

6. Ю. А. Кириченко, Б. Н. Олейник, Т. З. Чадович. Тр. институтов комитета стандартов и измерений, вып. 82, 1966.
7. А. А. Вассерман и др. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1953.
9. Ю. А. Поляков. ТВТ, 1968, 1.
10. Е. В. Ткаченко, В. Б. Улыбин, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1969, 5, 1.
11. G. Lengelle. AIAA J., 1970, 11.
12. J. Burgoyne, G. Williams-Leig. Fuel., 1948, 27, 118.
13. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.

УДК 541.427.6 : 126

ВЛИЯНИЕ ОКИСЕЙ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ

*А. Ф. Денисюк, А. Ф. Жевлаков, В. П. Лобковский,
Н. П. Токарев, О. Л. Шамшина*

(Москва)

Известно, что на закономерности горения баллиститных порохов существенное влияние оказывают добавки, содержащие свинец [1], их сочетания с сажой [2] или с соединениями меди [3, 4]. В отношении других веществ, например окисей железа и кобальта, являющихся катализаторами многих окислительно-восстановительных реакций, сведений очень мало; указывается лишь, что они несколько увеличивают скорость горения при умеренно повышенных давлениях [5]. Влияние Fe_2O_3 на горение топлив на основе ПХА изучено подробнее [6, 7]. Представляет интерес более детальное исследование влияния указанных веществ на закономерности горения порохов на основе нитроцеллюлозы (НЦ). В настоящей работе изучено действие добавки 1,5% Fe_2O_3 и Co_2O_3 на скорость горения пороха типа Н в диапазоне давления от 50 мм рт. ст. до 100 атм и на распределение температуры в волне горения при давлении 500 мм рт. ст., 5 и 40 кг/см². Сжигание образцов в вакууме проводили при начальной температуре заряда 120° С. Кроме того, исследовалось влияние добавки 1% Fe_2O_3 на скорость горения и на температурный профиль при горении более простого образца (55% НЦ, 43% НГЦ, 2% централита). Fe_2O_3 вводили сверх 100%. Температура измерялась ленточными П-образными термомпарами (вольфрам+5% рения — вольфрам+20% рения) толщиной 5 мк по методике, описанной в [8]. При каждом давлении проводили не менее трех опытов.

Результаты измерений скорости горения приведены на рис. 1. Отметим, что устойчивое горение эталонного пороха и образца с Co_2O_3 начинается с 50, а образца с Fe_2O_3 — со 100 мм рт. ст. До давления 250 мм рт. ст. добавки не оказывают влияния на скорость горения пороха, а выше 250 — уменьшают ее. Так, при $p=500$ мм рт. ст. разница в скоростях горения эталонного образца и образцов с Fe_2O_3 и Co_2O_3 составляет 45 и 20% соответственно.

Температурные профили для всех трех образцов были получены при $p=500$ мм рт. ст., где разница в скоростях горения наибольшая.

Из рис. 2 видно, что Co_2O_3 существенно влияет на распределение температуры над поверхностью пороха (выше 400° С), сильно увеличивая скорость тепловыделения в дымогазовой зоне и повышая максимальную температуру горения на 350° С.

