

Из (4) и (6)

$$X'' = \frac{G}{Dt} \frac{Dt - X}{Dt - l} \left[X' - \frac{X}{t} + \frac{1}{2} \frac{Dt - X}{Dt - l} \frac{l}{t} \right]^2 \quad (7)$$

Можно положить $l = D = 1$, что эквивалентно переходу к новым, безразмерным переменным

$$X \rightarrow \frac{X}{l}, \quad t \rightarrow \frac{Dt}{l}$$

Тогда (6) и (7) преобразуются в

$$X'' = \frac{G}{t} \frac{t - X}{t - 1} \left[X' - \frac{X}{t} + \frac{1}{2t} \frac{t - X}{t - 1} \right]^2 \quad (8)$$

$$M = 2t \frac{t - 1}{t - X} \left[X' - \frac{X}{t} + \frac{1}{2t} \frac{t - X}{t - 1} \right] \quad (9)$$

Уравнение (8) интегрировалось с начальными условиями $X_0 = 1.1, 1.5, 2.0$ и при различных значениях параметра $G = 3, 10, 30, 100, 300$. Одновременно по (9) подсчитывалось число Маха M . Результаты сводятся к следующему:

1) При минимальном из выбранных X_0 , т. е. $X_0 = 1.1l$, предельная скорость шарика заметно меньше рассчитанной по (5), а обтекание становится дозвуковым при скоростях, заметно меньших предельной. Это иллюстрируется фиг. 2, где пунктирная кривая 1 соответствует предельной скорости шарика (отнесенной к D) при $X_0 = 1.1l$, а пунктирная кривая 2 — скорости шарика в момент, когда $M = 1$, при том же условии $X_0 = 1.1l$.

2) При дальнейшем увеличении X_0 кривая 2 быстро приближается к 1, и уже при $X_0 = 1.5l$ они становятся неразличимыми в масштабе фиг. 2. Вместе с тем обе кривые приближаются к сплошной.

Нагрузки, действующие на шарик в процессе разгона, можно охарактеризовать отношением ускоряющей силы к поперечному сечению шарика $\sigma = F / \pi r^2$. Очевидно

$$\sigma = 4/3 r \rho_1 X'' \quad (10)$$

Для сохранности шарика необходимо, чтобы величина σ не превосходила некоторое, свойственное данному материалу, критическое значение σ_* . Из (10) следует, что сохранность шарика легче всего достигается путем уменьшения его размера.

Необходимо отметить, что в действительности скорость шарика определяется не только параметрами D и G , но и видом зависимости $\gamma = \gamma(\rho)$ для выбранного ВВ. Для большинства ВВ по мере разрежения γ уменьшается примерно от 3 до 1.25. Исходное предположение $\gamma = \text{const} = 3$ приводит к занижению расчетной скорости относительно действительной.

Автор признателен А. Е. Хопёрскому за помощь и внимание к работе.

Поступила 31 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Станюкович К. П. Неустановившиеся движения сплошной среды. Гостехтеоретиздат, 1955, стр. 440.
2. H o d g e s A. J. The Drag Coefficient of Very High Velocity Spheres. J. Aeronaut. Sci., October 1957, 24, No, 10, p. 755.

ОБ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашени

(Москва)

При горении взрывчатых веществ (ВВ) и порохов реакции превращения являются сложными и протекают в несколько последовательных стадий [1-4]. Обычно одна из этих стадий «ведущая» и определяет, задает скорость горения, другие стадии — «подчиненные», или совсем не влияют на скорость горения, или влияют слабо. Не учитывая взаимодействия стадий, ограничимся рассмотрением одной ведущей стадии, температуру которой будем обозначать T_g (эффективная температура).

Известно [3], что для реакций, протекающих в конденсированной фазе бездымного пороха, характерна температура 600—700° К. Реакциям в дымо-газовой фазе [3] соответствует температура [5] 1200—1500° К; эти же температуры могут быть у реакций в газовой фазе при неполном химическом превращении.

