

О ГОРЕНИИ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ БОРА, ТИТАНА И МАГНИЯ С ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

А. А. Шидловский, В. В. Горбунов

(Москва)

Применение политетрафторэтилена в качестве окислителя в пиротехнических составах описано в [1, 2]. В данной работе изучалось влияние давления и процентного соотношения компонентов на скорость горения двойных смесей бора, титана и магния. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Контрольные опыты проведены в атмосфере аргона и дали аналогичные результаты. Применялись высокоплотные заряды смесей ($\delta=0,85-0,95$), которые готовились прессованием навесок при давлении 2500—3000 кг/см² в плексигласовые трубки с внутренним диаметром 7 мм. Воспламенение осуществлялось электроспиралью через промежуточный воспламенитель (0,1 г слабоуплотненной смеси магния с сульфатом натрия). Скорость горения определялась фоторегистратором или секундомером.

Характеристики исходных веществ: бор — аморфный, $d_{ср}=3$ мкм¹; магний — $d_{ср}=4$ мкм, активность 96,8%; титан — $d_{ср}=10$ мкм, активность 97,2%; политетрафторэтилен (фторопласт-4Д) соответствовал ТУП 38-59 [3].

На рис. 1 приведены зависимости скорости горения от давления смесей стехиометрического состава, а также смесей с избыточным содержанием бора (19,5 и 40%). Скорость горения смесей увеличивается в последовательности В—Mg—Ti, в той же последовательности возрастает и влияние давления на скорость горения (см. таблицу).

При проведении термодимических расчетов для фторопласта-4 принято значение $\Delta H_{298}=-196,1$ ккал (на $1/n \cdot (C_2F_4)_n$), а для газообразных соединений VF_3 , TiF_4 и MgF_2 — соответственно —271,5, —371,0 и —173,0 ккал/моль [4]. Температура кипения VF_3 , TiF_4 и MgF_2 при $p=1$ атм равна соответственно —99, +284 и +2227°С [5]. Теплота горения магниевой смеси достаточна, чтобы перевести MgF_2

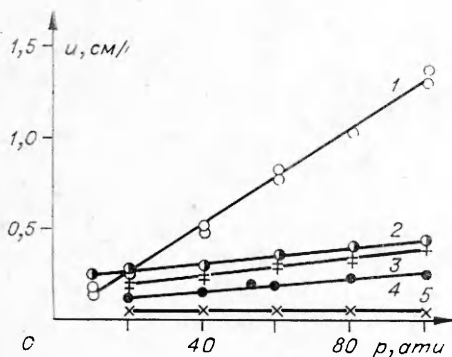


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения смесей титана, магния и бора с фторопластом-4.

Массовая доля горючего, %: 1 — 32,4 (Ti), 2 — 32,7 (Mg), 3 — 40 (B), 4 — 19,5 (B), 5 — 12,8 (B).

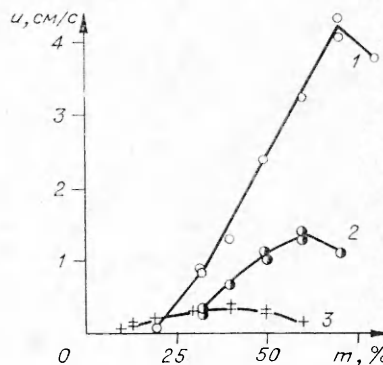


Рис. 2. Влияние массовой доли горючего m на скорость горения титана (1), магния (2) и бора (3) с фторопластом-4.

¹ $d_{ср}$ — средний размер частиц определялся по воздухопроницаемости на приборе ПСХ-2.

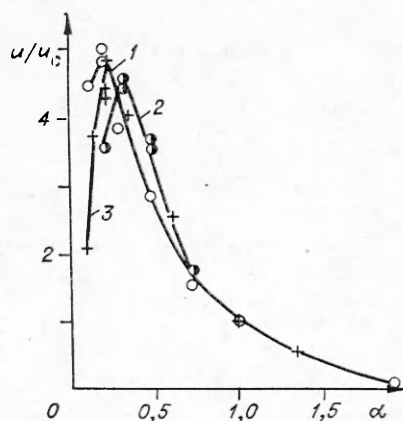


Рис. 3. Зависимость скорости горения двойных смесей титана (1), магния (2) и бора (3) с фторопластом-4 от α при 60 ати.

ше, чем у смесей с магнием или титаном.

