

Из (4) следует, что каталитические добавки должны снижать температурный коэффициент (т. е. скорость горения смеси с добавкой слабее зависит от начальной температуры, чем скорость горения смеси без добавки).

Экспериментальные данные по температурному коэффициенту показывают, что такая тенденция действительно существует как в случае смесей ПХА+ПС, так и в случае смесей ПХА+ПММА, но опытные величины β получаются несколько выше тех, которые следуют из (4) (табл. 6, $p=40$ атм):

Таблица 6

α	Температурный градиент, $10^3 \cdot 1/град^2$			α	Температурный градиент, $10^3 \cdot 1/град$		
	β_0	β из формулы (4)	$\beta_{опыт}$		β_0	β из формулы (4)	$\beta_{опыт}$
	ПХА + ПС			ПХА + ПММА			
0,15	5,85	3,20	4,15	0,50	6,20	2,10	2,30
0,20	4,50	3,10	3,50	0,60	3,70	1,95	1,95
0,30	2,40	2,25	1,95	0,70	2,90	1,60	1,85
0,50	1,55	1,60	1,40	1,00	1,85	1,15	1,40
1,00	2,05	1,85	1,70	1,59	2,20	1,40	1,60
2,10	3,30	1,20	2,50	3,35	8,50	2,10	2,30

Поступила в редакцию
16/VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Friedman, R. G. Nugent. а. о. 6-th Symposium (International) on Combustion. Reinhold Publishing Corporation, N. Y.— London, 1957.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Белаяев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.

УДК 536.463

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСИ МАГНИЯ С ТВЕРДЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

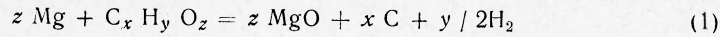
В. В. Горбунов, В. Г. Хромов, А. А. Шидловский
(Москва)

Влияние давления на скорость горения порохов и индивидуальных взрывчатых веществ изучалось в ряде работ в широком диапазоне давлений. Значительно меньше сведений имеется о влиянии давления на скорость горения пиротехнических составов [1—3].

Если характеризовать эту зависимость уравнением $u=A+B^{\nu}p$, то для большинства пиротехнических составов показатель степени ν значительно меньше единицы [1], а некоторые термитные смеси, как например Cr_2O_3+2Al , горят с постоянной скоростью (2,4 м/сек) в интервале давлений от 1 до 100 атм [2].

Исследовалось горение стехиометрических смесей магния с окислителями — твердыми кислородсодержащими органическими веществами формулы $C_xH_yO_z$, которые, по существу, являются одним из видов двойных пиротехнических смесей. В работе [4] показано, что такие смеси в зависимости от свойств применяемого органического окислителя имеют при $p=1$ атм критический диаметр горения от 6 до 21 мм и скорость горения 0,03—0,2 г/см²·сек.

Горение смесей в основном протекает по уравнению



и сопровождается образованием значительного твердого остатка ($\text{MgO} + \text{C}$), часть которого остается в оболочке заряда.

В данной работе изучение горения таких смесей проводилось при повышенном постоянном давлении в атмосфере азота или аргона. Исследовались зависимость массовой скорости $u_m = f(p)$ и влияние плотности заряда и некоторых добавок на характер этой зависимости. Смеси помещались в стеклянные или кварцевые стаканчики, диаметром 7 мм; плотность заряда была 0,7—0,8 г/см³. Заряд воспламенялся электро-спиралью. Для определения скорости и характера горения применяли фоторегистр или кинокамеру.

Во многих опытах взвешивался твердый остаток (шлак), сохранившийся в оболочке заряда (а). Зная из уравнения (1) общий вес твердого остатка при горении (в), можно было оценить процент выноса шлака

из оболочки как отношение $\frac{100(v-a)}{v}$.

Полнота сгорания магния оценивалась по объему водорода, выделявшегося при обработке твердого остатка соляной кислотой. Порошок магния имел активность 99,6% и средний размер частиц 30 мк.

В качестве органических веществ использовались: малеиновый ангидрид — $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ («ч»), сахараза — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ («ч. д. а.»), дигидрат щавелевой кислоты — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а.»), а также безводная щавелевая кислота (содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 96%), полученная высушиванием дигидрата в течение четырех часов при 105° С. Размер частиц всех органических веществ был менее 160 мк.

Как видно из рис. 1, скорость горения смеси магния с малеиновым ангидридом при увеличении давления до 20 атм быстро возрастала и достигала максимума при 30—40 атм. Дальнейшее увеличение давления приводило к быстрому уменьшению скорости горения. При 70 атм заряд воспламенялся с трудом, а при 80—100 атм смесь совсем не удалось воспламенить. Замена азота на аргон слабо влияла на характер кривой $u_m = f(p)$. Вынос твердого остатка из оболочки при любом давлении не превышал 50% и уменьшался с ростом давления. Более плотные заряды (1 г/см³) воспламенялись только от промежуточного воспламенителя (0,1 г малоплотной смеси того же состава) и горели со скоростью близкой к скорости горения смеси с плотностью 0,7—0,8 г/см³. Еще более плотные заряды (1,1—1,3 г/см³) воспламенить не удалось: их горение прекращалось почти сразу после сгорания промежуточного воспламенителя.

