

пламени заряда на 400—600°. В таблице даны оценки температуры (в °К) горения частиц алюминия и магния в продуктах горения баллиститных и модельных составов, полученные тремя спектрально-оптическими методами.

Состав	Метод		
	сплошного спектра	резонансных линий	фотометрический
Баллистильный Н+АI ($d_n=40-70$ мк)	3100 ± 150	3400 ± 150	3200 ± 150
Высокотемпературный баллиститный ($d_n=40-70$ мк)	3400 ± 150	3700 ± 150	3600 ± 150
Полиформальдегид — перхлорат аммония — алюминий ($d_n=11-13$ мк)	3500 ± 150	3750 ± 150	3700 ± 150
Полиформальдегид — перхлорат аммония — магний ($d_n \leq 1,5$ мк)	3400 ± 150	—	3100 ± 150

Примечание. d_n — размер частиц, введенных в состав заряда.

Поступила в редакцию
27/IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент, В. А. Никитин. УФН, 1958, **64**, 3, 447.
2. О. Д. Дмитриевский. УФН, 1955, **56**, 1, 3.
3. С. Г. Гришин, Г. П. Старцев. Оптико-механическая промышленность, 1956, 2.
4. К. Миз. Теория фотографического процесса. М., Гостехиздат, 1949.
5. Н. С. Свинтицкий. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа, М., Физматгиз, 1961.
6. H. Elleg. Mod. Pyrotechn. Fund. Appl. Phys. Pyrochem., 1961, 4.
7. Н. Н. Соболев, С. Э. Фриш и др. ЖТФ, 1959, **29**, 4, 506.
8. А. Т. Блох. Основы теплообмена излучением. М., Госэнергоиздат, 1962.
9. К. С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде. М., Гостехиздат, 1951.
10. H. G. Wolfhard, W. G. Parker. Proc. Phys. Soc., 1949, **62**, В. 523.
11. Л. В. Жданова, В. А. Соколов. ЖПС, 1964, 1, 3, 272.
12. А. Н. Зайдель. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
13. Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабашов. Опт. и спектр., 1963, **14**, 1.
14. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, П. Н. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1.

УДК 662.311.1+536.463

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ

Ю. С. Кичин, Г. В. Лукашеня,
Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев
(Москва)

В работе [1] на примере модельных смесей перхлората аммония (ПХА) с полистиролом (ПС) и полиметилметакрилатом (ПММА) была рассмотрена зависимость температурного коэффициента скорости горения $\beta = d \ln u / dT_0$, 1/град от соотношения между горючим и окислителем (α) и от дисперсности окислителя. Были приведены также некоторые данные о зависимости β от давления.

Здесь излагаются более подробные данные о зависимости $\beta(p)$ для тех же смесей. Методика изучения такая же, однако блок нагрева усовершенствован: вместо одного заряда одновременно нагревалось четыре. Три из них последовательно сжигались (без сброса давления и без отвертывания крышки бомбы). В четвертом заряде были заделаны термопары; при этом принималось, что все четыре заряда нагреваются одинаково¹.

В качестве теплоносителя использовалось масло ВМ-1, нагреваемое в термостате².

Результаты опытов

Оказалось, что с увеличением давления температурный коэффициент может возрасть ($d\beta/dp > 0$), оставаться примерно постоянным ($d\beta/dp \approx 0$) или уменьшаться ($d\beta/dp < 0$) (табл. 1).