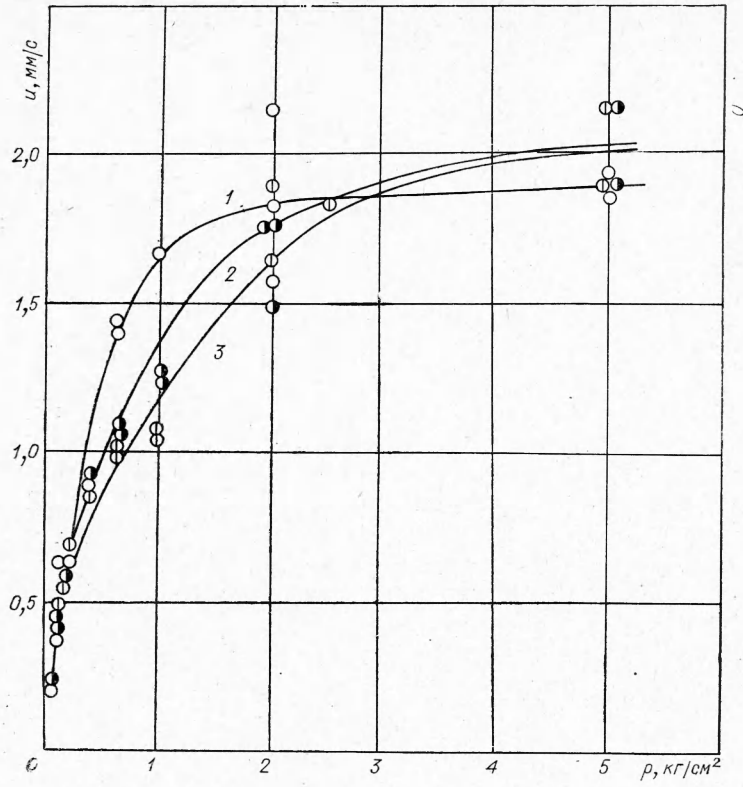


Рис. 1. Зависимость скорости горения пороха Н от давления при $T_0 = 120^\circ \text{C}$.
 1 — эталонный образец; 2 — образец с 1,5% Co_2O_3 ; 3 — образец с 1,5% Fe_2O_3 .

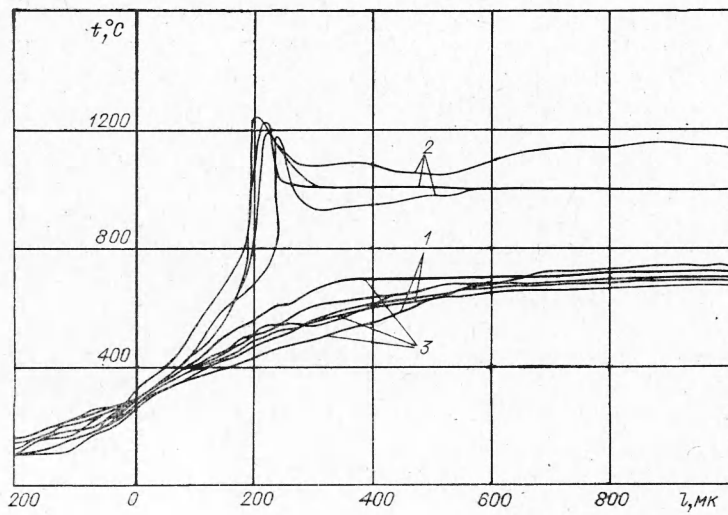


Рис. 2. Распределение температуры в волне горения пороха Н при $p = 500$ мм рт. ст. и $T_0 = 120^\circ \text{C}$ (обозначения см. на рис. 1).

Результаты обработки осциллограмм опытов с порохом Н при $p=500$ мм рт. ст. и $T_0=120^\circ\text{C}$

Порох	u , мм/с	$\frac{dT}{dx} \cdot 10^{-4}$, град/см	$T_{\text{п}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	$Q_{\text{хим}}$, кал/г	Q_{λ} , кал/г	$\frac{Q_{\lambda}}{Q_{\lambda} + Q_{\text{хим}}} \cdot 100\%$
Эталон	1,45	0,9	308	870	69	6,5	~9%
Образец с Fe_2O_3	1,20	1,2	304	850	63	10,2	~14%
Образец с Co_2O_3	1,16	1,4	306	1200	57	17,6	23%

По температурным профилям было рассчитано количество тепла, приходящее в конденсированную фазу из газов (Q_{λ}), и по уравнению теплового баланса [7] количество тепла, выделяющегося в к-фазе за счет протекающих в ней химических реакций ($Q_{\text{хим}}$). Из таблицы видно, что тепловыделение в к-фазе для образцов с катализаторами несколько меньше, а теплоприход из газовой фазы больше, чем для эталонного пороха. Последний для образцов с Fe_2O_3 и Co_2O_3 составляет 14 и 23% соответственно от общего запаса тепла в к-фазе. Отметим, что в данной работе не придавалось особого значения определению $T_{\text{п}}$ и связанному с ней абсолютному количеству тепла, выделяющегося в к-фазе. Поэтому было проведено сравнительно мало опытов. Полученное значение $Q_{\text{хим}} \sim 70$ кал/г несколько меньше, чем это следует из работ Похила и Зенина (приблизительно 80 кал/г) [8, 9].

В интервале 1—110 кг/см² при $T=20^\circ\text{C}$ добавки не влияют на скорость горения пороха Н.