При увеличении содержания бора в смеси от 12,8 до 19,5 и 40% скорость горения и ее зависимость от давления возрастают. Опыты, проведенные при 60 ати, показали (рис. 2), что u растет также и с увеличением содержания магния и титана в смесях. Максимальная скорость горения наблюдалась при массовой доле в смеси бора 40, магния — 60, титана — 70%. Интересно отметить, что отношение u_{\max}/u_c для всех трех горючих примерно одинаково и колеблется от 4 до 5 (u_c — скорость горения стехиометрической смеси).

Зависимость u/u_c от α (рис. 3) для исследованных горючих практически одинакова (α — коэффициент избытка окислителя). Следовательно, между u_c и скоростью горения при других содержаниях горючего существует определенная взаимосвязь, мало зависящая от природы и свойств горючего. Часто увеличение скорости горения двойных смесей с ростом процентного содержания металла объясняют возрастанием теплопроводности смеси [6]. Однако известно, что теплопроводность магния и титана значительна ($\lambda=0,37$ и $0,037$ кал/(с·см·град)) [7], а бора и фторопласта-4 мала ($\lambda=30 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ кал/(с·см·град)) [7, 8]. Следовательно, теплопроводность смесей фторопласта-4 с бо-

в пар. Теплота горения стехиометрической смеси, содержащей бор, выше, чем у смесей магния и титана, скорость же горения смесей с бором значительно меньше.

На снимках горения смесей титана и магния изображается узкой прерывистой, яркосветящейся линией. По-видимому, реакция горючего с окислителем начинается и заканчивается в узкой зоне горения. Напротив, при горении смесей, содержащих бор, наблюдается широкая слабосветящаяся зона без четко выраженного яркого фронта горения. Видимо, зона реакции широка и теплоприход от нее к свежей смеси значительно меньше, чем в случае смесей с магнием или титаном. Соответственно и скорость горения смесей с бором мень-

Теплота горения (расчетная) и зависимость скорости горения от давления

Горючее	Массовая доля горючего в смеси, %	Уравнения реакции горения двойных смесей	Теплота горения смесей ккал/г	a^{**}	$b \cdot 10^3$	Интервал давления, ати
Бор	12,8*	$4B + \frac{3}{n}(C_2F_4)_n = 4BF_{3(r)} + 6C$	1,48	0,05—0,06	0	20—100
	19,5	$6,7B + \frac{3}{n}(C_2F_4)_n = 4BF_{3(r)} + 6C + 2,7B$	1,36	0,09	1,8	20—100
	40	$18B + \frac{3}{n}(C_2F_4)_n = 4BF_{3(r)} + 6C + 14B$	1,02	0,14	2,6	20—100
Титан	32,4*	$Ti + \frac{1}{n}(C_2F_4)_n = TiF_{4(r)} + 2C$	1,18	0,02	13,2	10—100
Магний	32,7*	$2Mg + \frac{1}{n}(C_2F_4)_n = 2MgF_{2(r)} + 2C$	1,02	0,23	2,3	10—100

* Смеси со стехиометрическим соотношением компонентов.
 $** a, b, —$ коэффициенты формулы $u = a + bp$

ром при повышении содержания последнего резко повышаться не будет. А для смесей с магнием и титаном такое увеличение теплопроводности с ростом содержания металла наблюдается. Однако отношение u_{\max}/u_c для смесей с тремя исследованными горючими примерно одинаково.

Из сказанного выше, по-видимому, следует, что на скорость горения смесей В с $(C_2F_4)_n$ влияет в основном не увеличение теплопроводности, наблюдаемое с увеличением процентного содержания бора, а рост поверхности контакта между горючим и окислителем.

Поступила в редакцию
29/IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Робертсон. Вопросы ракетной техники, 1973, 9, 64.
2. H. Ellern. Military and Civilian Pyrotechnics. N. Y., 1968.
3. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1964.
4. Technical Note 270. Washington. NBS. Issue 3—6, 1968—1971.
5. R. T. Sanderson. Chemical Periodicity. N. Y., 1960.
6. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.
7. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. М., Metallurgizdat, 1952.
8. Краткая химическая энциклопедия. Т. 4, М., 1965.

Поправка

В № 2 за 1977 год допущены следующие опечатки:

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
276	7 снизу	На рис. 2, 1, 2	На рис. 2, 3
277	1 сверху	На рис. 2, 3	На рис. 2, 1, 2
»	24 снизу	На рис. 3, 2	На рис. 3, 1
»	20 снизу	На рис. 3, 1	На рис. 3, 2
»	Подпись к рис. 3	распыленного топлива (1) и гомогенных смесей (2).	распыленного топлива (2) и гомогенных смесей (1).