

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямпольский Ж. и Прайс С. Взрывы водородо-воздушных смесей в закрытом сосуде при высоком давлении. IV Симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн, Оборонгиз, М., 1958.
2. Smith D. and Angew J. T. The effect of pressure on the laminar burning velocity of methane-oxygen-nitrogen mixtures. VI Symposium (International) on Combustion, New York, London, 1957.
3. Strauss W. A. and Edse R. Burning velocity measurements by the constant — pressure bomb method. VII Symposium (International) on Combustion, London, 1959.
4. Diederichsen J. and Wolfhard H. G. The burning velocity of methane flames at high pressure. Trans. Faraday Soc., 1956, vol. 52, Part 8.
5. Egerton A. C. and Lefevre A. H. Flame propagation: the effect of pressure variation on burning velocities. Proc. Roy. Soc., 1954, A, vol. 222, No. 1149.
6. Rallis C. J. and Tremmer G. E. B. Equations for the determination of burning velocity in a spherical constant volume vessel. Combustion and Flame, 1963, vol. 7, No. 1.
7. Бабкин В. С., Козаченко Л. С. и Кузнецов И. Л. Об измерении скорости распространения пламени методом бомбы постоянного объема. ПМТФ, 1963, № 6.
8. Agnew J. T. and Graiff L. B. The pressure dependence of laminar burning velocity by the spherical bomb method. Combustion and Flame, 1961, Vol. 5, No. 3.
9. Wohl K. and Kapp N. M. Flame stability at variable pressures. Project Meteor Rep., No UAC-42, United Aircraft Corp., 1949.
10. Manton J., Milliken B. B. Study of pressure dependence of burning velocity by the spherical vessel method. Proceedings of the gas dynamics symposium on aerothermochemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, 1956.
11. Эджертон А. и Сен Д. Распространение пламени. Влияния давления на скорость распространения плоского фронта пламени. IV Симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн. Оборонгиз, М., 1958.
12. Lewis B. and von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. Academic Press, INC, New York and London, 1961.
13. Scholte T. G. and Vags P. B. The burning velocity of hydrogen-air mixtures and mixtures of some hydrocarbons with air. Combustion and Flame, 1959, vol. 3, No. 4.
14. Singer J. M., Grumer J., Cook E. B. Burning velocities by the Bunsen-burner method. Proceedings of the gas dynamics symposium on aerothermochemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, 1956.

**О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ
ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ**

А. Д. Марголин, О. И. Нефедова, П. Ф. Похил

(Москва)

Проведено экспериментальное изучение зависимости скорости горения представителей (гексоген, смесь перхлората калия с вольфрамом, цирконием и бензоатом калия) различных групп горючих систем от начальной температуры (от -140° до $+150^{\circ}$). При опытах варьировались соотношения компонентов смеси, плотность заряда и давление инертного газа, в котором производилось сжигание.

Опыты показали, что логарифм скорости горения u ($\lg u$) гексогена и смесей перхлората калия с металлами линейно связан с начальной температурой вещества T_0 . Зависимость $\lg u = f(T_0)$ смеси перхлората калия с бензоатом калия имеет излом.

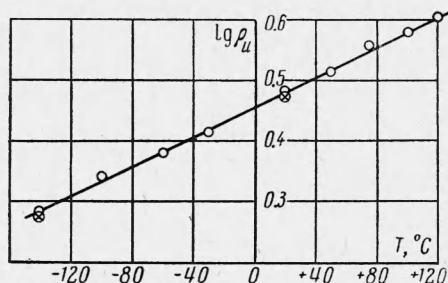
Результаты опытов сопоставлены с гипотезой о переходе ведущей стадии, определяющей скорость горения, с ростом температуры от одной пространственной стадии горения к другой.

Изучение зависимости скорости горения взрывчатых веществ от начальной температуры имеет большое значение для теории горения [1, 2].

Ранее [3, 4] было показано, что зависимость скорости горения u пороха H от начальной температуры T_0 имеет аномальный характер (излом на кривой в координатах

T_0 и $\lg u$). На основании имеющегося представления о механизме горения порохов [5] была выдвинута гипотеза [6] о том, что в области излома ведущая роль переходит от одной пространственной стадии горения к другой. Причем выше температуры излома скорее всего доминирующую роль играет горение в реакционном слое конденсированной фазы, а ниже точки излома — горение над поверхностью конденсированной фазы (в дымогазовой и газовой фазах).

