

В. А. Струнин, Л. Б. Петухова, Г. Б. Манелис

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ

Использован метод сплайна при обработке экспериментальных данных по зависимости скорости горения от давления для получения дополнительной информации об изменении коэффициента давления ν в зависимости от дисперсности и концентрационного состава топлив и химической природы компонентов. Полученные результаты позволили сделать определенные выводы о механизме горения. Максимум на кривой зависимости $\nu(p)$ обусловлен последовательно-параллельным превращением ПХА в конденсированной и газовой фазах и изменением относительной роли отдельных химических стадий. Обнаруженный для многих топлив минимум на кривой в области повышенных давлений, трансформирующийся в ряде случаев в плато или перегиб, связан с взаимодействием горючего и окислителя в углеводородном диффузионно-кинетическом пламени.

В [1] предложен метод построения сглаживающего кубического сплайна для обработки данных по зависимости скорости горения топливных систем от давления p . Метод обеспечивает заданную близость приближенной восстановленной функции измеренным значениям и отсутствие резких изменений функции между измерениями. Степень сглаженности можно варьировать с помощью параметра регуляризации. Имея восстановленную функцию, нетрудно рассчитать коэффициент давления ν , выражающий степень зависимости скорости горения u от давления p в каком угодно узком интервале

$$\nu = \frac{p \Delta u}{u \Delta p} = \frac{\ln u_2/u_1}{\ln p_2/p_1}$$

и построить зависимость $\nu(p)$. Тогда удастся выявить тонкие детали в зависимости $\nu(p)$, которые отсутствуют при использовании традиционного способа расчета ν путем спрямления экспериментальных точек в логарифмических координатах.

В данной работе анализируются результаты обработки данных для смесевых топлив на основе перхлората аммония (ПХА), полученные в [2], с целью выявления особенностей в изменении ν в зависимости от химической природы компонентов (горючее, катализатор, энергетическая добавка) и концентрационного и дисперсного состава топлива.

На рис. 1 показаны результаты расчета $\nu(p)$ для модельных композиций по данным [3]. Составы стехиометрические, ПХА мелкий. Для систем с полиметилметакрилатом (ПММА) характерно увеличение ν при низких давлениях и последующее уменьшение при более высоких (рис. 1, 3). Максимальное значение ν находится при $p = 20$ атм. Этот же факт установлен [2] для чистого ПХА в случае крупных одиночных кристаллов [4] и для прессованных образцов, нагретых предварительно до 120°C [5], с тем отличием, что ν_{\max} соответствует более высокому давлению (40–50 атм).

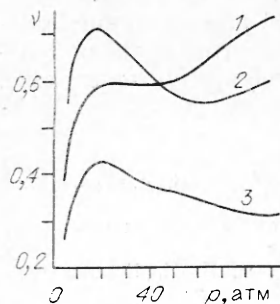


Рис. 1. Зависимость $\nu(p)$ для ПХА с добавками.

Состав с полистиролом (ПС) имеет наряду с максимумом, находящимся в том же интервале давлений, что и для ПММА, также минимум (при ~ 60 атм), т. е. при повышенных давлениях появляется тенденция к росту ν (см. рис. 1, 2). Как показали результаты обработки многочисленных экспериментальных данных [2], такой тип функции $\nu(p)$ с двумя экстремумами наиболее характерен для перхлоратных топлив. Для смеси с битумом (см. рис. 1, 1) экстремумы вырожда-

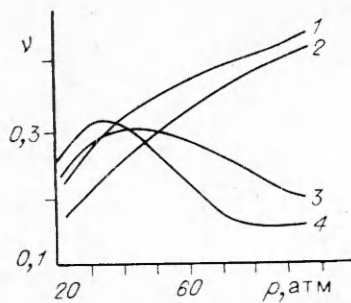


Рис. 2. Зависимость $\nu(p)$ для топлив ПХА + НТРВ с различным фракционным составом окислителя. 1 — 57,75 % (20 мкм) + 24,75 % (90 мкм); 2 — 57,75 % (20 мкм) + 24,75 % (200 мкм); 3 — 16,5 % (20 мкм) + 66 % (90 мкм); 4 — 57,75 % (55 мкм) + 24,75 % (200 мкм).

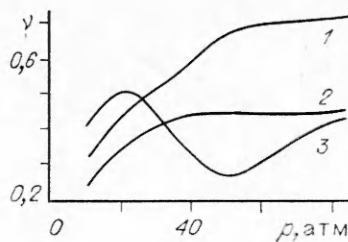


Рис. 3. Зависимость $\nu(p)$ для октогенсодержащих топлив. 1 — октоген + НТРВ; 2 — октоген + НТРВ + ПХА (200 мкм); 3 — октоген + НТРВ + ПХА (20 мкм).

