

Коротко остановимся на сравнении закономерностей горения многослойных систем и обычных перемешанных смесей. На рис. 5, 3 даны кривые изменения скорости горения смесей ПХК — ПС и ПХА — ПФ от дисперсности частиц окислителя. В данном интервале дисперсности компонентов скорость горения смесей всюду ниже, чем скорость горения многослойных систем, аналогичных по толщине слоев и составу. Различие не превышает 30% и наблюдается для всех пар компонентов, изученных в данной работе. При уменьшении толщин слоев окислителя (до 100—200 мк) кривые сближаются. Это говорит о том, что при горении смесей, близких к стехиометрическим, роль переходных процессов, присущих стационарному горению, невелика. При больших размерах частиц окислителя существенным оказывается передача горения через прослойки горючего, что уменьшает среднюю скорость горения по сравнению с многослойной системой.

Поступила в редакцию
3/ХІІ 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Ермолаев, А. И. Коротков, Ю. В. Фролов. ФГВ, 1969, 5, 2.
2. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1961, 4, 37.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
4. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4, 33.
5. J. Rowling. XI-th Symposium (International) on Combustion, 1967 p. 447.
6. Н. Н. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1967, 174, 5, 1129.
7. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 11, 2508.
8. W. Nachbar. Solid propellant rocket research. M. Summerfield (Ed.) Academic press., N. Y., London, 1960, p. 146.
9. W. Nachbar, G. V. Cline. 5-th AGARD Colloquium, N. Y., 1963, p. 317.
10. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 10, стр. 1199—1210.
11. А. А. Зенин. Канд. дисс., МИХФ АН СССР, 1962.
12. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. Ф. Дубовицкий. ФГВ, 1968, 4, 1.
13. D. V. Spalding. Combustion and Flame, 1960, 4, 1.

УДК 536.468+662.215.1

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СОСТАВОВ

Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил

(Москва)

В настоящее время имеется ряд каталитических добавок, с помощью которых можно изменять скорость горения конденсированных смесей [1, 2], а некоторые системы на основе NH_4ClO_4 вообще не применяются без катализаторов из-за недостаточной устойчивости горения.

При обычной температуре чистый NH_4ClO_4 , запрессованный в заряд диаметром 5 мм, горит устойчиво при давлении $p \geq 30\text{—}47 \text{ кг/см}^2$. Однако в имеющихся работах почти не раскрывается механизм действия добавок.

Целью настоящей работы было изучить механизм действия добавки SiO_2 на скорость горения стехиометрического состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ и того же состава со связкой — полиоксиметиленом $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления, которое создавалось азотом, скорость горения измерялась с помощью фоторегистра. Заряды диаметром 5 мм запрессовывались до максимальной плотности. Размер частиц $\text{NH}_4\text{ClO}_4 < 100 \mu$, $\text{CH}_2\text{O} < 100 \mu$, $\text{Al} \leq 1 \mu$.

На рис. 1 приведены кривые зависимости скорости горения (u) $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ чистого и с добавками от давления (p). Видно, что наиболее

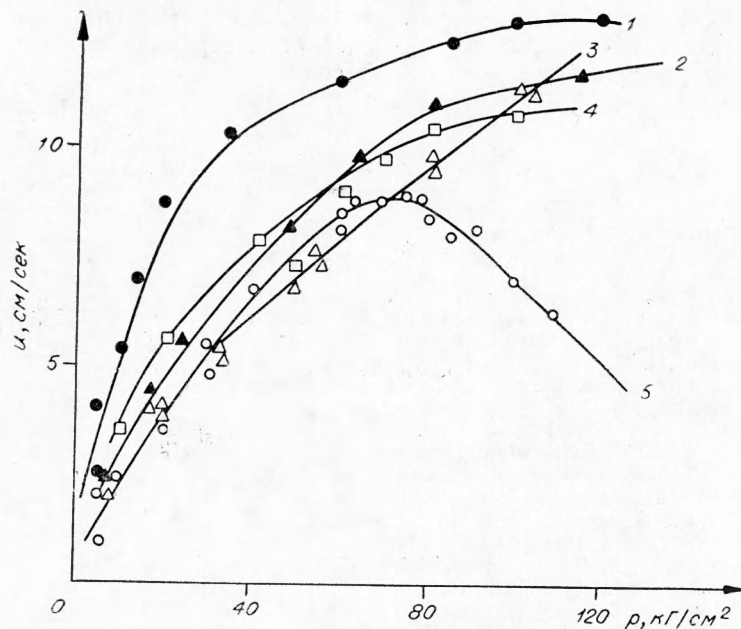


Рис. 1. Зависимость скорости горения различных составов от давления.