Возможность оценки T_g — температуры ведущей стадии реакции, позволяет приблизительно установить ее характер. Было отмечено [6], что значение температурного коэффициента скорости горения $\beta = d \ln u / d T_g$, определяемого зависимостью скорости горения u от начальной температуры T_0 , играет роль своеобразного индикатора, указывающего значение T_g .

По Зельдовичу [2] (с учетом только наиболее сильной экспоненциальной зависимости)

$$u \sim \exp\left(\frac{-E}{2RT}\right) \quad (1)$$

где E — энергия активации и T — температура горения.

Отношение скоростей горения u_2 / u_1 при разных температурах горения T_2 и T_1 будет

$$\frac{u_2}{u_1} \sim \exp\frac{E(T_2 - T_1)}{2RT_1T_2} \quad (2)$$

Пусть ΔT_0 — увеличение начальной температуры исходного вещества. Если $\Delta T_0 = \Delta T = T_2 - T_1$ и при этом $\Delta T \ll T_1$, то, обозначая $T_1T_2 = T_0^2$, получим

$$\frac{u_2}{u_1} \sim \exp\frac{E\Delta T_0}{2RT_0^2} \quad (3)$$

определению температурного коэффициента

$$\frac{u_2}{u_1} \sim \exp(\beta\Delta T_0) \quad (4)$$

Сравнивая (3) и (4), получим

$$\beta \approx \frac{E}{2RT_0^2}, \quad T_0 \approx \sqrt{\frac{E}{2R\beta}} \quad (5)$$

Если удельная теплоемкость конденсированного вещества c' отличается от удельной теплоемкости продуктов горения c_p , то

$$T_0 \approx \sqrt{\frac{E}{2R\beta} \frac{c'}{c_p}}$$

Если ведущей будет реакция в конденсированной фазе, то вопрос существенно осложняется и ΔT заведомо не равно ΔT_0 . В этом случае (при $\Delta T_0 \ll T_0$)

$$\beta = \frac{d \ln u}{dT_0} \approx \frac{E}{2RT_0^2} \frac{dT}{dT_0} = \frac{E}{2RT_0^2} \xi, \quad T_0 \approx \sqrt{\frac{E}{2R\beta} \xi} \quad (1 > \xi > 0)$$

Несколько иной подход к проблеме был использован А. Г. Мержановым [7].

Отметим, что у систем, которые будут рассматриваться далее, ведущая реакция идет преимущественно в газовой фазе.

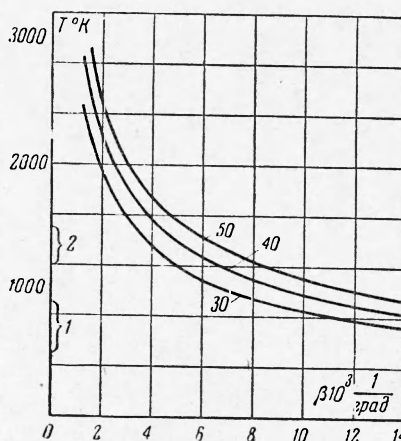
При практическом определении β измеряют скорость горения u_j при разных начальных температурах T_{0j} ; убедившись, что в принятом температурном интервале $\ln u_j$ пропорционален T_{0j} , вычисляют

$$\beta = \frac{\ln(u_2 / u_1)}{T_{02} - T_{01}}$$

Напомним, что, например, для $\beta = 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ при изменении T_0 на 1° скорость горения изменится на 0.1%.

На фиг. 1 дано значение T_0 , К (ось ординат) в функции от значения β (ось абсцисс), вычисленное по формуле (5) для трех значений энергии активации 30, 40, 50 ккал/моль (указаны на кривых). График наглядно показывает, что, так как E входит под корнем, даже значительным различиям в E соответствует умеренное различие в T_0 . На фиг. 1 скобкой 1 отмечены ориентировочные интервалы температур реакции в конденсированной фазе, скобкой 2 — интервал температур дымо-газовых реакций или газовых реакций с неполным выделением тепла¹.