Для проверки упомянутой гипотезы было проведено экспериментальное изучение зависимости скорости горения от начальной температуры (от -140 до $+150^\circ\text{C}$) различных классов горючих систем: гексогена, который по известным данным¹ горит в газовой фазе [5], смесей перхлората калия с вольфрамом и цирконием, при горении которых реакции в газовой фазе, по-видимому, практически не влияют на скорость горения, и смеси перхлората калия с бензоатом калия. При опытах варьировались состав смеси, плотность вещества ρ и начальное давление p . Опыты проводились по методу, описанному в работе [4]. Образцы изучаемых горючих смесей диаметром 5 мм и высотой 10 мм готовились двусторонним прессованием. Образцы меньшей плотности готовились порционным прессованием вещества в плексигласовые трубочки с внутренним диаметром 5 мм и высотой 20 мм. Для скорости горения в данной статье принята размерность мм/сек.



Фиг. 1

Зависимость массовой скорости горения ρu гексогена от начальной температуры при давлении 5 атм представлена на фиг. 1. Точками показана массовая скорость горения зарядов с плотностью 1.72 г/см^3 , а точками с крестиками — скорость горения зарядов с плотностью 1.20 г/см^3 . На фиг. 2 показана зависимость скорости горения гексогена, имеющего плотность 1.72 г/см^3 , от температуры при давлениях 50, 60, 100 атм (прямые 1, 2 и 3 соответственно). По этим экспериментальным данным определялось значение температурного коэффициента скорости горения $\beta = d \ln u / dT_0$.

Зависимость логарифма скорости горения гексогена от начальной температуры во всем изученном диапазоне температур от -140 до $+150^\circ\text{C}$ и давлений от 5 до 100 атм прямолинейна и может быть с достаточной точностью описана постоянным температурным коэффициентом. При давлении 5 атм $\beta = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, при давлении 50 атм $\beta = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, при 60 атм $\beta = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ и, наконец, при 100 атм $\beta = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. В соответствии с литературными данными с ростом давления температурный коэффициент уменьшается [1].

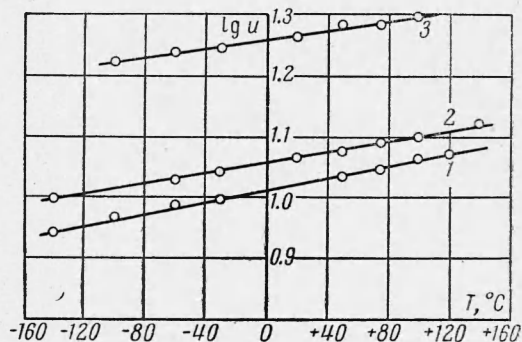
Как видно из фиг. 1, 2, процесс горения гексогена качественно не изменяется при повышении температуры.

При изученных здесь условиях скорость горения гексогена скорее всего определяется реакциями над поверхностью конденсированной фазы, по механизму, предложенному А. Ф. Беляевым. На то, что горение гексогена идет в основном в газовой фазе, указывает также независимость массовой скорости горения от начальной плотности ([1] и фиг. 1 настоящей работы).

Ранее было показано, что гексоген в вакууме не горит, что также указывает на важную роль газовой фазы при горении данного вещества [5].

На фиг. 3 показана зависимость скорости горения смеси 57% Zr + 43% KClO_4 от начальной температуры при атмосферном давлении, на фиг. 4 показана та же зависимость при давлении 5 атм для смеси 50% W + 50% KClO_4 , а на фиг. 5 при атмосферном давлении для смеси 74% W + 26% KClO_4 (прямые 1 и 2 соответствуют плотностям $\rho = 5.59 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 3.60 \text{ г/см}^3$).

¹ А. Ф. Беляев. О механизме [горения взрывчатых веществ. Докторская диссертация, Москва, 1946.

