

При наличии растягивающих усилий в порохе также может наблюдаться автостабилизация трещины при разгорании, т. е. может оказаться, что область устойчивости несколько шире, чем представленная на рис. 3, 4 и 5.

Если скорость разрушения трещины при разрыве не слишком велика, то за время Δt после проникновения горения в трещину и выхода на квазистационарный режим течения длина l увеличивается на

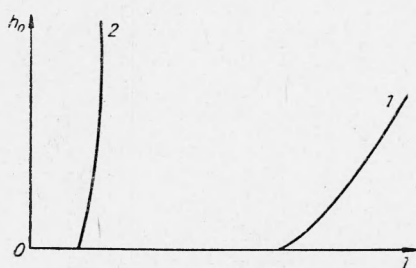


Рис. 4.

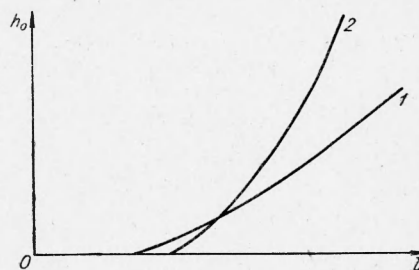


Рис. 5.

$\Delta l = c \cdot \Delta t$, где c — скорость разрушения (скорость движения конца трещины в глубь свода); за это время полуширина станет больше на $\Delta h = u \cdot \Delta t$.

Если выполняется неравенство $\frac{u}{c} \gg h'_l$, где h'_l — производная по l выражения (15), то тогда трещина с начальными параметрами l и h вблизи, но вне области устойчивости через некоторое время окажется в области устойчивости, так как распространение трещины в глубь материала прекратится.

Поступила в редакцию
5/II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968.
2. Г. И. Баренблатт. ПММ, 1959, XXIII, 3—5.
3. Г. И. Баренблатт. ПМТФ, 1961, 4.
4. Н. И. Мухелишвили. Некоторые основные задачи математической теории упругости. М., «Наука», 1966.
5. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. 1-й Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. М., «Наука», 1968.

УДК 536.45

ИЗУЧЕНИЕ СЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ПРИ ГОРЕНИИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ БАЛЛИСТИТНЫХ СОСТАВОВ И СМЕСЕЙ ГОРЮЧЕЕ — ОКИСЛИТЕЛЬ

П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев
(Москва)

Из работ [1, 2] известно, что в начальной стадии горения баллиститных составов в реакционном слое конденсированной фазы происходит химическое разложение меньшей части состава до газообразных про-

дуктов горения, большая же часть конденсированного вещества реакционного слоя диспергируется с образованием дымогазовой смеси. Следует также отметить, что при горении баллиститных составов на поверхности образуется «сетка» из нитеобразных агрегатов, состоящих преимущественно из углерода, которые могут наблюдаться визуально при небольшой скорости горения ($p \leq 30 \text{ атм}$). Образование отдельных сажистых агрегатов и нитей при разложении нитроклетчатки на поверхности к-фазы, по-видимому, обусловлено отрицательным кислородным балансом баллиститного состава.

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что механизм горения баллиститных составов с добавкой алюминия не изменяется. Чтобы создать представление о механизме горения частиц алюминия, было проведено исследование размера, формы и состояния поверхности частиц до и после горения баллиститного состава при различных давлениях.

Для этой цели собирался дым и частицы металла после горения состава, осевшие на дно стеклянной чюветы, помещенной в бомбу постоянного давления. Известно, что полнота, а следовательно, и максимальная температура горения заряда сильно зависят от давления [3]. Поэтому, сжигая образцы при различных давлениях, можно было тем самым влиять на максимальную температуру горения состава, что дает возможность проследить за измельчением частиц металла, введенных в состав, при различных температурах. Собранные таким образом частицы после сжигания заряда затем визуально изучались под микроскопом.

