

сти; при дальнейшем повышении давления скорость горения вещества с добавкой может стать меньше скорости чистого вещества.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты по влиянию добавок находят качественное объяснение в свете сделанных предположений. Интересным оказалось то, что испарение — процесс, трудно управляемый при горении, существенным образом тормозится очень малым количеством инертных в химическом отношении веществ в результате обогащения поверхностного слоя горения добавкой, понижения летучести основного вещества, приводящих в свою очередь к повышению температуры поверхности горения и соответствующему увеличению скорости горения.

ОИХФ АН СССР

*Поступила в редакцию
6/1 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.
2. А. Ф. Жевлаков, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1974, 10, 2, 185.
3. Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1970, 44, 2, 396.
4. А. А. Зенин. Канд. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1962.
5. О. С. Галюк, Ю. И. Рубцов и др. ЖФХ, 1965, 39, 9, 2119.
6. М. А. Соок. Ind. Eng. Chem., 1956, 6, 1019.
7. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
8. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 584.
9. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Теория взрывчатых веществ. Труды МХТИ, вып. 53. 1967, с. 314.
10. T. L. Boggs, D. E. Zurn. Comb. Sci. Techn., 1972, 4, 5, 227.

УДК 536.46

О МОДЕЛИ ОТРЫВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ЧАСТИЦЫ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕНИЯ

В. Д. Гладун, Ю. В. Фролов, Л. Я. Кашипов, Г. А. Острецов

Отличительной особенностью процесса горения металлсодержащих конденсированных систем (твердых топлив и пиротехнических составов) является агломерация металла в реакционном слое конденсированной фазы или вблизи нее [1, 2]. В общем случае агломерацию можно представить как совокупность протекающих во времени взаимосвязанных процессов и стадий:

а) стадия пребывания частиц металла в реакционном слое к-фазы и на поверхности горения;

б) процессы, приводящие к возникновению контакта между частицами металла в пределах реакционного слоя;

в) процесс полного или частичного слияния металла.

Длительность каждой из этих стадий является, в первом приближении, мерой их влияния на процесс агломерации металлических частиц в целом.

Цель настоящей работы — оценка влияния стадии пребывания металлических частиц в реакционном слое на процесс их агломерации при горении составов пиротехнического типа. Рассмотрение проводится применительно к классу двойных систем на основе нитрата натрия и порошкообразных металлов (алюминий, магний и т. п.). Характерно для

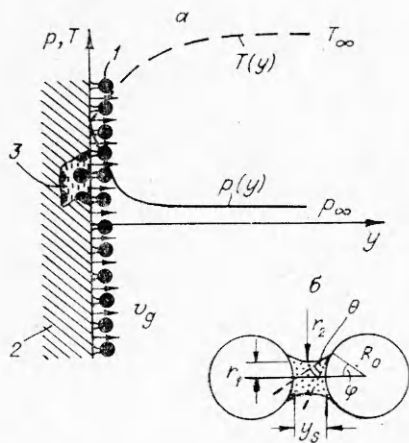


Рис. 1. Схемы отрыва частиц металла от поверхности горения (а) и контакта двух сферических частиц с прослойкой жидкой фазы (б).

1 — частица металла; 2 — исходный состав; 3 — жидкая фаза.

этих систем содержание от 20 до 80% (по массе) металлического горючего и наличие жидковязкого реакционного слоя.

Визуализация с помощью скоростной киносъемки процесса горения этих систем позволила установить, что:

а) частицы металла после выхода на поверхность горения остаются там некоторое время, которое зависит от давления внешней среды, скорости горения, размеров частиц металла и соотношения между окислителем и металлом (коэффициент избытка окислителя),

б) покидая поверхность горения, частицы какое-то время связаны с ней «мостиком» из жидковязких продуктов разложения окислителя; среднее расстояние между частицей и поверхностью, в момент разрыва мостика, составляет по оценкам величину $\sim R_0$ (радиус частицы);

в) перемещения частиц металла вдоль поверхности горения редки и ограничены (среднее перемещение частицы от места появления на поверхности горения не превышает величину ее диаметра);

г) частицы металла с размером $2R_0 > 6 \cdot 10^{-4}$ м могут воспламеняться практически на поверхности горения.