В настоящей работе оценена T_0 согласно (5) для некоторых хорошо изученных ВВ: нитрогликоля, нитроглицерина (желатинированного), метилнитрата, тетрила, гексогена и тротила. Для первых трех веществ β вычислены по данным значениям $u(T_0)$ [8]. Для последних трех веществ приводятся значения $u(T_0)$, определенные здесь экс-



Фиг. 1. Связь «эффективной» температуры с температурным коэффициентом скорости горения для значений $E = 30, 40, 50$ ккал/моль

¹ Как уже отмечалось выше, рассматривается простейший случай одной ведущей реакции. Задача существенно усложняется, если на скорость горения влияют одновременно, например, и реакция в конденсированной фазе и реакция в дымо-газовой фазе. Тогда получаем некоторое «промежуточное» β и промежуточное T_0 .

периментальным путем. Опыты проводились с веществами, запрессованными до плотностей, близких к максимальным. Разогрев до разных T_0 осуществляли в электропечи, которая могла помещаться в бомбу постоянного давления. Температуру образца определяли используя термопару, скорость горения при повышенном давлении измеряли при помощи пьезодатчика, фиксирующего время горения образца заданной длины. При атмосферном давлении время горения фиксировали секундомером. Диаметры цилиндрических образцов были 10 и 20 мм. Результаты приведены в таблице.

Таблица

ВВ	p , ата	$\beta \cdot 10^3$ 1/град	E , ккал/моль	$T_э$, °К	$T_э'$, °К	T_{\max} , °К
Нитрогликоль	1	4.8	37	1390	1400	3400
»	5	—	37	—	1600	3400
Тетрил	1	4.3	37	1470	1400	2800
»	5	—	37	—	1500	2800
»	10	—	37	—	1600	2800
»	20	3.5	37	1630	—	2800
Нитроглицерин	1	5.1	37	1350	—	3300
Метил-нитрат	1	6.7	37	1180	—	3200
Гексоген	1	3.2	37	1700	—	3300
Тротил	1	3.75	45	1730	—	2000

Столбец 2 указывает давление, при котором проводились опыты.

В столбце 3 приведены полученные значения β , которые, как правило, относятся к температурному интервалу 20—70° С (для метил-нитрата взят интервал 0—40° С). Значение E для всех ВВ, кроме тротила, принято равным 37 ккал/моль. Отметим, что для ряда соединений $RO - NO_2$ и $RO - NO$ (R — углеводородный радикал) энергия разрыва связи, указанной черточкой, близка к 37 ккал/моль [9]. Для указанных ВВ близкое значение E было рекомендовано А. И. Сербиновым [10]. Для тротила принято значение $E = 45$ ккал/моль.

В столбце 5 даны значения $T_э$, вычисленные по (5).

В столбце 7 дано приближенное значение T_{\max} , максимально достижимой (термодинамической) температуры горения, которая может быть реализована в благоприятных условиях и, в частности, при достаточно высоком давлении. Если давление невелико, то химическое превращение неполное, самая высокая температура будет при горении ниже T_{\max} . Эту конечную температуру будем называть $T_к$.

В случае нитрогликоля и тетрила получена запись $T(t)$ — температуры в функции времени в некоторой точке при прохождении тепловой волны горения. Для записи были использованы вольфрамовый (5% рения) — вольфрамениевые (20% рения) 30 мк термопары, расположенные в ВВ. Из записи $T(t)$ определялась $T(x)$ — пространственная форма тепловой волны горения. В работе П. Ф. Похила, В. М. Мальцева, Г. В. Лукашени [5] дифференцированием кривой $T(x)$ была установлена зона наибольшей скорости тепловыделения при горении бездымного пороха, которая и будет зоной ведущей реакции ($T_э = 1300^\circ$ К при $p = 50-100$ ата). Наши записи не использовали подобным путем, но тем не менее были сделаны определенные выводы.