1 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{SiO}_2$; 2 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{SiO}_2 + 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$;
3 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{V}_2\text{O}_5$; 5 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$.

сильное действие на скорость горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ оказывает добавка двуоксида кремния. Она увеличивает скорость горения состава при давлениях 20, 70 и 120 кг/см^2 в 2,3, в 1,4 и в 2,5 раза соответственно.

В области давлений 5—10 кг/см^2 скорости горения чистого состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ и скорости горения этого состава с добавками близки друг к другу. По мере увеличения давления скорость горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{SiO}_2$ начинает быстро расти и становится больше скоростей горения составов с добавками Fe_2O_3 , V_2O_5 , $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Скорости горения составов с добавками V_2O_5 и $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ почти одинаковы, эти добавки немного увеличивают скорость горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ до $p = 70 \text{ кг/см}^2$. Выше этого давления скорости горения составов с добавками V_2O_5 и $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ больше скорости горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ ($p \sim 100 \text{ кг/см}^2$) соответственно в $\sim 1,5$ —1,6 раза.

Добавка Fe_2O_3 до $p \sim 70 \text{ кг/см}^2$ немного снижает скорость горения $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$. Выше давления 70 кг/см^2 скорость горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ с добавкой Fe_2O_3 больше скорости горения $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ при давлении $100 \text{ кг/см}^2 \sim$ в 1,6 раза.

По данным работы [3], окись железа замедляет горение перхлората аммония при $p=70-100 \text{ кг/см}^2$, но ускоряет его при более высоких давлениях.

Некоторое снижение u состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ с давлением (до $p \sim 70 \text{ кг/см}^2$), по-видимому, можно объяснить действием добавки Fe_2O_3 на перхлорат аммония.

Кривая зависимости скорости горения от давления для состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ имеет максимум в области давлений $65-70 \text{ кг/см}^2$ (рис. 2).

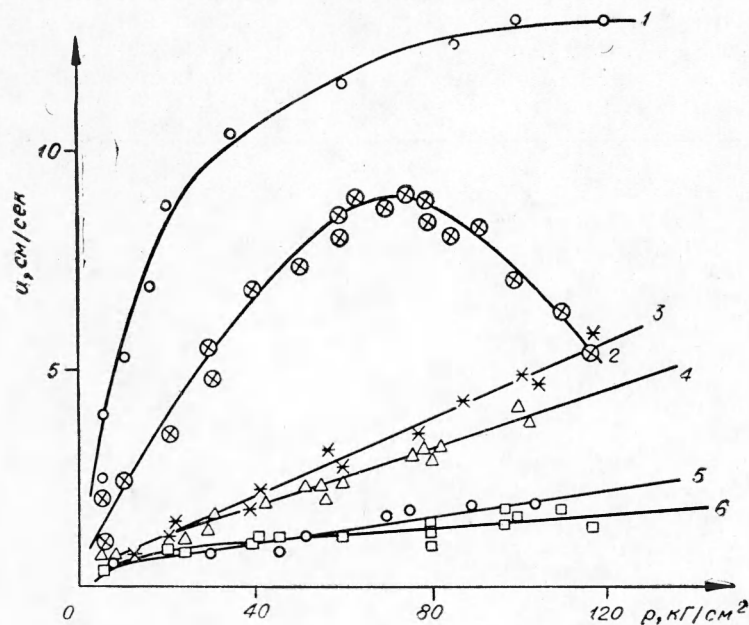


Рис. 2. Зависимость скорости горения различных составов от давления.