ются в плато с $\nu = 0,6$, лежащее при $p = 20 \div 50$ атм, а степень возрастания ν при высоких давлениях становится более сильной.

Влияние размера частиц ПХА и соотношения фракций окислителя для топлив на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), исследованными в [6], приведено на рис. 2. Наблюдается следующая закономерность: для топлива с фракциями относительно крупного окислителя (кривая 4) или содержащего небольшую долю мелкого (кривая 3) характерна зависимость с максимумом, тогда как наличие мелкого ПХА достаточно высокой концентрации в топливе приводит к непрерывному росту ν (кривые 1 и 2).

На рис. 3 представлены зависимости $\nu(p)$ для октогенсодержащих топлив по данным [7]. Состав из октогена и НТРВ отличается увеличением ν до $p \sim 50$ атм и выходом на плато в остальной области давлений. Если введение крупного ПХА в количестве 40 % в это топливо лишь снижает величину ν , не меняя принципиально вида кривой, то добавление тонкодисперсного ПХА в той же концентрации преобразует исходную кривую в зависимость, типичную для перхлоратных топлив, — с максимумом и минимумом.

Небольшие добавки металлоорганических катализаторов [8] также влияют на вид зависимости $\nu(p)$ (рис. 4). Исходная кривая для топлива, состоящего из бидисперсного ПХА и НТРВ, характеризуется непрерывным увеличением ν с небольшим перегибом на кривой в средней части давлений. Добавление комплекса фталоцианина (Pc) с железом трансформирует базовую зависимость в кривую с максимумом. Для комплексов с медью дополнительно возникает рост ν при повышенных давлениях.

Обобщая рассмотренные результаты, можно представить типы функций $\nu(p)$ в виде схемы (рис. 5, а). Как уже подчеркивалось, наиболее характерная для перхлоратных топлив кривая А имеет максимум и минимум. Сдвиг ее по координате влево или вправо вызывает исчезновение одного из экстремумов из рабочего диапазона давлений и появление кривой только с минимумом (В) или кривой с максимумом (С). Оба эти случая находят подтверждение в экспериментах [2]. Трансформация же кривой в вертикальном направлении (рис. 5, б), выражающаяся в ослаблении или вырождении минимума, приводит к новому типу зависимости (D): с плато или перегибом.

Рассмотрим возможные причины появления максимума на кривой $\nu(p)$, который наблюдается при горении чистого ПХА и некоторых смесевых систем, например, с летучим горючим или с крупным окислителем, т. е. в тех случаях, когда влияние горючего ослаблено. Как известно, при горении в условиях низких давлений интенсивно протекает процесс сублимации ПХА, требующий больших затрат тепла (~ 500 кал/г). Расчеты показали [9], что при 1 атм температура поверхности горения

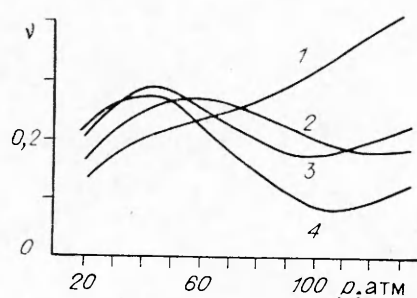


Рис. 4. Зависимость $v(p)$ для топлив ПХА + НТРВ с металлоорганическими катализаторами. 1 — без катализатора; 2 — 0,5 % FePs; 3 — 0,5 % CuPs; 4 — 0,5 % CuClPs.

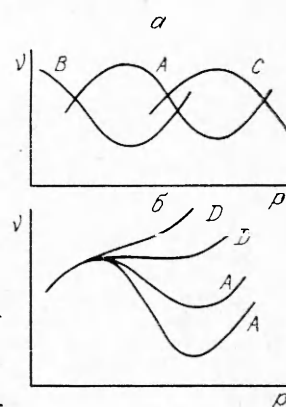


Рис. 5. Схема трансформаций зависимости $v(p)$.

должна быть ~ 700 К, доля сублимации 0,33, тепловыделение при экзотермическом разложении ПХА в конденсированной фазе ~ 200 кал/г, а затраты тепла на сублимацию ~ 160 кал/г. Для обеспечения скорости горения 0,02 см/с необходимо дополнительное тепло ~ 100 кал/г в виде лучистой энергии, предварительного прогрева образца или небольшой добавки горючего.