С помощью термопарных измерений установлено, что при горении конденсированных систем с газифицирующимися компонентами температура распределяется от T_s (температура поверхности) до T_r (максимальная температура горения), это в свою очередь приводит к некоторому распределению давления от p_s (давление на поверхности) до p_∞ (давление внешней среды). Все изменения T и p происходят на расстоянии от поверхности горения, сравнимом с диаметром частиц металла, используемых в составах СТТ и системах пиротехнического типа. Таким образом, частица металла, вышедшая на поверхность горения, с одной стороны удерживается силой, обусловленной поверхностным натяжением жидкой фазы реакционного слоя, с другой — выталкивается в факел пламени потоком газофазных продуктов, оттекающих от поверхности горения, т. е. силой, обусловленной сопротивлением частицы газофазному потоку. Частицы металла имеют сферическую форму и не воспламеняются на поверхности горения ($R_0 < 5 \cdot 10^{-4}$ м).

Эта модель и принята в дальнейшем для рассмотрения условий отрыва частицы от реакционного слоя к-фазы горящего образца. Рассматривается частный случай, когда частица металла, вышедшая на поверхность горения, располагается над такой же частицей, находящейся в реакционном слое, и ее контакт с поверхностью горения осуществляется через объем жидкой фазы, защемленной между этими частицами (рис. 1). Этот случай наиболее вероятен для систем с большим содержанием металла, когда можно также пренебречь изменением величины реакционного слоя из-за газовыделения при разложении окислителя.

Уравнение движения частицы, вышедшей на поверхность горения, имеет вид

$$4/3 \pi R_0^3 \rho_s (d^2 y_s / dt^2) = C_v (\rho_g / 2) [v_g - (dy_s / dt)]^2 \cdot \pi R_0^2 (1 - \sin^2 \varphi) - F_\sigma, \quad (1)$$

где R_0 — радиус частицы; ρ_s , ρ_g — плотность частицы и газофазных продуктов соответственно; C_v — коэффициент сопротивления; v_g — скорость

оттока газофазных продуктов от поверхности горения; t — время, y_s — координата частицы; F_σ — сила, обусловленная поверхностным натяжением жидкой фазы реакционного слоя; φ — угол, определяющий площадь контакта частицы с поверхностью горения (см. рис. 1, б).

Согласно [3], сила F_σ в рассматриваемом случае может быть записана в виде

$$F_\sigma/\sigma = \pi R_0^2 \sin^2 \varphi (1/r_2 - 1/r_1) + 2\pi R_0 \sin \varphi \sin(\varphi + \theta).$$

Здесь $r_1 = R_0 \sin \varphi - [R_0(1 - \cos \varphi) + y_s/2] \cdot \{[1 - \cos(\varphi + \theta)] / [\cos(\varphi + \theta)]\}$, $r_2 = [R_0(1 - \cos \varphi) + y_s/2] / [\cos(\varphi + \theta)]$, θ — краевой угол смачивания поверхности частицы металла жидкостью, σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы.

Коэффициент сопротивления C_y для случая обтекания шара потоком газа, с имеющимся в нем распределением давления согласно [5—8], определяется из выражения

$$C_y = C_0 + C_1,$$

где C_0 — коэффициент сопротивления шара потоку, в котором распределение давления на расстояниях, равных размеру шара, практически отсутствует; C_1 — коэффициент, учитывающий дополнительное сопротивление шара газофазному потоку из-за наличия в нем распределения давления на расстояниях $\sim 2R_0$.