1 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 1\% \text{SiO}_2$; 2 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$; 3 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CH}_2\text{O} + \text{Al}$; 4 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CH}_2\text{O} + \text{Al} + 1\% \text{SiO}_2$; 5 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CH}_2\text{O} + 1\% \text{SiO}_2$; 6 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CH}_2\text{O}$.

Как указывалось в работе [4], уменьшение скорости горения в области повышенных давлений, по-видимому, связано со свойствами окисной пленки, образующейся на частицах алюминия. Известно, что температура кипения алюминия с ростом давления повышается. Возможно, что при $p=40-80 \text{ кг/см}^2$ температура кипения алюминия становится больше максимальной температуры горения состава, что и приводит к уменьшению скорости горения.

Можно также допустить, что с ростом давления увеличивается удельный вес реакций, протекающих в конденсированной фазе на поверхности частиц алюминия, т. е. увеличивается толщина окисной пленки и затрудняются реакции окисления алюминия, что и приводит к уменьшению скорости горения состава.

При введении в состав $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ добавки SiO_2 в количестве 1% не только увеличивается скорость горения, но и меняется характер зависимости u от p . Добавка двуоксида кремния действует тем сильнее, чем выше давление.

Однако, как видно из рис. 2, 5, 6, добавка 1% SiO₂ к стехиометрическому составу NH₄ClO₄+CH₂O уменьшает скорость горения в области давлений 10—50 кг/см² и незначительно увеличивает ее при $p=60-120$ кг/см² (в 1,4 раза при давлении 120 кг/см²).

Кривые 3 и 4 (см. рис. 2) показывают, что рассматриваемые составы имеют одинаковую скорость горения в области давлений 10—20 кг/см², но по мере увеличения p скорость горения состава без добавки становится больше скорости горения с добавкой, так, при $p \sim 120$ кг/см² и состава без добавки в 1,25 раза больше скорости горения состава с добавкой.

Для выяснения механизма действия добавки двуокиси кремния на состав NH₄ClO₄+Al и тот же состав с полиоксиметиленовой связкой были исследованы температуры термического разложения, самовоспламенения и плавления отдельных компонентов составов на воздухе при атмосферном давлении (см. таблицу).

Компонент	Процесс	Температура, °C
NH ₄ ClO ₄	Самовоспламенение	~380—420
NH ₄ ClO ₄ +1% SiO ₂	»	~380—420
(CH ₂ O) _n	Плавление с энергичным разложением	~150
(CH ₂ O) _n +1% SiO ₂	Плавление	~190
Al (1 м)	.	~640
Al + 1% SiO ₂	.	~640

Из таблицы видно, что добавка 1% SiO₂ к перхлорату аммония не меняет его температуры самовоспламенения. Температура плавления полиоксиметилена с добавкой 1% SiO₂ увеличивается. Температура плавления одномикронного алюминия с добавкой 1% SiO₂ такая же, как и чистого алюминия.

При рассмотрении окисной пленки чистого алюминия под микроскопом (увеличение в 80 раз), полученной в результате расплавления алюминия, видна темно-серая поверхность окисной пленки, на которой расположены в большом количестве блестящие капельки алюминия. Окисная пленка алюминия с добавкой SiO₂, в тех же условиях, серого цвета, капелек расплавленного алюминия на ней нет, а располагаются они по боковой поверхности образца. На самой же поверхности образца видны глубокие глубокие трещины и кое-где растекшийся алюминий (рис. 3, 4).

Эти эксперименты позволяют сделать заключение, что действие двуокиси кремния проявляется в нарушении целостности окисной пленки алюминия, что создает благоприятные условия для проникновения кислорода к металлу [4].

Добавка двуокиси кремния к составу с полиоксиметиленовой связкой почти не увеличивает скорости горения в области повышенных давлений и уменьшает скорость горения состава в области малых давлений.

Скорость горения состава NH₄ClO₄+CH₂O+Al с добавкой SiO₂ меньше скорости горения состава без добавки в области давлений выше 20 кг/см². По-видимому, двуокись кремния вступает в реакцию с полиоксиметиленом, образуя полиорганосилоксаны. Высокая теплостойкость, устойчивость к действию влаги, кислорода, озона, солнечного света, а также высокие диэлектрические характеристики, мало изменяющиеся с температурой, наряду с химической инертностью характеризуют кремнийорганические соединения.