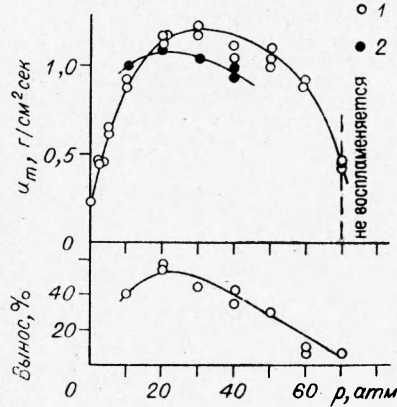


Рис. 1. Зависимость скорости горения и выноса твердого остатка от давления для смеси магния с малеиновым ангидридом 42,6/57,4. Плотность заряда 0,7—0,8 г/см³.

1 — опыты в азоте; 2 — опыты в аргоне.

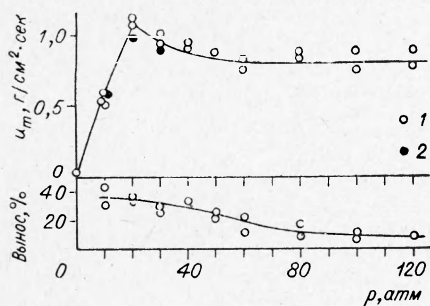


Рис. 2. Зависимость скорости горения и выноса твердого остатка от давления для смеси магния с сахарозой 44/56. Плотность заряда 0,7—0,8 г/см³.

1 — опыты в азоте; 2 — опыты в аргоне.

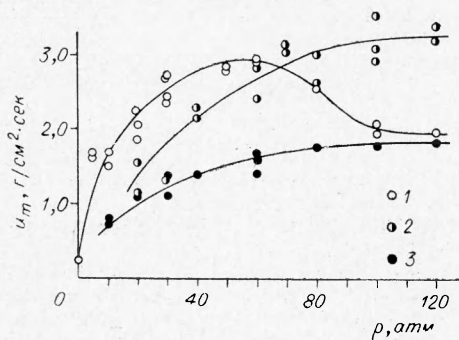


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления для смеси магния с дигидратом щавелевой кислоты 53,6/46,4. Плотность заряда, г/см³: 1 — 0,7—0,8; 2 — 1,4—1,5; 3 — 0,7—0,8 (5% идитола).

Зависимость скорости горения от давления для смеси магния с сахарозой показана на рис. 2. При 20–25 атм наблюдается максимум скорости, затем некоторое уменьшение и, наконец, в интервале 60–120 атм скорость остается почти постоянной. Горение во всем интервале давлений сопровождалось темно-красным свечением. Вынос твердых продуктов не превышал 40% и уменьшался с увеличением давления.

Зависимость $u_m = f(p)$ для смеси магния с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 3. Смесь эта горит значительно быстрее, чем две предыдущие. Максимум скорости горения малоплотной смеси (0,7–0,8 г/см³) достигается при 50–60 атм и составляет около 3 г/см² · сек, при дальнейшем повышении давления наблюдается уменьшение скорости горения до 2 г/см² · сек при 120 атм. При горении наблюдалось ярко-белое свечение. Шлак почти полностью удалялся из оболочки заряда. При $p > 40$ атм вынос шлака несколько уменьшался.

Высокоплотные заряды (1,4–1,5 г/см³) той же смеси воспламенялись только от промежуточного воспламенителя. Скорость их

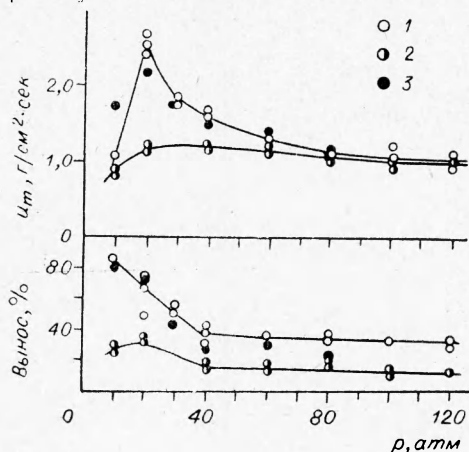


Рис. 4. Зависимость скорости горения и выноса твердого остатка от давления для смеси магния со щавелевой кислотой 52/48. Плотность заряда 0,7–0,8 г/см³. 1 — без добавки; 2 — 5% идитола; 3 — 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

уменьшался с давлением и, начиная с 40 атм, оставался постоянным (40%).