Для чисел $Re < 10^3$ коэффициент C_0 можно определить, согласно [4],

$$C_0 = \pi(0,128 + 12,8/Re).$$

Величину C_1 можно оценить, рассчитав распределение давления $p(y)$ у поверхности горения на основе системы, включающей уравнения движения и сохранения массы газа

$$\begin{aligned} -dp \cdot S &= dv_g/dt \cdot S dy, \\ \rho_g \cdot v_g &= C_0 = \text{const}, \end{aligned}$$

и уравнения, описывающего распределение температуры в газовой фазе вблизи поверхности горения¹,

$$T = T_r - (T_r - T_s) \exp(-ky).$$

Предполагается, что в газовой фазе вблизи поверхности горения справедливо уравнение состояния идеального газа

$$\rho_g = p \cdot \mu_g / RT.$$

Здесь S — площадь поперечного сечения потока газофазных продуктов, принятая равной площади поперечного сечения образца, $k = k_0 v_g$ (k_0 — коэффициент пропорциональности). Окончательно можно записать

$$p(y) = p_\infty + \frac{C_0^2 R}{2\mu_g} \left[\frac{T_r}{p_\infty} - \frac{T_r}{p} + \frac{(T_r - T_s)}{p} \exp(-ky) \right].$$

Из этого уравнения выражение для разности давлений на передней и задней кромках шара, обусловленное исходным распределением давления в потоке газофазных продуктов, в первом приближении запишется так

$$\Delta p \approx \rho_g (v_g - \dot{y}_s)^2 / 2 \cdot \{2R_0 k (1 - T_s/T_r) \exp[-k(1 - \dot{y}_s/v_g) y_s]\}.$$

¹ Обработка экспериментальных результатов показала, что для рассматриваемых систем получаемые профили температуры вблизи поверхности горения ($0 < y < 5R_0$) хорошо аппроксимируются зависимостью типа выше приведенной.

Отсюда

$$C_1 \approx \text{Re}(1 - T_s/T_r) \cdot k_0 \nu / \rho_g \cdot \exp[-k(1 - \dot{y}_s/v_g) y_s],$$

где $\text{Re} = 2R_0 \rho_g (v_g - \dot{y}_s) / \nu$; ν — вязкость газа;

$$\dot{y}_s = dy_s/dt.$$

Для решения поставленной задачи об отрыве частицы от поверхности горения нужно еще найти связь между y_s и углом φ . Это можно сделать на основании соотношения, определяющего объем жидкости, защемленной между двумя частицами [3],

$$n \cdot 4/3 \pi R_0^3 = 2 \{ \cos(\varphi + \theta) - [\pi/2 - (\varphi + \theta)] \} (r_2^3 + r_1 r_2^2) + r_1^2 r_2 \cos(\varphi + \theta), \quad (2)$$

где n — отношение объема жидкости между частицами к объему частицы.

Момент отрыва t_s^* определяется по критическому значению u_s^* — расстоянию между частицами, при превышении которого происходит саморазвивающийся разрыв жидкой фазы. y_s рассчитывается, в свою очередь, из условия равенства сил поверхностного натяжения, действующих вдоль поверхностей с радиусами r_1 и r_2 (см. рис. 1, б)

$$2\pi r_1(\varphi^*, y_s^*) = (\pi - 2\varphi) r_2(\varphi^*, y_s^*). \quad (3)$$

Система уравнений (1) — (3) с начальными условиями

$$t=0, y_s=0, \dot{y}_s=0 \quad (4)$$

решалась численно на ЭВМ.

Проанализируем уравнение (1). Для этого с помощью безразмерных переменных $\bar{y}_s = y_s/2R_0$, $i = tu/2R_0$ приведем его к виду

$$\frac{d^2 \bar{y}_s}{di^2} = \frac{3}{4} C_y \frac{\rho_g}{\rho_s} \frac{v_g^2}{u^2} \left(1 - \frac{\bar{y}_s}{v_g}\right)^2 (1 - \sin^2 \varphi) - \frac{3}{2} \frac{F_\sigma}{\pi R_0^2 \rho_s u^2}$$

и сравним по порядку величин члены, стоящие в правой части вновь полученного выражения. Для определенности будем считать $\varphi = \pi/4$, $\theta = 0$, $r_1 \approx r_2$ (что справедливо в момент отрыва частиц) и $\bar{y}_s = 0$ (это позволяет допускать $\dot{y}_s/v_g \ll 1$):

$$\Delta_1 = \frac{3/4 \cdot \rho_g/\rho_s \cdot v_g^2/u^2 \cdot (1 - \sin^2 \varphi) C_y}{3/2 F_\sigma/\pi R_0^2 \rho_s u^2} = C_y \frac{\rho_g v_g^2 R_0}{4\sigma}, \quad (5)$$

$$\Delta_2 = C_0/C_1 = [\pi(0,128 + 12,8/\text{Re})]/\text{Re}(1 - T_s/T_r) (k_0 \nu / \rho_\infty) R_g T_s. \quad (6)$$