Таблица 1

Средние значения $d\beta/dp \cdot 10^5$
(в интервале $p = 10 \div 100$ атм)

Горючее	Размеры окислителя, мк	α					
		0,2	0,5	0,6	0,75	1,0	2,0
ПММА желатинизированный [1]	12	—	6,4	4,8	3,2	3,0	—
	140—320	—	1,2	—	—	1,8	—
ПС порошкообразный	10	-1,9	0,67	—	—	0,89	0,33
	140—320	-0,56	-0,44	—	—	-0,44	—

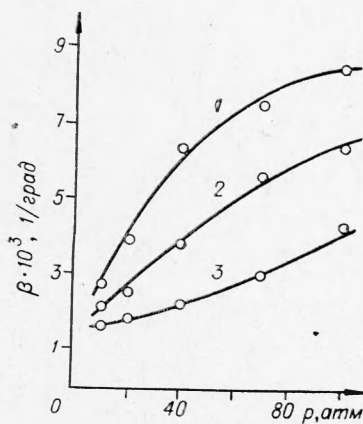


Рис. 1. Зависимость $\beta(p)$ для желатинизированной смеси ПХА (12 мк) + ПММА (125 мк) при α :
1 — 0,5; 2 — 0,6; 3 — 1,0.

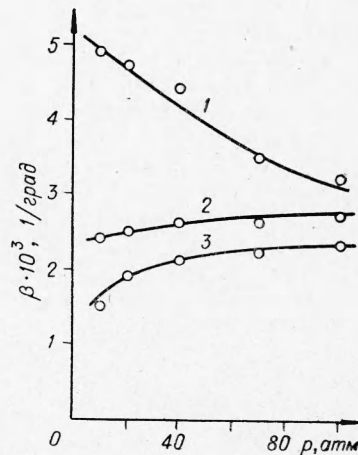


Рис. 2. Зависимость $\beta(p)$ для нежелатинизированных смесей ПХА (10 мк) + ПС (100 мк) при α :
1 — 0,2; 2 — 2,0; 3 — 1,0.

¹ Контрольные опыты показали, что разброс температур по образцам не превышает 3°C .

² В [1] теплоносителем служил воздух. Это позволяло проводить опыты в широком диапазоне температур, однако скорость нагрева (или охлаждения) была слишком низка.

Из таблицы следует, что вид кривой $\beta(p)$ зависит от природы горючего, соотношения между окислителем и горючим и от дисперсности компонентов. Наиболее сильный рост β с давлением наблюдается для мелкодисперсных смесей ПХА+ПММА. Чем больше избыток горючего, тем выше $d\beta/dp$ (рис. 1). Для крупнодисперсных смесей ПХА+ПММА $d\beta/dp$ также растет с давлением, но гораздо слабее, чем при увеличении избытка горючего, $d\beta/dp$ даже уменьшается.

Таблица 2

Значения $\beta \cdot 10^3$ при разных давлениях. Мелкодисперсные смеси ПХА + горючее

Горючее	α	$p, атм$				
		10	20	40	70	100
ПММА желатинизированный (размеры ПХА 12 мк)	0,5	2,7	3,9	6,3	7,5	8,5
	0,6	2,1	2,5	3,8	5,6	6,4
	0,75	1,6	1,7	2,2	3,2	4,5
	1,0	1,6	1,8	2,2	3,0	4,3
ПС порошкообразный (100 мк) (размеры ПХА 10 мк)	0,2	4,9	4,7	4,4	3,5	3,2
	0,5	1,7	1,4	1,8	2,2	2,3
	1,0	1,5	1,9	2,1	2,2	2,3
	2,0	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7

Для мелкодисперсных смесей ПХА+ПС с не слишком большим избытком горючего значения $d\beta/dp$ положительны, но малы. Однако при $\alpha=0,2$ значения $d\beta/dp$ существенно меньше нуля, т. е. при увеличении давления температурный коэффициент уменьшается (рис. 2). Для крупнодисперсных смесей ПХА+ПС $d\beta/dp$ при всех α близко к нулю (несколько ниже нуля).

Найдено, что при больших давлениях наиболее высокие значения β наблюдаются для мелкодисперсных смесей ПХА+ПММА с избытком горючего (табл. 2). Значения β для смесей ПХА+ПС (при равных α) гораздо ниже. При малых давлениях эта разница между смесями ПХА+ПММА и ПХА+ПС в значительной мере сглаживается.