Температурные профили были получены также при давлении 5 и 40 кг/см². При 5 кг/см² катализатор увеличивает скорость реакций, протекающих в пародымогазовой зоне при температуре выше 500°C . Так, скорость нагрева промежуточных продуктов горения от 500°C до 900°C для образца с Fe_2O_3 в 4 раза, а для Co_2O_3 в 5 раз больше, чем у эталона. Кроме того, окись железа на 260°C , а окись кобальта на 400°C увеличивают максимальную температуру горения.

При 40 кг/см² окислы железа и кобальта сильно изменяют распределение температуры в области выше 900°C (рис. 3). Так, для эталона изотерма $T=1600^\circ\text{C}$, удалена от поверхности на 1,5 мм, а для образцов с Fe_2O_3 и Co_2O_3 на 0,4 мм и 0,25—0,3 мм соответственно. При этом у образца с добавками нет температурной «площадки» в газовой фазе, которая в случае эталона находится на расстоянии 0,1 мм от поверхности горения (при $t=1000\text{—}1100^\circ\text{C}$) и имеет протяженность 0,1—0,3 мм. $T_{\text{п}}$ для всех образцов одинакова.

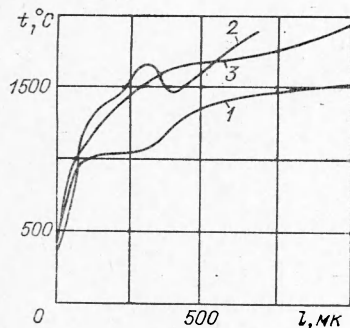


Рис. 3. Распределение температуры в волне горения пороха Н при $p=40$ кг/см² и $T_0=20^\circ\text{C}$ (обозначения см. на рис. 1).

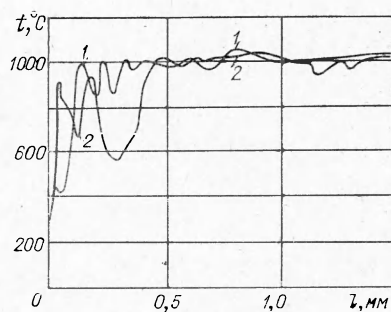


Рис. 4. Распределение температуры в волне горения модельного образца при $p=2$ кг/см² и $T_0=20^\circ\text{C}$.
1 — эталонный образец; 2 — образец с 1,5% Fe_2O_3 .

Изучение влияния 1% Fe_2O_3 на скорость горения модельного образца пороха показало, что при давлении 2—100 $\text{кг}/\text{см}^2$ она существенно не изменяет скорость горения (так, при 40 $\text{кг}/\text{см}^2$ прирост скорости составляет 10%, а при 2 $\text{кг}/\text{см}^2$ он отсутствует).

В отличие от пороха Н окись железа в модельном образце пороха не влияет на распределение температуры в волне горения при 2 и 40 $\text{кг}/\text{см}^2$. При 2 $\text{кг}/\text{см}^2$ горение пороха с добавкой и без нее сопровождается сильными колебаниями температуры, которые с удалением от поверхности уменьшаются и затем прекращаются (рис. 4). У образца с Fe_2O_3 эти колебания меньше.

Из приведенных результатов следует, что влияние добавок на реакции, протекающие при горении пороха, зависит от состава и давления, при котором порох горит. Можно считать, что они не изменяют T_n . Это объясняется, видимо, тем, что T_n , как это предполагается в работах [4, 10], является температурой кипения пластификаторов и определяется давлением, при котором происходит горение. При одинаковой температуре поверхности количество тепла, содержащегося в к-фазе, для всех образцов одинаково. При этом тепловыделение в к-фазе для образцов с добавкой будет несколько меньшим, чем у образца без добавки, так как из дымогазовой зоны теплоприход для них больше, чем у эталона. Некоторое уменьшение скорости горения при введении окисей можно объяснить тем, что они, не снижая T_n , уменьшают скорость тепловыделения в к-фазе, поскольку скорость горения определяется не общим количеством тепла, а скоростью его выделения (вернее, она пропорциональна корню квадратному из скорости тепловыделения). Поэтому можно считать, что обе добавки являются ингибиторами реакции в к-фазе, в которой, как видно из таблицы, выделяется большая часть тепла, необходимого для распространения горения.