В случае полиоксиметиленовой связки и двуокиси кремния на по-

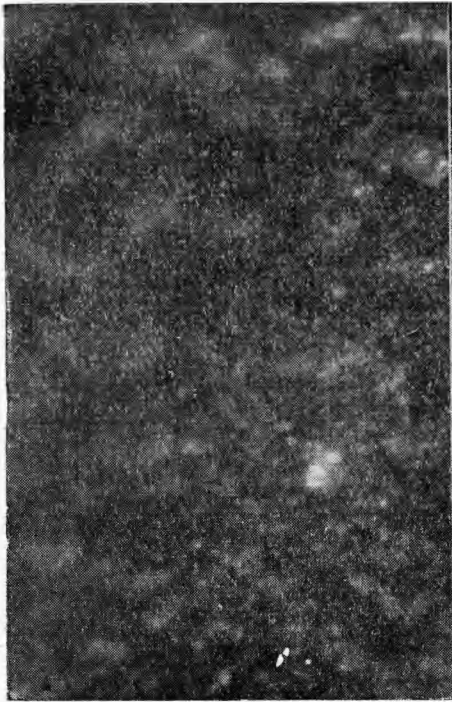


Рис. 3. Поверхность расплавленного чистого алюминия под микроскопом (увеличение в 80 раз).

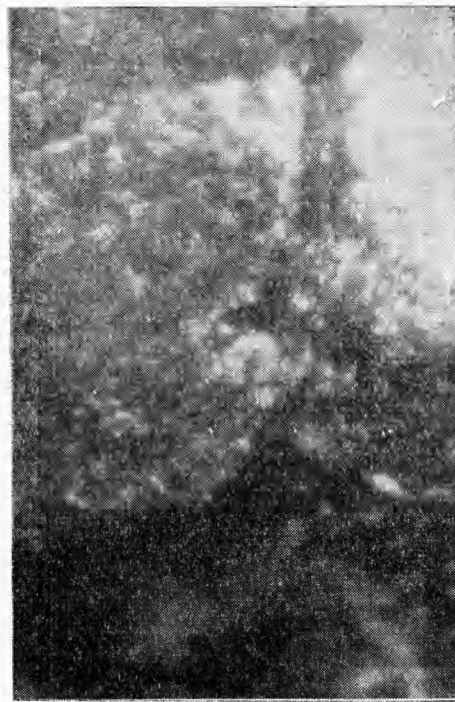


Рис. 4. Поверхность расплавленного алюминия с добавкой 1% SiO_2 под микроскопом (увеличение в 80 раз).

верхности алюминия могут образовываться полиорганосилоксановые пленки [5], отличающиеся высокой тепловой устойчивостью. Эта устойчивость объясняется тем, что полиорганосилоксаны всегда содержат гидроксильные группы, которые реагируют с металлическим алюминием, образуя полиорганометаллосилоксаны, при этом выделяется водород вместо воды.

При прогреве полиорганосилоксановой пленки, пигментированной алюминием, малый объем выделяющегося водорода не разрушает пленку, а полиорганосилоксан переходит в более теплоустойчивый полимер — полиорганоалюмосилоксан. Это является основной причиной столь большого различия в теплостойкости чистых полиорганосилоксановых пленок (250°C) по сравнению с теплостойкостью (550°C) для полиорганосилоксановых пленок с алюминием. Пленки из полиорганосилоксанов реагируют с поверхностью металла, образуя комплекс кремний — кислород — алюминий.

По-видимому, при горении состава на основе перхлората аммония, полиоксиметилена и двуокиси кремния тепло расходуется на разрушение теплостойких полиорганосилоксановых соединений в результате взаимодействия $(\text{CH}_2\text{O})_n$ с SiO_2 , что приводит к снижению скорости горения состава в области малых давлений и не оказывает влияния на скорость горения состава в области повышенных давлений.

В случае горения состава на основе полиоксиметилена, перхлората аммония, алюминия и двуокиси кремния тепло расходуется на разложение образующихся здесь полиорганоалюмосилоксановых пленок на