Фиг. 2. Схема записи $T(t)$ -температуры в функции времени при прохождении фронта горения, нитрогликоль при $p = 5$ ата



Фиг. 3. Схема записи $T(t)$ для тетрила при $p = 10$ ата, стрелкой указан максимальный градиент (точка перегиба)

На фиг. 2 дана схема записи $T(t)$ при горении нитрогликоля ($p = 5$ ата). Температура возрастает вверх; время — слева направо (слева термопара находилась в жидкости исходной температуры; справа — в продуктах горения). На участке A температура быстро растет (спай термопары уже в газовой фазе), dT/dx — максимально. На участке B рост температуры приостанавливается, возникает температурная «площадка». На участке C температура растет дальше до значения $T_к$, но dT/dx здесь меньше, чем на участке A . Очевидно, что ведущая реакция идет в зоне A ; зона же C будет подчиненной зоной «догорания», мало влияющей на скорость горения (иногда эта зона вообще отсутствует). Часто записи имеют вид, схема которого изображена на фиг. 3 (тетрил $p = 10$ ата). Здесь нет «площадки», но максимальный температурный

градиент (указан стрелкой) находится также при температурах, значительно меньших T_{κ} . Приводимые в столбце 6 таблицы значения T'_g относятся или к «площадкам» или к точкам «перегиба» и по существу представляют собой значение эффективной температуры, оцененное непосредственно по записи $T(t)$. Точность определения T'_g не высока (особенно при фиксации по «перегибам») и составляет $\pm 100^\circ$. Значения T_g и T'_g хорошо согласуются¹. Во всяком случае несомненно, что T_g всех обследованных ВВ (кроме тротила) значительно меньше T_{\max} . Более того, при малых давлениях у большинства ВВ, по-видимому, T_g ниже T_{κ} . Это совершенно несомненно для нитрогликоля и тетрила, у которых была снята запись $T(t)$. Так, у нитрогликоля (фиг. 2) при 5 *ama* $T_g = 1600^\circ$ К, а T_{κ} выше 2000° К. Отметим кстати, что оценка T_{κ} по составу продуктов может дать значение, превышающее фактическое T_{κ} .

Неоднократно отмечалось (см., например, [8]), что при попытках использовать теорию Зельдовича якобы получаются чрезмерно большие значения энергии активации. При этом вместо T_g неверно использовали или T_{κ} (оцениваемое по составу продуктов горения) или даже T_{\max} . Конечно, при таком неправильном использовании теории значение $E = 2R\beta T^2$ может оказаться чрезмерным. Аналогичным образом, если хотя бы учесть влияние инертных примесей, то необходимо оперировать с T'_g , а не с T_{\max} . Результаты наших опытов близки к результатам для бездымного пороха [5]. В обоих случаях значения T_g близки и намного ниже T_{\max} . Последняя достигается в результате сравнительно медленного процесса в заключительной стадии, мало влияющего на скорость горения. Подчеркнем, что некоторые из ВВ, указанных в таблице, весьма летучи. Суммарно экзотермического процесса в конденсированной фазе у них нет; диспергирование или отсутствует или не влияет на реакцию и лишь несколько изменяет кинетику испарения. Уже давно [1] было отмечено, что у нитрогликоля при сравнительно низкой температуре происходит относительно быстрое превращение до NO, что естественно объяснить низким значением энергии активации соответствующих реакций.

Можно предположить, что, напротив, высокотемпературное превращение NO в N_2 (вкуче с другими реакциями) связано с высоким значением энергии активации. Уже отмечалось, что энергия разрыва N—O связи у некоторых молекул $RO - NO_2 \sim 37$ ккал/моль; соответствующая же энергия для молекулы NO порядка 150 ккал/моль [9]. Полученное значение T_g изученных ВВ указывает, что сравнительно быстрые газовые реакции промежуточных продуктов (с частичным образованием NO) при умеренных температурах имеют место и у других ВВ кроме нитрогликоля, по-видимому, они должны играть существенную роль и для зоны дымо-газовых реакций бездымного пороха.