Напротив, в зоне над поверхностью горения эти добавки ускоряют реакции, особенно сильно Co_2O_3 , которая также увеличивает и температуру горения. Однако это не компенсирует ингибирующего действия добавок в к-фазе.

В интервале давлений 1 ÷ 110 атм окиси железа и кобальта почти не влияют на скорость горения пороха Н. Однако при $p=5$ и 40 $\text{кг}/\text{см}^2$ они сильно ускоряют реакции, протекающие в пародымогазовой зоне при температуре выше 500 и 900° С соответственно. Но это почти не отражается на скорости горения, т. е. зона с температурой 500 и 900° С, где действуют добавки, не оказывает влияния на скорость горения. При этом давлении (в отличие от случая $p=500$ мм рт. ст. при $T=120^\circ\text{C}$) Fe_2O_3 и Co_2O_3 , по-видимому, не оказывают ингибирующего влияния в к-фазе.

При горении пороха Н в вакууме и при давлении 5 и 40 $\text{кг}/\text{см}^2$ в зоне над поверхностью горения содержатся продукты, богатые углеродом [9]. Они могут образоваться в этой зоне, в частности, за счет разложения динитротолуола и вазелинного масла. В этой связи можно предположить, что одной из причин температурной площадки, которая имеется в газовой фазе (например, при 40 $\text{кг}/\text{см}^2$), является эндотермическая реакция углерода с двуокисью углерода и водой. С повышением давления термодинамическая возможность протекания этих реакций уменьшается [11], и площадка [4] исчезает. Из окислов азота в этой зоне содержится, вероятно, в основном NO, которая характеризуется значительно меньшей реакционной способностью, чем NO_2 [11]. Поэтому скорость экзотермических реакций в области температурной площадки мала. В присутствии Fe_2O_3 и Co_2O_3 происходит увеличение скорости тепловыделения. Это, например, возможно за счет более интенсивного окисления углеродсодержащих продуктов окисью азота. В пользу этого говорит тот факт, что в случае модельного образца, при горении которого должно образовываться гораздо меньше промежуточных продуктов, богатых

углеродом, добавки не влияют в дымогазовой зоне. Не исключено, что на катализаторе происходит разложение NO.

Кроме того, увеличение скорости реакций в зонах над поверхностью пороха в присутствии исследованных окисей принципиально можно объяснить тем, что они, не влияя или влияя слабо на скорость горения, могут частично изменять направление разложения в к-фазе и тем самым изменять состав продуктов, поступающих в лежащие выше зоны, например, увеличивать содержание веществ, обладающих повышенной реакционной способностью, что приведет к увеличению скорости тепловыделения.

Поступила в редакцию
8/Х 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dauerman, Y. A. Tajima. AIAA J., 1968, 4; R. F. Preckel. AIAA J., 1961, 9, 128.
2. R. F. Preckel. AIAA J., 1965, 2, 238.
3. Пат. США № 3138499; Пат. США № 3102834.
4. А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Т. XIV, вып. 6, 1971.
5. D. J. Hewkin, I. A. Hicks, J. Powling. Combustion Science and Technology, 1971, 2, 307.
6. С. U. Puttman. AIAA J. 1969, 2.
7. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков. Докл. АН СССР, 1971, 198, 2.
8. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., 1962.
9. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромьданова, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 3, 1955.
10. В. В. Александров, Э. В. Конев и др. ФГВ, 1966, 2, 1.
11. Уокер, Русинко, Остин. Реакции углерода с газами. М., ИЛ, 1963.

УДК 536.46+621.762.242

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПРОДУКТОВ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ—БОР ОТ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов
(Москва)

Исследование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений [1—3] привело к развитию работ по получению нитридов [4], карбидов [5], боридов, а также к изучению закономерностей горения порошков переходных металлов в азоте [4, 6], смесей порошков переходных металлов с углеродом [5] и бором [7].

Ранее было показано, что при горении смесей элементов возможно получение продуктов с различным соотношением компонентов — в зависимости от того, в каком соотношении взяты порошки реагентов. Так, в системах Ti—B, Nb—B, Ta—B могут быть получены бориды состава MeB и MeB₂, а в системе V—B — бориды V₃B₂, VB и VB₂.

Данная работа посвящена изучению зависимости скорости горения смесей порошков переходных металлов с бором от соотношения компонентов. На основании полученных результатов высказано предположение об образовании в зоне горения фазы ZrB, существование которой в настоящее время является спорным.