Величина $C_0 = \rho_g v_g$ определяется из уравнения сохранения массы, взятого для газифицирующихся составляющих

$$\rho_{sm} u \psi \beta \gamma = \rho_g v_g,$$

где ρ_{sm} — плотность исходного образца; $\beta = \xi_0/(\xi_0 + \xi_s)$; ξ_0 , ξ_s — весовые доли окислителя и горючего в смеси; ψ — параметр, определяемый кинетикой разложения конденсированной фазы при $T = T_s$; $\gamma = 1 - [K_v/(1 + \alpha L_{cr} \cdot \rho_0/\rho_s)]$ — доля поверхности образца, где происходит газовыделение; α — коэффициент избытка окислителя; K_v — коэффициент уплотнения; ρ_s — плотность окислителя; $L_{cr} = \xi_0/\xi_s$ для случая стехиометрического состава.

При изменении размеров частиц от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ м для рассматриваемой системы, согласно оценке, $10^{-2} < \text{Re} < 10^2$. Поэтому из (6) имеем: для $\rho_\infty \sim 10^5 \text{ Н/м}^2$ $5 \cdot 10^5 > \Delta_2 > 5 \cdot 10^{-3}$ при $10^{-2} < \text{Re} < 10^2$; для $\rho_\infty \sim 10^7 \text{ Н/м}^2$ $5 \cdot 10^7 > \Delta_2 > 5 \cdot 10^{-1}$ при $10^{-2} < \text{Re} < 10^2$.

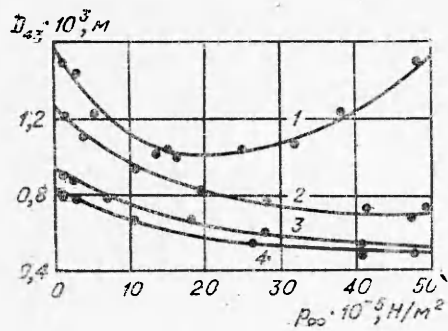


Рис. 2. Зависимость D_{43} от p_{∞} (расстояние от поверхности горения $5 \cdot 10^{-3}$ м).
 α : 1 — 0,42; 2 — 0,65; 3 — 1,0; 4 — 2,5.

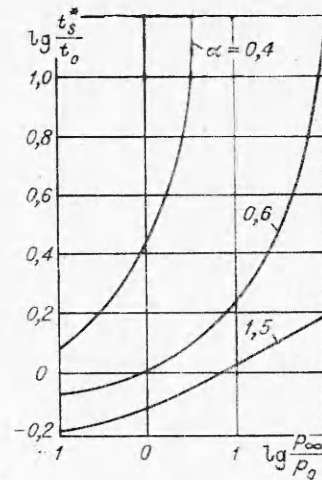


Рис. 3. Зависимость t_s^* от p_{∞} при $n=1$,
 $\theta = \pi/3$, $p_0 = 10^5$ Н/м² ($t_0 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ с),
 $R_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ м, $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

При малых числах Re $C_y \approx C_0$, а при больших — $C_y \approx C_1$. Поэтому, согласно (5), для $p_{\infty} \sim 10^5$ Н/м² $10^5 > \Delta_1 > 10^{-3}$ при $10^{-2} < Re < 10^2$, а для $p_{\infty} \sim 10^7$ Н/м² $10^3 > \Delta_1 > 10^{-6}$ при $10^{-2} < Re < 10^2$. Отсюда следует вывод, что рост p_{∞} может вести к увеличению t_s^* — времени, необходимого для отрыва частицы от поверхности горения. Поскольку суммарное время пребывания частиц металла в конденсированной фазе t_{Σ} складывается из времени его нахождения в реакционном слое толщиной l и времени выхода и нахождения частицы на поверхности горения, т. е.

$$t_{\Sigma} = \frac{l+2R_c}{u} + t_s^* \sim \frac{\text{const}}{p_{\infty}^{m_1}} + p_{\infty}^{m_2} \quad (m_1, m_2 \geq 0), \quad (7)$$

то общий вид зависимости $t_{\Sigma}(p_{\infty})$ может при определенных значениях m_1 и m_2 либо иметь минимум, либо быть постоянно убывающей функцией.