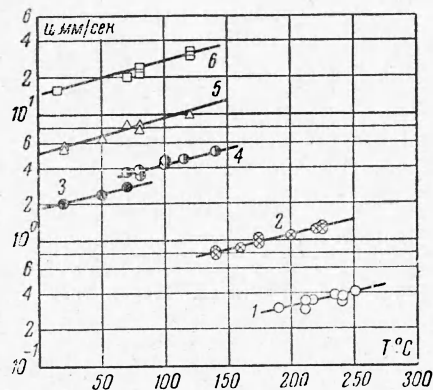
Обратим теперь внимание на весьма существенное обстоятельство, вытекающее из данных таблицы. Были проведены опыты не только при атмосферном, но и при умеренно повышенных давлениях. Совершенно несомненно, что как T_g , так и T'_g увеличиваются при повышении давления. Не исключено, что для некоторых ВВ при достаточно большом повышении давления T_g станет близким к T_{\max} . Рост T_g по мере роста p связан не со сдвигом равновесия, а с большей завершенностью химического превращения, ускоряющегося при повышении давления, с усилением влияния заключительной стадии реакции (зона «догорания») и с увеличением доли NO, превращающейся в N_2 , и других аналогичных реакций уже в основной ведущей стадии (зона А, фиг. 2). Если это так, то E_g — эффективные (кажущиеся) значения энергии активации по мере роста давления должны несколько возрастать. Уже отмечалось, что реакции, включающие превращения NO в N_2 (и пр.) должны быть связаны с большим значением E . Если эти реакции хотя бы частично включены в основную стадию, то E_g естественно несколько возрастает. Отметим, не входя в детали, что отсутствие поправки на различие удельных теплоемкостей исходного вещества и продуктов горения несколько завышает T_g . Напротив, рост E_g и отсутствие учета влияния степенных членов формулы Зельдовича, напротив, несколько занижают T_g .

Отметим, что записи фиг. 2 и 3 непригодны для количественной характеристики тепловой волны в конденсированной фазе и для определения T_n температуры ее поверхности. Так, по записи для нитрогликоля при $p = 5$ *ama* толщина прогретого слоя получается на два порядка большей, чем она должна быть; температура поверхности, фиксируемая по точке перелома кривой $T(t)$, получается на 50° ниже истинной. Эти отклонения — результат искажающего действия спая термпары [11], которое в области газовой фазы значительно меньше.

¹ Введение поправки на различные теплоемкости и учет степенной (а не только экспоненциальной) зависимости в формуле Зельдовича мало меняет T_g . Эти поправки взаимно компенсируются.

Интересны результаты оценки T_0 для перхлората аммония, для которого опубликованы результаты прямых измерений температур при помощи термопар.

Так, в работе [12] определено, что температура продуктов горения перхлората аммония при давлении 100 атм составляет 1200° К. В работе [13] измерили (термопарой) температуру продуктов горения при атмосферном давлении. Для того чтобы перхлорат аммония при этом горел, его или подогревали или добавляли к нему небольшое количество горючего. Было установлено, что устойчивое горение становится возможным, когда температура продуктов также достигает 1200° К. Если вещество дополнительно подогревать (или добавить горючего), то температура продуктов растет и увеличивает скорость горения. Температура же поверхности горящего перхлората аммония (по измерению инфракрасного излучения) при этом не меняется. Был сделан убедительный вывод [13], что ведущей реакцией горения перхлората аммония является реакция в газовой фазе при температуре, близкой к 1200° К; расход конденсированной фазы определяется процессом, имеющим характер сублимации, скорость которой задается температурным градиентом у поверхности.