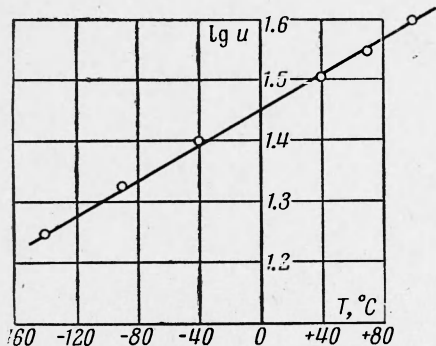


Фиг. 2

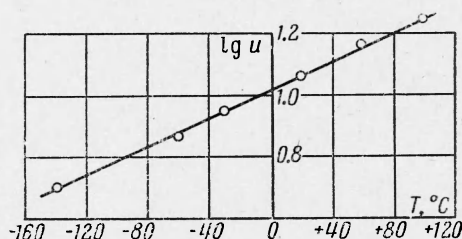
Из фиг. 3, 4, 5 и табл. 1 видно, что зависимость скорости горения смесей перхлората калия с металлами — вольфрамом и цирконием — от начальной температуры с достаточной точностью описывается постоянным температурным коэффициентом.

Смесь 50% W + 50% KClO₄ при атмосферном давлении горит неустойчиво (при температуре +20° подожженная смесь затухает, при -140° смесь не удалось поджечь).

Так как экспериментальная зависимость $\lg u = f(T_0)$ плавная, без излома, можно заключить, что механизм горения качественно не изменяется при росте начальной температуры. Компоненты изученных смесей — металлы вольфрам и цирконий — при температуре поверхностного слоя горячей конденсированной фазы практически не испаряются; окислитель перхлорат калия не способен к самостоятельному горению.



Фиг. 3



Фиг. 4

Опыты, проведенные П. Ф. Похилом и Л. Д. Романдовой, показали, что эти смеси горят в вакууме ($p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст.) при беспламенном горении без предварительного подогрева, т. е. в реакционном слое конденсированной фазы таких смесей идут интенсивные экзотермические реакции, способные поддерживать горение.

На основании изложенного можно полагать, что в условиях проведенных опытов ведущая стадия, определяющая скорость горения этих смесей, находится в реакционном слое конденсированной фазы во всем изученном температурном диапазоне.

При уменьшении плотности смеси перхлората калия с вольфрамом массовая скорость горения увеличивается, а температурный коэффициент уменьшается (фиг. 5). Возможно, что этот эффект связан с особенностями протекания горения в реакционном слое конденсированной фазы. Не исключено, что имел место также проскок горения в поры смеси малой плотности.

Более сложной оказалась зависимость скорости горения от начальной температуры смеси перхлората калия с органическим горючим — бензоатом калия. Эта зависимость при атмосферном давлении показана на фиг. 6. Кривая 1 относится к смеси бензоата калия с перхлоратом калия с весовым соотношением компонентов 30% + 70% и с плотностью 1.39 г/см³. Кривые 2, 3, 4 описывают горение смесей с соотношением компонентов 30% + 70%, 15% + 85% и 40% + 60% и с плотностью 2.16, 2.38 и 2.04 г/см³ соответственно.

Как видно из фиг. 6, эту зависимость нельзя описать при помощи постоянного во всем интервале температур температурного коэффициента скорости горения. Подобные аномальные зависимости, характеризующие резким изменением температурного коэффициента в узком интервале начальных температур, ранее наблюдались только при горении нитроглицеринового пороха [1, 3, 4].

В табл. 2 приведены температурные коэффициенты β^- ниже точки излома и β^+ выше точки излома смеси перхлората калия с бензоатом калия и температура в точке излома кривой в координатах T_0 и $\lg u$. Из фиг. 6 видно, что температура в точке излома T_0 уменьшается при приближении состава смеси к стехиометрическому.