При увеличении давления скорость реакций в газовой и конденсированной фазах растет: в первой по обычному механизму протекания газофазных реакций, во второй из-за роста температуры поверхности горения вследствие подавления сублимации, при этом температура поверхности есть функция параметров обоих процессов. В результате совместного влияния этих реакций становится реализуемым механизм горения в так называемом смешанном режиме [10], который можно назвать также последовательно-параллельным.

Последовательность названного режима состоит в том, что вначале термическое разложение ПХА развивается в конденсированном слое под поверхностью горения, а затем в парах сублимата (аммиак и хлорная кислота вместе с продуктом разложения). Параллельность же выражается в том, что разложение одного и того же вещества идет одновременно, но с разделением по пространству, хотя в определенной части фронта, имеющей пенно-жидкую структуру, оба процесса могут существовать вместе.

Из теоретического анализа [2, 10] следует, что изменение v при увеличении давления для параллельно-последовательных реакций может быть вызвано переходом ведущей роли от одной стадии к другой. В частности, максимум на кривой $v(p)$ возникает, если происходит переход режима горения от реакции, слабо зависящей от давления, к реакции с сильной зависимостью, при этом существенным моментом является различие тепловых эффектов реакций, в результате чего меняется эффективная температура горения, т. е. при условии, если производная этой температуры по давлению отлична от нуля.

Для первой стадии разложения ПХА в конденсированной фазе, сопровождаемого сублимацией, $v \leq E/2L \approx 0,5$ (E — энергия активации разложения, L — энергия сублимации (испарения) [9]). Вторая стадия — газофазная реакция, по-видимому, бимолекулярна [11], что предполагает $v = n/2 = 1$. Интересно отметить то обстоятельство, что из-за наложения факторов кинетической и тепловой природы величина v_{\max} в переходной области может быть выше, чем значения v в простых однопозонных режимах горения.

Таким образом, максимум на кривой $v(p)$, наблюдаемый при горении ПХА и некоторых смесевых систем, обусловлен механизмом горения окислителя. Суть его состоит в совместном влиянии процессов в конденсированной и газовой фазах и изменении относительной роли их при увеличении давления. Кроме того, на изменения v при $p > 150$ атм су-

щественное влияние оказывает неустойчивость режима горения, выражающаяся в сильной зависимости скорости горения от чистоты и плотности продукта, оболочки и других факторов и проявлении колебательного характера процесса горения [13].

Для многих топлив, состоящих из ПХА достаточно высокой дисперсности и полимерных горючих, характерная особенность состоит в том, что после максимума в области повышенных давлений снова наблюдается рост v . Это приводит к образованию минимума на кривой. Причина этого явления связана с конкуренцией другого химического процесса — взаимодействия между окислителем и продуктами его разложения, с одной стороны, и углеводородами и продуктами их превращения — с другой. Скорость этой реакции определяется не только кинетическими факторами, но также диффузией и теплообменом между компонентами, зависящими в первую очередь от характерного размера окислителя [12].

Рассмотрим в рамках этой концепции некоторые детали и особенности зависимости $v(p)$ для смесевых топлив. Весьма показательна трансформация «хвоста» кривой $v(p)$ (повышения v на конечном участке рабочего диапазона давлений): он отсутствует для легко деполимеризующегося и летучего ПММА, появляется у топлива с полистиролом, усиливается при одновременном превращении «ямы» (минимума) в плато у битума (см. рис. 1). Поэтому вид «хвоста» может косвенно характеризовать интенсивность диффузионно-кинетического углеводородного пламени и степень его влияния на параметры горения.

В свете этих представлений логично объясняется и вид зависимости $v(p)$ для систем с окислителем различной дисперсности — «хвост» отсутствует для топлива с крупным ПХА, а в случае мелкого ПХА непрерывно растет v (см. рис. 2).

По виду кривой $v(p)$ можно также судить о степени и месте влияния катализатора во фронте горения (см. рис. 4). Отсутствие «хвоста» у железоорганического катализатора указывает, по-видимому, на преимущественное влияние его на термическое разложение ПХА в конденсированной зоне и его наличие в случае медьорганического соединения коррелирует с дополнительным эффектом влияния катализатора на процессы в газовой зоне. В тоже время развитость «хвоста» для топлива без катализатора выявляет относительно высокую роль углеводородного пламени в процессе горения.