Фиг. 4. Зависимость $\ln u$ (u в мм/сек) от T_0 °C для разных серий опытов с перхлоратом аммония

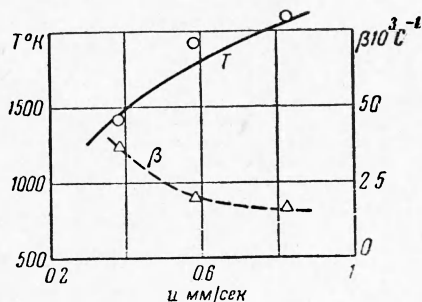
ординат—скорости горения в логарифмической шкале и мм/сек) приведены полученные результаты. Различные прямые относятся к разным сериям опытов. Использовался перхлорат аммония без катализатора (ПА) и катализированный 3% хромита меди [12] (КПА, при) разной плотности, при атмосферном и повышенном (в бомбе постоянного давления) давлении; на фиг. 4 приняты обозначения для серий опытов

1 — ПА	$p = 1 \text{ атм}$	$\rho \approx 1.1 \text{ г/см}^3$
2 — КПА	$p = 1 \text{ атм}$	$\rho \approx 1.85 \text{ г/см}^3$
3 — КПА	$p = 1 \text{ атм}$	$\rho \approx 0.75 \text{ г/см}^3$
4 — ПА	$p = 20 \text{ атм}$	$\rho \approx 1.85 \text{ г/см}^3$
5 — ПА	$p = 40 \text{ атм}$	$\rho \approx 1.85 \text{ г/см}^3$
6 — КПА	$p = 50 \text{ атм}$	$\rho \approx 1.85 \text{ г/см}^3$

Опыты начинались или с комнатной или с той начальной температуры, при которой перхлорат аммония в данной серии начинал устойчиво гореть. Для каждой серии соблюдается условие $\ln u \sim T_0$. При одинаковом T_0 и получаются разными, но наклон всех прямых (дающий значение β) для всех серий одинаков. Это означает, что β постоянно не только для данной серии, но и для всех серий. Фактически β колеблется в пределах $5.6-6.0 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$. Средним значением будет $\beta = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$. Для оценки T_0 использовалось значение E по данным сравнительно новых исследований [14,15], согласно которым энергия активации перхлората аммония порядка 27—32 ккал/моль. В дальнейшем применяется среднее значение $E = 30 \text{ ккал/моль}$. Тогда согласно [6] имеем $T_0 \approx 1140 \text{ °K}$, что весьма близко к значению, полученному измерениями [14], и хорошо согласуется с выводом о том, что ведущая реакция идет в газовой фазе¹ при $T = 1100-1200 \text{ °K}$. Отметим, что в условиях, когда возможно устойчивое горение перхлората аммония, $T_0 \approx T_{\text{к}}$. При максимально возможном выделении тепла температура продуктов перхлората аммония могла бы достигнуть 1500—1600° К.

Как уже отмечалось выше, было установлено [13], что малые добавки горючего

¹ К этому же выводу приводит установленный факт независимости массовой скорости горения катализированного перхлората аммония (не плавящегося при горении) от плотности в широком диапазоне изменения последней (от 1.65 до 0.75 г/см³) при $p = 1 \text{ атм}$.



Фиг. 5. Зависимость β и T_0 от скорости горения для перхлората аммония с добавкой горючего

