты опытов по влиянию природы металла на величину z являются ориентировочными, так как для

Таблица 4

Смесь	$u, \text{ мм/сек}$				
	1 атм	6 атм	11 атм	51 атм	101 атм
ПХА + битум; $\alpha=1$	5,40	19,5	32,3	56,0	86,1
ПХА + битум; $\alpha=0,75$	5,75	15,5	25,8	60,8	—
ПХК + битум; $\alpha=1$	—	—	18,4	43,4	79,0

каждого металла (кроме Al) было испытано лишь по одной фракции, причем средний размер частиц изменялся при переходе от одного металла к другому. Опыты со стехиометрической смесью окислителя (~ 10 мк) с битумом, куда вводилось 13,1% металла, показали, что значительное увеличение скорости горения можно получить с помощью добавок мелкодисперсного Al, В, Mg (табл. 5).

Однако размер частиц магния и в меньшей степени бора был слишком велик, так что возможности этих металлов в смысле увеличения скорости горения выяснены недостаточно.

Добавки титана лишь незначительно (на 5—15%) увеличивали скорость горения, однако размер частиц (~ 16 мк) был слишком велик.

Добавки W и Zn неэффективны для увеличения скорости горения: для W ($\sim 2,5$ мк) получено $z \approx 1,1$, для Zn (~ 6 мк) получено $z \approx 0,9 \div 1,1$.

Таблица 5

Окислитель	Металл	$d_m, \text{ мк}$	z				
			1 атм	6 атм	11 атм	51 атм	101 атм
ПХА	Al	$\sim 0,09$	1,72	1,63	1,55	1,65	—
		~ 12	1,31	—	1,29	1,14	1,14
	B*	~ 1	1,32	1,24	1,20	1,27	1,19
	Mg	~ 10	1,97	1,72	1,58	1,30	1,20
ПХК	Al	$\sim 0,2$	6,45	2,72	2,31	1,65	1,69
		~ 12	1,44	1,30	1,20	1,06	1,04
	B	~ 1	4,22	1,95	1,84	1,20	0,95
	Mg	~ 10	3,10	1,84	1,72	1,13	0,90

* Бор является неметаллом, но для краткости это не оговаривается.

Влияние добавки металла на зависимость $u(p)$. Проведенные опыты показали, что для одних смесей добавка металла сильнее действует при низких давлениях и слабее при высоких, а для других — наоборот. Удалось установить следующую закономерность.

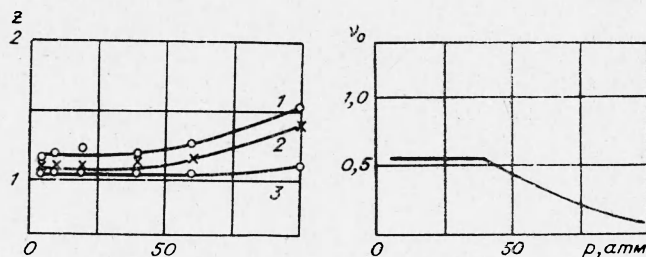
1. Если для исходной (без металла) смеси зависимость $u(p)$ является слабой (показатель степени в законе горения $v_0 < 0,5$), то добавка металла усиливает зависимость $u(p)$ (т. е. добавка слабее увеличивает скорость горения при низких p и сильнее при высоких p). Соответственно показатель степени v для смеси с металлом выше, чем v_0 .

2. Напротив, если для исходной смеси зависимость $u(p)$ является сильной ($v_0 \geq 0,5 - 0,6$), добавка металла ослабляет зависимость $u(p)$ и соответственно $v < v_0$.

Так, например, для стехиометрической смеси ПХА (~ 10 мк) + битум $v_0 = 0,57$. При добавлении Al, Mg или B значение v лежит в пределах 0,44—0,56, т. е. незначительно снижается. Для смеси ПХА (~ 180 мк) + битум при $\alpha = 0,75$ и $\alpha = 1$ $v_0 \approx 0,54$. При добавлении Al различных марок значение v лежит в пределах 0,42—0,50.

Напротив, для стехиометрической смеси ПХК (~ 10 мк) + битум с высоким значением $v_0 = 0,75$ добавки мелкодисперсного Al, B и Mg сильно ослабляют зависимость $u(p)$:

Добавка	$d_m, \text{ мк}$	v
Al	$\sim 0,2$	0,61
M	$\sim 10,0$	0,45
B	$\sim 1,0$	0,43



Связь между зависимостью $z(p)$ для смеси ПХА (~ 6 мк) + ПММА + 10% АІ при $\alpha=0,88$ и зависимостью $v_0(p)$ для исходной смеси (без добавки АІ).