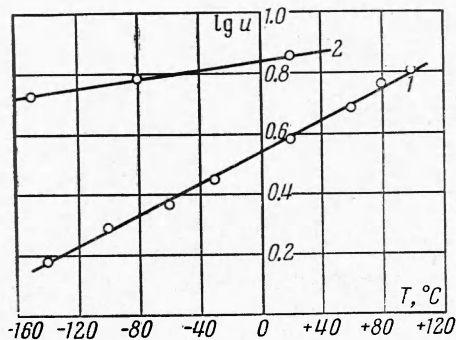
Аномальная зависимость скорости горения смеси перхлората и бензоата калия с точки зрения нашей гипотезы объясняется тем, что при температурах ниже области излома ведущую роль играют реакции в одной пространственной стадии горения, а выше излома — в другой. Можно полагать, что ведущей стадией горения ниже об-

Таблица 1

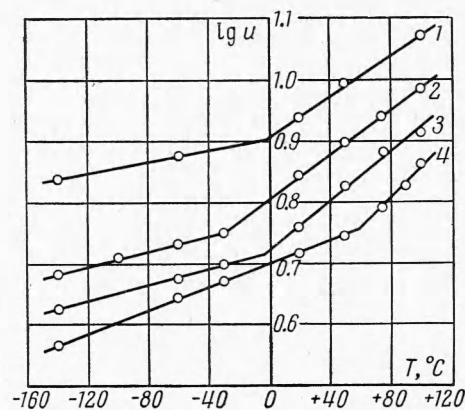
Состав, вес. %	ρ , г/см ³	D , кг/см ²	β , град ⁻¹
74% W + 26% KClO ₄ (стехиометрия)	5.59	1	$5.7 \cdot 10^{-3}$
74% W + 26% KClO ₄	3.60	1	$1.9 \cdot 10^{-3}$
50% W + 50% KClO ₄	4.21	6	$4.9 \cdot 10^{-3}$
57% Zr + 43% KClO ₄	3.09	1	$3.4 \cdot 10^{-3}$

ласти излома являются процессы в газовой и дымогазовой фазах, а выше — в реакционном слое конденсированной фазы.

Для проверки этой гипотезы были проведены опыты со смесью другой плотности, так как при ведущей стадии горения в газовой фазе начальная плотность должна мало влиять на массовую скорость горения [1, 7], а при ведущей стадии горения в реакционном слое конденсированной фазы можно ожидать, что массовая скорость горения при увеличении плотности будет увеличиваться, во-первых, из-за роста теплопроводности и, во-вторых, из-за сближения реагирующих частиц окислителя и горючего.



Фиг. 5



Фиг. 6

Опыт показал, что при высоких начальных температурах массовые скорости различаются примерно на 20%, а при низких — на 10%. Эти значения мало отличаются одно от другого, чтобы по этим данным уверенно судить об изменении механизма горения.

Нужно отметить, что перхлорат калия в реакционном слое конденсированной фазы находится в расплавленном состоянии, что маскирует влияние плотности.

Таблица 2

Состав, вес. %	ρ , г/см ³	T, °C	β -, град ⁻¹	β +, град ⁻¹
70% KClO ₄ + 30 C ₆ H ₅ COOK	2.16	-30	1.4·10 ⁻³	4.3·10 ⁻³
30% CH ₃ COOK + 70% KClO ₄	1.39	0	1.4·10 ⁻³	4.1·10 ⁻³
85% KClO ₄ + 15% C ₆ H ₅ COOK	2.38	0	2.1·10 ⁻³	4.3·10 ⁻³
60% KClO ₄ + 40% C ₆ H ₅ COOK	2.04	+60	2.3·10 ⁻³	5.8·10 ⁻³

Данные Г. К. Оранской [1] показывают, что при 18° С массовая скорость горения пироксилина не зависит от плотности, а при 98° С массовая скорость горения увеличивается с ростом плотности выше 0.5 г/см³ (опыты при атмосферном давлении). По-видимому, этот результат объясняется тем, что при повышении начальной температуры растет роль реакционного слоя конденсированной фазы в соответствии с нашей гипотезой. (Напомним, что по данным А. И. Короткова и О. И. Лейпунского [3], излом кривой в координатах T₀ и lg u для нитроглицеринового пороха H, состоящего более чем наполовину из пироксилина, происходит при температуре 20—40° С.)

Было бы интересно по значению температурного коэффициента определить температуру ведущей стадии реакции, как это делается, например, в работе [2]. Однако в нашей работе в основном исследовались смеси, кинетика которых не изучена. Кроме того, температура поверхности реакционного слоя конденсированной фазы во многих случаях меняется не аддитивно изменению начальной температуры смеси [8].

Действительно, наши эксперименты показали, что температура на поверхности беспламенно горящего пироксилинового пороха (давление $p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст.), нагретого до 90° С, равна ~ 300 ° С, а нагретого до 140° С равна ~ 320 ° С.