Таблица 3

Средние значения ν и $d\beta/dp$ при $p=10-100 атм$

Смесь	ν					$d\beta/dp \cdot 10^5 \text{ 1/град} \cdot атм$				
	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,6$	$\alpha=0,75$	$\alpha=1,0$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,6$	$\alpha=0,75$	$\alpha=1,0$
ПХА (12 мк) + ПММА желатинизированный		0,12	0,14	0,26	0,36	—	6,4	4,8	3,2	3,0
ПХА (140—320 мк) + ПММА нежелатинизированный	—	0,39	—	—	0,35	—	1,2	—	—	1,8
ПХА (10 мк) + ПС (10 мк)	0,93	0,54	—	—	0,51	-1,9	0,67	—	—	0,89
ПХА (140—320 мк) + ПС (100 мк)	0,62	0,62	—	—	0,57	-0,56	-0,44	—	—	-0,44
ПХА (10 мк) + ПММА + сажа желатинизированная (3%)	—	—	0,31	0,46	—	—	—	0,3	1,55	—
КСЮ ₄ +ПММА нежелатинизированный	—	1,4	—	—	—	—	-2,1	—	—	—

Отметим, что имеется определенная связь между характером изменения β с давлением и значением показателя степени ν (в законе $u = bp^\nu$). Как следует из табл. 3, для всех изученных смесей, у которых $\nu < 0,5-0,6$, температурный коэффициент β растет с давлением и тем сильнее, чем меньше ν . Но для смесей, у которых $\nu > 0,5-0,6$, β убывает с ростом p и тем сильнее, чем больше ν .

Обсуждение результатов

С точки зрения представлений, сформулированных в работах [2, 3], величина температурного коэффициента β определяется температурой T_r в зоне ведущей реакции (в общем случае T_r может быть значительно меньше, чем конечная равновесная температура продуктов реакции T_p^1).

В простейшем случае связь между β и T_r может быть записана в виде

$$\beta = E/2 R T_r^2, \quad (1)$$

где E — энергия активации. С этой точки зрения увеличение температурного коэффициента по мере роста давления свидетельствует о снижении T_r и наоборот.

Связь между β и T_r была изучена на стехиометрической смеси ПХА (~ 10 мк) + ПС (~ 100 мк), разбавленной окисью алюминия. Очевидно, что введение Al_2O_3 снижает T_r . При этом β существенно возрастает (рис. 3).

Горение смесевых систем многостадийно. Для смесей на основе ПХА одной из стадий горения является низкотемпературная стадия, в которой реагируют продукты газификации окислителя $NH_3 + HClO_4$ [4-6]; при этом влияние данной стадии возрастает с ростом давления.

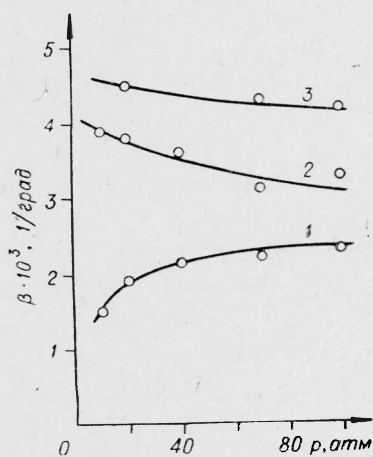


Рис. 3. Зависимость $\beta(p)$ для смеси ПХА (10 мк) + ПС (100 мк) при $\alpha = 1,0$.

1 — без примесей; 2 — с добавкой 50% Al_2O_3 ; 3 — с добавкой 60% Al_2O_3 .

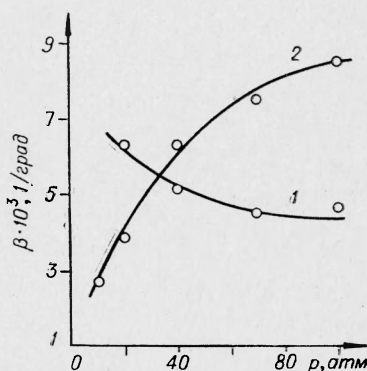


Рис. 4. Зависимость $\beta(p)$ для смесей $KClO_4 + PMMA$ ($\alpha = 0,5$) (1) и ПХА + ПММА ($\alpha = 0,5$) (2).