к перхлорату аммония увеличивают как скорость горения, так и температуру продуктов. Одним из видов горючего служил параформальдегид. Было исследовано влияние на β и T_g добавки весьма близкого по характеру горючего — полиформальдегида. Результаты представлены на графике фиг. 5. Верхняя (сплошная) кривая — это рост температуры продуктов (по измерениям термопарой [13]) с увеличением скорости горения (по мере добавки к перхлорату аммония параформальдегида). Треугольниками, соединенными пунктиром, нанесены температурные коэффициенты (β), определяемые для некоторых значений u (начиная от $T_0 = 20^\circ \text{C}$). По мере возрастания u (из-за увеличения количества горючего) значения β падают. Вычисление T_g ($E = 30 \text{ ккал / моль}$) дало значения, показанные на графике кружками. Их согласие с прямыми измерениями термопарами является хорошим. Правда, использовались значения энергии активации, определенные из опытов по медленному разложению перхлората аммония. При горении даже чистого перхлората аммония некоторую роль должны играть реакции заключительной стадии ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ и т. д.) с их относительно высоким значением E . Это означает, что E_g , особенно у смесей, должно быть выше принятого значения $E = 30 \text{ ккал / моль}$. Учет этого обстоятельства должен увеличить T_g , так же как и учет степенных членов формулы Зельдовича. Однако в случае перхлората аммония и его смесей удельная теплоемкость исходного вещества ниже удельной теплоемкости продуктов горения. Учет этого обстоятельства, напротив, уменьшит T_g . Таким образом, поправки в некоторой мере компенсируют одна другую, что и дает согласие с прямым измерением температуры. У смесей с значительным количеством горючего из-за возможности повышения E_g соответствующие значения T_g необходимо рассматривать как минимальные.

Выводы. 1. Величина температурного коэффициента скорости горения $\beta = d \ln u / dT_0$ дает удовлетворительную оценку T_g — температуры ведущей стадии реакции и указывает характер последней.

Если при энергии активации $E = 30\text{--}50 \text{ ккал / моль}$, а $\beta = 10\text{--}15 \cdot 10^{-3} \text{ 1 / град}$, то $T_g \approx 500\text{--}900^\circ \text{K}$, и реакция в конденсированной фазе играет существенную роль; значения $\beta = 2.5 \cdot 10^{-3}$ и ниже дают $T_g \approx 2000^\circ \text{K}$ и выше и означают, что ведущая реакция идет в газовой фазе при сравнительно высокой температуре.

2. Для изученных ВВ при атмосферном давлении T_g ($1400\text{--}1800^\circ \text{K}$) значительно ниже максимально достижимой температуры при высоких давлениях и для большинства ВВ ниже T_k — конечной температуры продуктов. К аналогичному выводу приводят измерения при помощи термопар. Ведущая реакция идет в газовой фазе и заканчивается образованием продуктов неполного превращения. Заключительная стадия (полное превращение) является процессом сравнительно медленным, возможно, из-за высокой энергии активации процессов, связанных с превращением NO в N_2 и других аналогичных реакций. При увеличении давления T_g возрастает.

3. Определено β перхлората аммония, оказавшееся практически одинаковым ($\sim 5.8 \cdot 10^{-3}$) для разных условий (разные давления, плотности, продукт без катализатора и с последним). Вычисленное $T_g = 1100^\circ \text{K}$ весьма близко к непосредственно измеренному и согласуется с предположением, что ведущая стадия реакции при горении перхлората аммония идет в газовой фазе.

4. По мере добавки к перхлорату аммония небольших количеств горючего и увеличения скорости горения β уменьшается, а T_g возрастает; абсолютные значения последней (полученные из зависимости скорости горения от начальной температуры) хорошо согласуются с прямыми измерениями.

Авторы благодарят А. А. Зенина за помощь при проведении термопарных измерений и Б. С. Ермолаева за участие в опытах по определению температурного коэффициента скорости горения перхлората аммония.

Поступила 13 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Ф. О горении нитрогликоля. Ж. физ. хим., 1940, 14, 1009—1025.
2. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ. Ж. эксперим. и теор. физ., 1942, 12, 498—524.
3. Похил П. Ф. О механизме горения бездымных порохов. Физика взрыва. Сб. № 2, Изд. АН СССР, 1953, 181—212.
4. Марголин А. Д. О ведущей стадии горения. Докл. АН СССР, 1961, 141, № 5, 1131—1134.
5. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Лукашеня Г. В. О горении баллистических порохов. Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 4, 913—916.
6. Беляев А. Ф., Лукашеня Г. В. О зависимости температурного коэффициента скорости горения взрывчатых веществ и порохов от давления. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 6.