Отсюда следует, что если стадия нахождения частиц металла в конденсированной фазе оказывает существенное влияние на процесс агломерации, то получаемые экспериментально зависимости (например, D_{43}) среднемассового размера агломератов от давления должны будут иметь аналогичный вид, т. е. могут быть либо постоянно убывающими, либо иметь минимум.

Действительно, анализируя экспериментальные результаты по влиянию p_{∞} на среднемассовый размер агломератов, отбираемых при горении системы нитрат натрия — алюминий (рис. 2), можно видеть, что при $\alpha < 1$ зависимость $D_{43}(p_{\infty})$ имеет минимум; при сжигании стехиометрических составов и составов с $\alpha > 1$ $D_{43}(p_{\infty})$ монотонно убывает.

Результаты численного счета по предложенной модели представлены на рис. 3—5. При этом использованы параметры, характерные для двойной системы: нитрат натрия — алюминий: $p_{\infty} = (10^4 \div 10^7)$ Н/м², $\rho_s = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_0 = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³, $R/\mu_g = 287$ Дж/(кг·град), $T_r = 2000 \div 3000$ К, $T_s = 1000$ К, $\sigma = (1 \div 9) \cdot 10^{-2}$ Н/м; $u = 5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ м/с; $R_0 = 5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-4}$ м; $\beta = 0,2 \div 0,8$; $\psi = 0,5$; $K_y = 0,9$; $L_{cr} = 1,58$; $v = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/(м·с); $k_0 = 10^2$ с/м². Поскольку в расчетах не учитывается изменение объема жидкости между частицами ($n = n_0 = \text{const}$), обусловленное, например, газификацией окислителя, то полученные значения t_s^* служат, скорее, качественной, чем количественной иллюстрацией реальных времен пребывания частиц металла на поверхности горения. Тем не менее, на рис. 3 видно, что при $\alpha < 1$ t_s^* значительно возраста-

ет с ростом давления, а при $\alpha > 1$ зависимость $t_s^*(p_\infty)$ существенно слабее, т. е. $t_s(p_\infty)$ при $\alpha < 1$ будет иметь минимум, а при $\alpha > 1$ будет монотонно убывающей. Таким образом, имеется качественная корреляция между зависимостями $D_{43}(p_\infty)$ (см. рис. 2) и $t_s(p_\infty)$.

На рис. 4 показано изменение t_s^* в зависимости от одного из основных параметров внутренней баллистики — u . Учитывая, что и время $(l+2R_0)/u$ убывает при увеличении скорости горения, можно сделать вывод, что рост u (при прочих фиксированных параметрах) должен только способствовать снижению t_s^* . При горении смесевых твердых то-

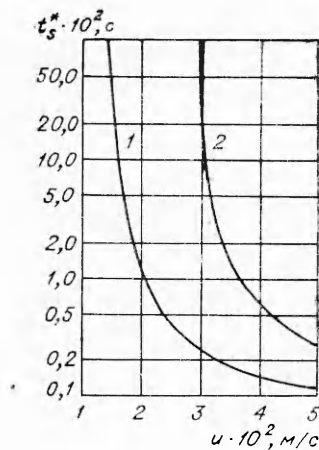


Рис. 4. Зависимость t_s^* от линейной скорости горения при $n=1$, $\theta=0$, $\delta=5 \cdot 10^{-2}$ Н/м, $R_0=5 \cdot 10^{-4}$ м и p_∞ равном 10^5 (1), 10^7 Н/м² (2).