В заключение сделаем следующие выводы:

1) использование метода сплайна при обработке экспериментальных данных по зависимости скорости горения от давления позволяет выявить некоторые особенности и детали в изменении коэффициента v с давлением и получить дополнительную информацию о механизме горения;

2) максимум на кривой $v(p)$ обусловлен последовательно-параллельным превращением ПХА в конденсированной и газовой фазах и изменением относительной роли химических стадий, различным образом зависящих от давления;

3) наблюдаемый для многих систем минимум на кривой $v(p)$ в области повышенных давлений, трансформирующийся в ряде случаев в плато или перегиб на кривой, обусловлен интенсивностью взаимодействия между окислителем и горючим (углеводородное пламя), зависящего от кинетики, диффузии и теплообмена между компонентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петухова Л. Б., Перегудова Т. В. и др. О методах расчета экспериментальной зависимости скорости горения от давления // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 36.
2. Анализ зависимости скорости горения твердых топлив от давления с использованием банка данных: Отчет ИХФЧ РАН.— Черноголовка, 1991.
3. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. и др. Зависимость скорости горения перхлората аммония от плотности // ПМТФ.— 1964.— № 1.— С. 131.
4. Hightower Y. D., Price E. W. Combustion of ammonium perchlorate // 11th Symp. Int. on Combust.— 1967.— P. 463.
5. Максимов Э. И., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. О закономерностях и механиз-

- ме горения перхлората аммония // Изв. АН СССР. Сер. хим.—1966.— № 3.— С. 422.
6. Fong C. W., Smith R. F. The effect of binder, particle size and catalys on the burning rates of PETN and RDX composite propellants // Combust. Sci. Technol.—1988.— 57.— P. 1.
 7. Kubota N. et al. Combustion of nitramine composite propellants // AIAA Paper.—1981.— 81.— P. 1582.
 8. Fong C. W., Hamshere B. L. The mechanism of burning rate catalysis in composite propellants by transition metal complexes // Combust. Flame.—1986.— 65.— P. 71.
 9. Manelis G. B., Strunin V. A. The mechanism of ammonium perchlorate burning // Ibid.—1971.— 17.— P. 69.
 10. Струнин В. А., Фирсов А. Н. и др. Режимы горения летучих веществ, разлагающихся в конденсированной и газовой фазах // ФГВ.—1986.— 22, № 1.— С. 40.
 11. Орлов В. Н. Исследование высокотемпературной кинетики процессов, протекающих при горении перхлората аммония и смесевых систем: Канд. дис.—Новосибирск, 1983.
 12. Струнин В. А., Фирсов А. Н. и др. Закономерности гетерогенного горения слоевой системы // ФГВ.—1989.— 25, № 5.— С. 25.
 13. Boggs T. L. Deflagration rate, surface structure and subsurface profile of self-deflagration single crystals of ammonium perchlorate // AIAA. J.—1970.— 8, N 5.— P. 867.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 27/VII 1992

УДК 546.621 + 541.182.024

*Ю. А. Мазалов, В. В. Богданова, Л. С. Ивашкевич,
Г. Я. Павловец, В. В. Чиннов*

СОСТАВ И СТРУКТУРА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Методами рентгенографии, калориметрии и атомно-эмиссионного анализа исследованы состав и структура ультрадисперсных порошков на основе алюминия. Образцы получены совместной электродуговой плазменной переконденсацией алюминия и легирующего металла (медь, хром, цинк, кобальт). Установлено, что состав и структура легированных ультрадисперсных порошков алюминия определяются природой легирующего металла.

Одно из эффективных направлений повышения реакционной активности алюминия — перевод частиц металла в ультрадисперсное состояние (размер частиц менее 1 мкм). Ультрадисперсные порошки (УДП), полученные высокоскоростным (более 10^6 К/с) охлаждением металлов в жидком и парообразном состояниях, характеризуются нарушением идеальной структуры кристаллов, что обуславливает повышение их реакционной способности. Один из путей дальнейшего увеличения последней — легирование алюминия другими металлами, так как вакансии, примесные атомы внедрения и замещения повышают дефектность структуры и, следовательно, реакционную способность.

Неравновесные условия совместного осаждения алюминия и легирующего металла оказывают влияние на растворимость последнего в твердом алюминии и на фазовый состав продуктов (см., например, [1]).

В настоящей работе исследованы состав и структура УДП, полученные электродуговой плазменной переконденсацией Al и легирующего металла, в качестве которого использовались Cu, Cr, Zn и Co.

В экспериментах использовались металлические алюминий, медь, хром, цинк и кобальт марки ч. Исходное массовое содержание легирующего металла составляло 5%. УДП получены совместной переконденсацией Al и легирующего металла по методу [2]. При этом скорость охлаждения металлов составляла 10^6 К/с. Элементный состав полученных

© Ю. А. Мазалов, В. В. Богданова, Л. С. Ивашкевич, Г. Я. Павловец, В. В. Чиннов, 1993.