7. Мержанов А. Г. О роли диспергирования при горении порохов. Докл. АН СССР, 1960, 135, № 6, 1439—1441.
8. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Госэнергоиздат, М. —Л. 1957.
9. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Справочник Изд. АН СССР, 1962.
10. Сербинов А. И. К вопросу об оценке реакционной способности взрывчатых веществ. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 3, 627—630.
11. Steinberger R. Mechanism of Burning of Nitrate Esters 5. Symp. (Int) Comb., 1954, 205—211.
12. Friedman R., Nugent R., Rumbel K., Scurlock A. Deflagration of Ammonium Perchlorate. 6 Symp. (Int) Comb., 1957, 612.
13. Arden E., Powlings I., Smith W. Observations on the Burning of Ammonium Perchlorate. Comb. and Flame, 1962, v. 1, 21.
14. Galwey A., Jacobs P. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate At Low Temperature. Proc. Roy. Soc., 1960, A 254, 455.
15. Jacobs P., Kurishy A. The Effect of Additives on the thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, 8 Symp. (Int) Comb., 1962, 672.

ЗАМЕЧАНИЕ О ВЛИЯНИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО ОСТАТКА НА ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Н. Н. Бахман (Москва)

Рассмотрим опытные данные по горению конденсированных систем, для которых в определенном интервале давления p скорость горения u падает с ростом p . У части таких систем горение сопровождается образованием конденсированного остатка. Покажем, что для систем, горящих в газовой фазе, наличие плотного слоя конденсированного остатка может служить причиной падения u с ростом p .

Скорость горения u конденсированных систем обычно монотонно растет с ростом давления p , так что производная

$$v = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} > 0$$

Однако описано немало систем, для которых в определенном интервале давлений $v = 0$. Значительно реже встречаются системы, для которых в некотором интервале давлений $v < 0$. Случаи, когда $v = 0$, чаще всего связывают с тем, что в этих условиях ведущая реакция идет в конденсированной фазе [1]. Для смесевых систем в некоторых случаях возможно и другое объяснение, связанное с тем, что горение идет в диффузионном режиме [2].

Что касается случаев, когда $v < 0$, то здесь пока имеются лишь отдельные гипотетические объяснения. Автору известно, что А. Д. Марголин теоретически рассмотрел двустадийное горение при наличии сильного взаимодействия между стадиями и пришел к заключению, что при определенном характере этого взаимодействия скорость горения может падать по мере роста p . В работе [3] падение скорости горения в слоевой системе BaO_2 — плексиглас по мере роста p связывается с обратимостью реакции распада окислителя $\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + 0.5\text{O}_2$.

В данной работе рассматривается другой механизм. Обратим внимание на то, что для многих систем, для которых $v < 0$, горение сопровождается образованием большого конденсированного остатка (горение термита $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$ [1], горение пикрата калия [4] и др.). Покажем, что при определенных условиях наличие конденсированного остатка может само по себе привести к $v < 0$.

Пусть превращение исходной системы идет в две стадии (их взаимодействие опускаем, полагая его тривиальным; будем считать, что вторая стадия — ведущая и целиком определяет скорость первой стадии). На первой стадии исходная система разлагается с образованием конденсированного остатка (в количестве $1 - \vartheta$ г на 1 г исходной системы) и газовых полупродуктов (в количестве ϑ г на 1 г исходной системы). Последние реагируют во второй стадии.

Рассмотрим случай, когда конденсированный остаток образует плотный слой толщиной x_* (через который прорываются пузырьки или струи газовых полупродуктов), а при $x > x_*$ разрыхляется. Соответственно, при переходе через $x = x_*$ скорость газа падает.

Пусть при некотором давлении зона ведущей реакции расположена вне плотного слоя. При увеличении давления эта зона будет приближаться к свежему веществу. Однако как только она подойдет к плотному слою (при $p = p'$), увеличение скорости реакции в газовой фазе уже не сможет увеличить скорость горения, так как зона реакции не сможет проникнуть в слой конденсированного остатка (там скорость газа выше