Пользуясь этими значениями начальных температур и температур на поверхности, а также значениями скорости горения $u = 0.7$ мм/сек при 90° С и $u = 1.4$ мм/сек при 140° С, приведенными в работе [5], по формуле Зельдовича [7] вычислена энергия активации пироксилина $E = 40\,000$ кал/моль и предэкспонент $B = 10^{17.7}$ сек⁻¹ (темпера-

туропроводность пороха взята равной 10^{-3} см²/сек). Полученные здесь значения E и B близки к кинетическим данным Б. С. Самсонова [1], который при медленном разложении пироксилина в вакууме получил $E = 44600$ кал/моль и $B = 10^{17.8}$ сек⁻¹.

Измерение температуры поверхности при беспламенном горении показало, что теплота, выделяющаяся в реакционном слое конденсированной фазы, при повышении начальной температуры пироксилинового пороха от 90 до 140° С уменьшается на 15% (от 84 до 72 кал/г). Теплоемкость продуктов образующейся дымогазовой смеси и пороха считалась равной 0.4 кал/г·град.

Авторы благодарят Н. Н. Михайлова за конструирование и изготовление приспособления для охлаждения образцов.

Поступила 23 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Госэнергоиздат, 1957.
2. Беляев А. Ф. и Лукашенин Г. В. О зависимости температурного коэффициента скорости горения ВВ и порохов от давления. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 6.
3. Коротков А. И., Лейпунский О. И. Зависимость температурного коэффициента скорости горения пороха при атмосферном давлении от температуры. Сб. Физика взрыва, Изд. АН СССР, 1953, № 2.
4. Похил П. Ф., Нефедова О. И., Марголин А. Д. Об аномальной зависимости скорости горения пороха от начальной температуры. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4.
5. Похил П. Ф. О механизме горения бездымных порохов. Сб. Физика взрыва, Изд. АН СССР, 1953, № 2; 1954, № 3.
6. Марголин А. Д. О ведущей стадии горения. Докл. АН СССР, 1961, 141, № 5.
7. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов. Ж. эксперим. и теор. физ., 1942, т. 12, № 12.
8. Марголин А. Д., Похил П. Ф. Влияние давления на скорость процессов в реакционном слое конденсированной фазы горящего пороха. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 6.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГОРЕНИИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. К. Боболев, А. П. Глазкова, А. А. Зенин, О. И. Лейпунский

(Москва)

Изучение закономерностей горения перхлората аммония представляет интерес в связи с аномалиями, обнаруженными при изучении его горения. Фридман, Ньюджент и др. [1] открыли явление верхнего и нижнего предела горения по давлению, а также измерили при помощи термопар (спай ~ 50 м) максимальную температуру пламени, которая оказалась равной 930° С и слабо росла с увеличением давления до 150 атм. Позже Леви и Фридман [2] установили, что применение оболочки из асбеста устраняет верхний предел. Однако опытами одного из авторов настоящей статьи [3] было показано, что горение перхлората очень чувствительно к изменению условий эксперимента и, в частности, оболочки; для небронированных пашек диаметром 7 мм в области давлений выше 150 атм, в отличие от пашек диаметром 4 мм, применявшихся Фридманом, горение имеет место, но оно протекает неустойчиво, с пульсациями, а зависимость скорости горения от давления имеет необычный вид, изображенный на фиг. 1, из которой видно, что повышение давления выше 150 атм влечет за собой падение скорости горения. Падение скорости горения с давлением наблюдалось и для образчиков диаметром 12 мм, что значительно больше критического диаметра горения в этих условиях (см. [3]).

Падение скорости горения с давлением наблюдалось также в опытах А. Ф. Беляева и А. И. Короткова [4] для пикрата калия. Явление это необычно и представляет поэтому особый интерес. Одно из предположительных объяснений этого явления было высказано К. К. Андреевым и Сун Цюань Цаем¹; оно связывалось с фазовым превращением перхлората при 240° С (при этой температуре происходит превращение орто-

¹ Андреев К. К. и Сун Цюань Цай. Исследование термического разложения перхлората аммония и некоторых смесей на его основе. Диссертация, Москва, 1961.