1 — $d_m \approx 2,7$ мк, 2 — $d_m \approx 8$ мк, 3 — $d_m \approx 15$ мк.

Как следует из рисунка, показатель v_0 для желатинированной смеси ПХА (~ 6 мк) + ПММА зависит от интервала давления. При $p \leq 40$ атм, когда $v_0 \approx 0,55$, величина z почти не зависит от p . Однако как только (при $p \geq 50$ атм) показатель v_0 становится меньше, чем 0,5, величина z начинает расти с давлением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Действие добавок металла на скорость горения удается объяснить, исходя из тепловой теории горения и представлений о зоне влияния [4].

Частицы металла могут увеличивать скорость горения смеси только в том случае, если они воспламеняются и эффективно сгорают вблизи поверхности заряда. Добавки таких металлов, как Mg, В и тем более АІ увеличивают температуру горения. Что касается скорости горения, то ее увеличение связано не только с появлением дополнительного тепловыделения за счет горения частиц металла, но и с увеличением скорости тепловыделения за счет реакции продуктов газификации основной смеси в результате увеличения температуры горения.

В работе [5] получено выражение для скорости горения при одновременном протекании в одной узкой зоне гомогенной реакции в объеме и гетерогенной реакции на частицах. Применительно к интересующему нас случаю горения частиц металлов, которое протекает в диффузионном режиме, выражение для величины z имеет вид

$$z \sim \sqrt{\exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T'_g} \right) \right] + p^{1-2v_0} \frac{A'}{d_m^2} \exp \left(\frac{E}{R T_g} \right)}, \quad (1)$$

где E — энергия активации; T_g , T'_g — соответственно температура горения смеси без металла и с металлом.

Если T'_g не зависит от давления, то из (1) получим

$$z \sim \sqrt{A + B p^{1-2v_0}}. \quad (2)$$

Из (2) следует, что при $v_0 < 0,5$ z должно расти с ростом p , а при $v_0 > 0,5$ — падать. Этот результат находится в хорошем соответствии с опытными данными¹.

¹ Строго говоря, (1) и (2) применимы лишь к смесям с мелкодисперсным окислителем, однако, как отмечалось выше, увеличение $d_{ок}$ не слишком сильно влияет на экспериментальные значения z .

Отметим также, что, согласно (1), z должно расти при уменьшении размера частиц металла и температуры горения исходной смеси T_r . Последнее означает, что при прочих равных условиях легче повысить скорость горения «холодной» смеси (если, конечно, частицы металла успевают воспламениться и сгорать). Оба этих результата согласуются с опытом.

При обсуждении результатов опытов следует иметь в виду следующее осложняющее обстоятельство. Несомненно, что в процессе приготовления заряда в той или иной мере происходит комкование частиц металла. Кроме того, на поверхности горящего заряда наблюдается слияние некоторой доли расплавленных частиц с образованием сравнительно крупных капель [6, 7]. Другими словами, реальные размеры частиц, воспламеняющихся и сгорающих над поверхностью заряда, могут повышать размер частиц исходного порошка (d_m), причем не исключено, что резкое уменьшение d_m может незначительно уменьшать этот реальный размер частиц.

Таким образом, изучено влияние добавок мелкодисперсных металлов (Al и в значительно меньшей степени Mg, V, Ti, W, Zn) на скорость горения модельных смесей ПХА и ПХК с битумом и ПММК.

Найдено, что добавки мелкодисперсных металлов увеличивают скорость горения тем сильнее, чем меньше размер частиц металла и чем больше его количество (по крайней мере, до 30%).

Добавление мелкодисперсных металлов к составам со слабой зависимостью скорости горения от давления усиливают эту зависимость. Напротив, если для исходного состава зависимость $u(p)$ является сильной ($\nu_0 > 0,5$), добавки ее ослабляют.

Результаты опытов удается достаточно полно объяснить исходя из тепловой теории горения и представлений о зоне влияния. Влияние металла на зависимость $u(p)$, а также усиление эффективности действия металла в присутствии инертного разбавителя хорошо согласуются с теоретической моделью, в которой рассматривается одновременное протекание гомогенной реакции между продуктами газификации окислителя и органического горючего и гетерогенной реакции горения частиц металла.

Поступила в редакцию
22/VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. ЖФХ, 1963, 37, 1, 216.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1960, 133, 4, 866.
3. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 1, 4, 44.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. «Горение гетерогенных конденсированных систем». М., «Наука», 1967.
5. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1966, 168, 4, 844.
6. L. A. Watermeier, W. P. Aungst, S. P. Pfaff. 9-th Symposium International on Combustion, Academic Press, N.G.—L. 1963, p. 316.
7. А. Ф. Беляев, Б. С. Ермолаев и др. ФГВ, 1969, 5, 2.