¹ T_p может только увеличиваться с ростом давления (из-за уменьшения степени диссоциации).

Было установлено, что для смесей ПХА+ПММА $d\beta/dp > 0$. Напротив, для смеси KClO_4 +ПММА, для которой стадия $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$, естественно, отсутствует, температурный коэффициент несколько уменьшается с ростом давления (рис. 4).

Для смесей ПХА+ПММА сильный рост β с давлением наблюдается при избытке горючего. Это связано с тем, что ПММА легко газифицируется и поэтому для смесей с избытком ПММА затраты тепла на газификацию горючего велики и соответственно мало значение T_g . При $p=100$ атм скорость горения смеси ПХА+ПММА при $\alpha=0,5$ ниже, чем скорость горения чистого ПХА (при 20°C соответственно 7 и 10 мм/сек). Поэтому β для смеси ПХА+ПММА при $\alpha=0,5$ выше, чем для чистого ПХА (при $p=100$ атм соответственно $8,5 \cdot 10^{-3}$ 1/град (см. табл. 2) и $6 \cdot 10^{-3}$ 1/град [3]).

Сравнительно низкие значения скорости горения и T_g для составов с ПММА связаны, вероятно, также с тем, что смесь продуктов газификации ПХА и ПММА является достаточно инертной. Об этом свидетельствуют проведенные опыты, в которых с помощью небольших добавок сажи (3%) удалось существенно увеличивать скорость горения смесей ПХА+ПММА при $\alpha=0,6$ и $0,75$ (рис. 5) и соответственно снижать температурный коэффициент (табл. 4). По-видимому, частицы сажи являются центрами, облегчающими воспламенение и горение малореакционной смеси, что ведет к росту T_g .

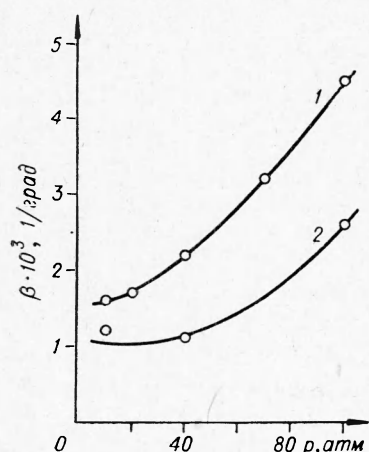


Рис. 5. Зависимость $\beta(p)$ для желатинизированной смеси ПХА (12 мк)+ПММА (1) и для смеси ПХА (10 мк)+ПММА+3% сажи (2).

Смеси ПХА+ПС в известной мере аналогичны смесям ПХА+ПММА+сажа, так как при газификации ПС образуется много сажи. С этой точки зрения естественно, что температурный коэффициент для смесей ПХА+ПС зависит от давления гораздо слабее, чем для смесей ПХА+ПММА.

Наконец, нужно остановиться на опытах со смесями ПХА+ПС с очень большим избытком горючего ($\alpha=0,2$).

Отмечено, что в этом случае температурный коэффициент падает с ростом p . Это связано с тем, что ПС является менее летучим горючим, чем ПММА. Соответственно при низких давлениях, когда ширина зоны влияния велика, в ее пределах успевает газифицироваться большая доля избыточного горючего, чем при высоких давлениях, когда ширина зоны влияния уменьшается. Иначе говоря, с ростом давления в зоне влияния улучшается соотношение компонентов. Поэтому для ПС (и других не слишком летучих горючих) при достаточно низких α значение T_g с ростом давления увеличивается, а температурный коэффициент соответственно падает.

Полезно также отметить очевидную связь между $\beta(p)$ и зависи-

Таблица 4
Зависимость $\beta \cdot 10^3$, 1/град от давления для смеси ПХА+ПММА ($\alpha=0,75$)

p, атм			Количество сажи
10	40	100	
1,6	2,2	4,5	Отсутствует 3%
1,2	1,1	2,6	