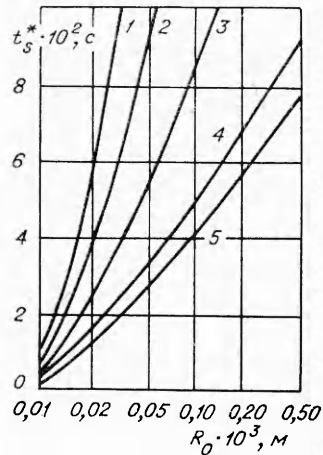


Рис. 5. Зависимость времени t_s^* от размеров частиц при давлениях среды 10^7 (1), $5 \cdot 10^6$ (2), $2 \cdot 10^6$ (3), 10^5 (4), 10^4 Н/м² (5); $n=1$; $\theta=0$; $\sigma=5 \cdot 10^{-2}$ Н/м; $\alpha=1$.

плив с добавкой металла увеличение u ведет к снижению D_{43} [1, 2] при фиксированных p_∞ , α . Поэтому также имеется корреляция между зависимостями $D_{43}(u)$ и $t_s(u)$.

Зависимость $t_s^*(R_0)$ (см. рис. 5) также качественно согласуется с экспериментальными результатами определения времени нахождения частиц на поверхности горения, полученными с помощью скоростной киносъемки поверхности горения при $p_\infty=10^5$ Н/м²:

$2R_0 \cdot 10^3$, м	0,1	0,3	0,5	1,0	2,0
t_s^* (экс.), с	0,01	0,08	0,2	0,6	1,3

Поскольку время $(l+2R)/u$ с увеличением R_0 не убывает, то t_s с ростом R_0 будет только возрастать. Величина же D_{43} с увеличением R_0 убывает [1, 2]. Это показывает, что в данном случае стадия пребывания частиц металла в реакционном слое на поверхности горения не лимитирует процесс агломерации, а определяющими являются процессы, приводящие к контакту и слиянию частиц металла в пределах реакционного слоя.

В заключение необходимо подчеркнуть, что предложенная модель не учитывает ряд факторов, характерных в общем случае для реального процесса агломерации частиц металла в реакционном слое на поверхности горения металлсодержащих конденсированных систем: не-

однородность структуры образца, поверхности и фронта горения; возможность разложения жидкой фазы на поверхности горения и между частицами металла; возможность отрыва частиц по границе контакта фаз; возможность воспламенения и горения частиц металла на поверхности горения; наличие тангенциальных сил, перемещающих частицы металла по поверхности горения, которые необходимо учитывать при решении общей задачи об агломерации.

ИХФ АН СССР

*Поступила в редакцию
15/VII 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
2. В. С. Логачев. Канд. дис., М., ИХФ АН СССР, 1965.
3. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриенко. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев, «Наукова думка», 1968.
4. А. Фортье. Механика суспензий. М., «Мир», 1971.
5. С. Л. Соу. Гидродинамика многофазных систем. М., «Мир», 1971.
6. Хинце. Турбулентность. М., Физматгиз, 1963.
7. J. L. Lumley. Ph. D. Thesis, Johns Hopkins U., 1957.
8. S. L. Soo. Proceedings of Symposium on International between Fluids and Particles. Inst. of Chem. Engrs, London, 1972, 50.

УДК 662.351.7:662.215.1

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВСПЫШКУ ВВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ДЕЙСТВИЯ ПРИ ГОРЕНИИ

А. С. Андросов, Л. А. Демидова, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев

Известно, что на химические процессы, происходящие при горении ВВ и порохов, могут оказывать влияние различные добавки — соединения свинца [1—4], их сочетания с медью [5, 6] или сажой [7, 8], окислы железа, кобальта [9] и ряд других веществ. При этом определение зоны, в которой проявляется влияние добавок, осуществляется в основном с помощью изучения температурного профиля в волне горения [2, 5, 6, 9], визуальных наблюдений, фотографирования поверхности [2, 10] и исследования продуктов превращения [2, 3, 6].

При относительно небольшой скорости горения порохов с помощью термопарной методики, предложенной А. А. Зениным [11], удается получать реальное распределение температуры в волне горения. В этом случае достаточно надежно можно определить влияние добавок в зоне над поверхностью горения в зависимости от давления и начальной температуры. Так, в [9] было показано, что окислы железа и особенно кобальта существенно ускоряют экзотермические реакции в пародымогазовой зоне, но не увеличивают при этом скорость горения пороха Н. В работе [6] было установлено, что саллицилат меди также интенсифицирует тепловыделение в газовых зонах.