Горение малоплотной смеси с добавкой идитола (5%) происходило гораздо медленнее и сопровождалось незначительным выносом твердого остатка из оболочки заряда (10–20%). Максимальное значение скорости горения — 1,2 г/см² · сек наблюдалось при давлениях 20–40 атм. При давлениях 80–120 атм скорость горения была такая же, как и у смеси без добавки. Введение в смесь магния со щавелевой кислотой 5% легко газифицирующейся добавки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не повлияло на скорость горения и вынос твердого остатка.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1–4, выявлена своеобразная и сложная зависимость скорости горения от давления у малоплотных смесей магния с органическими веществами.

Вначале скорость горения возрастает с давлением, а при дальнейшем увеличении давления — падает. Причины уменьшения скорости горения с ростом давления выяснены далеко не полностью. Иногда предполагают влияние химических факторов — накопление продуктов, ингибирующих ведущую реакцию горения [5], или физических факторов — влияние конденсированного остатка [6], или разбавления инертным газом [7]. Напомним, что замена азота, который мог химически реагировать с магнием, на инертный газ, аргон, не повлияла на характер кривой $u_m = f(p)$ для смесей магния с малеиновым ангидридом или сахарозой. Полнота горения магния была высокой (92–98%) и не зависела от давления. По-видимому, характер наблюдаемой зависимости $u_m = f(p)$ для малоплотных смесей ($z \text{ Mg} + \text{C}_x \text{ H}_y \text{ O}_z$) скорее обусловлен фи-

зическими причинами. На это указывает, в частности, сильное влияние некоторых изученных характеристик заряда (плотность, наличие цементирующей добавки) на скорость горения. Хорошо известно, что горение многих пиротехнических составов, содержащих значительное количество порошка металла, сопровождается диспергированием [1]. При горении описанных смесей интенсивное разложение органических компонентов начинается при 150—250°С, когда скорость реакции окисления магния еще мала. Частицы металла и, возможно, частицы неразложившегося органического вещества увлекаются потоком газов и реагируют во взвеси. Таким образом, диспергирование при горении смесей является вынужденным и протекает под влиянием теплоприхода от реагирующей взвеси к поверхности горения. Начальное быстрое увеличение скорости горения с давлением, по-видимому, вызвано интенсивным диспергированием и ростом скорости окисления частиц металла во взвеси. При повышении давления диспергирование затрудняется. Косвенно об этом можно судить по уменьшению выноса твердых продуктов горения из оболочки заряда. Диспергирование затрудняется также при увеличении сцепления частиц в смеси, достигаемого увеличением плотности заряда или введением идитола. Во всех этих случаях начальный рост скорости горения уменьшается и на кривой $u_m = f(p)$ исчезает максимум.

При высоких давлениях (80—120 атм) диспергирование в значительной степени подавляется (вынос твердого остатка минимален) и скорость горения смеси не зависит от давления и наличия в ней добавки 5% идитола.

Поступила в редакцию
18/III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., Машиностроение, 1964, 128.
2. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, 24, 1302.
3. Н. Н. Бахман, В. С. Никифоров. ЖФХ, 1964, 38, 412.
4. В. В. Горбунов, В. Г. Хромов, А. А. Шидловский. ФГВ, 1968, 4, 2.
5. Б. Н. Кондриков, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., Изд-во «Высшая школа», 1967.
6. Н. Н. Бахман. ПМТФ, 1963, 6, 120.
7. К. К. Андреев, С. В. Чуйко. ЖФХ, 1963, 37, 1304.

УДК 536.462

О ГОРЕНИИ СОСТАВА $Fe_2O_3 + Al + Al_2O_3$

Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил
(Москва)

Известно, что при горении термитов газообразные продукты реакции не образуются. Однако, как видно из работы [1], многие термиты обнаруживают зависимость скорости горения от давления. Это связано с испарением исходных компонентов при температуре, которая достигается во фронте горения.

В работе [2] изучен безгазовый состав $Fe_2O_3 + Al + Al_2O_3$, т. е. стехиометрическая смесь 75% $Fe_2O_3 + 25\%$ Al была разбавлена конечным продуктом горения Al_2O_3 в соотношении 70:30. Для этого состава максимальная температура горения $T = 2147^\circ C$ была меньше температуры кипения наиболее летучего компонента — алюминия — при атмосферном давлении ($T_k = 2327^\circ C$).

В настоящей работе было проведено изучение аналогичного состава в вакууме ($p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст.), так как известно [3], что в вакууме можно оценить тепловой эффект реакций, протекающих в реакционном слое конденсированной фазы, и таким образом получить нужные данные о механизме горения состава. Плотность образцов