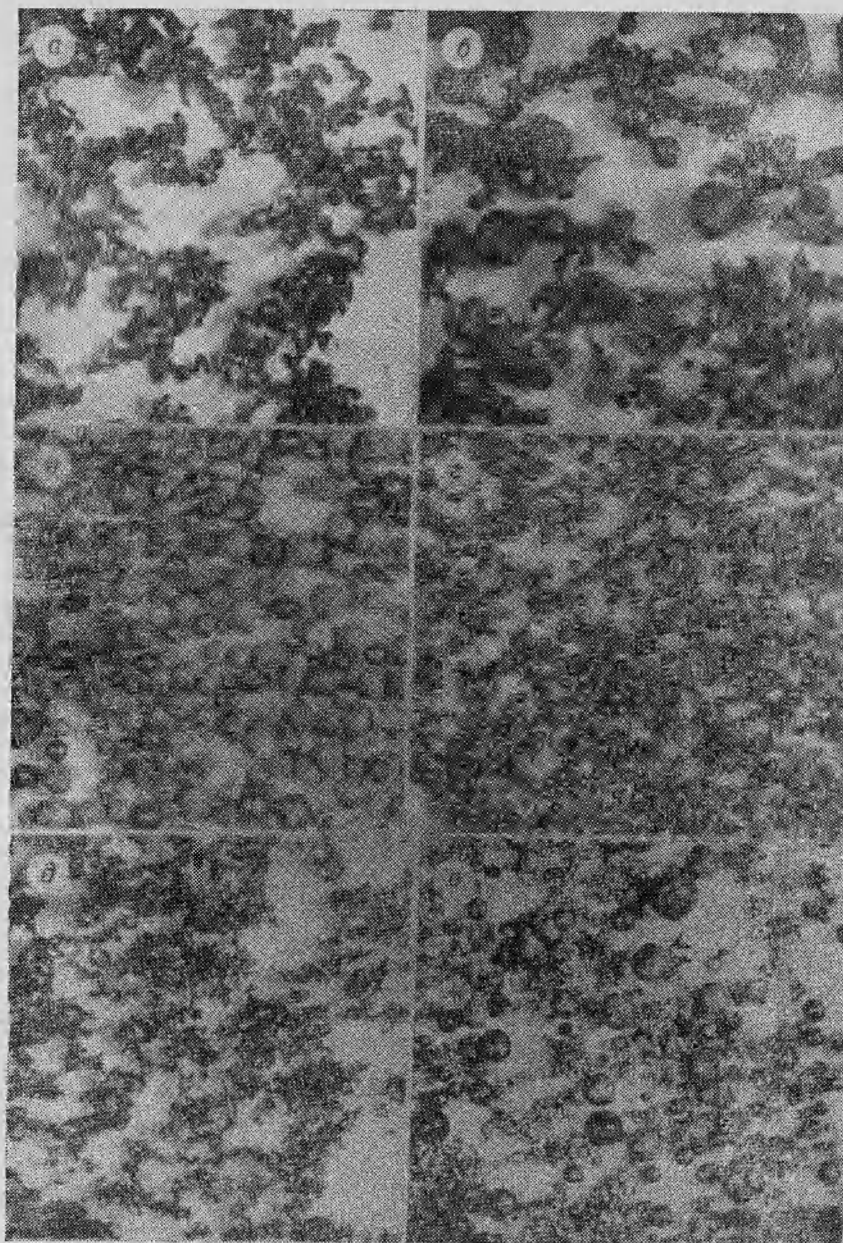
На рис. 1 видны агрегаты частиц алюминия, слипшихся между собой и с термостойкими продуктами разложения нитроклетчатки, богатых углеродом (с частицами сажи). Слипание значительного количества частиц алюминия с сажой происходит на поверхности состава с образованием сетки, после разрушения которой отдельные ее куски — агрегаты уносятся газообразными продуктами горения. Поэтому в области низких давлений при неполном горении баллиститного состава агрегаты оседают после горения (рис. 1, а, б, в, д, е, ж).

При $p = 60 \text{ атм}$, когда достигается полнота горения состава, на рис. 1, 2, 3 видны частицы сферической формы, причем кроме относительно крупных частиц, имеются также очень мелкие частицы размером 2—3 мк. Эти мелкие частицы, по-видимому, образовались путем конденсации Al_2O_3 в процессе окисления паров алюминия. На поверхности больших частиц шарообразной формы ($d \approx 250\text{—}300 \text{ мк}$) хорошо видны трещины и другие дефекты. Характерно также то, что отдельные частицы сферической формы появляются уже при давлении 5 атм. Температура плавления алюминия $T = 660^\circ \text{С}$. Очевидно, что слияние расплавленных частиц алюминия протекает в агрегатах и при соударениях их в факеле пламени с образованием крупных частиц. Частицы имеют темную окраску, так как в расплаве алюминия имеется высокодисперсная сажа.

Для изучения слияния и выяснения вопроса о влиянии процента добавки и первоначального размера частиц металла на процесс слияния при горении составов горючее — окислитель — металл, были проведены эксперименты с модельными составами на основе перхлората аммония и полиформальдегида с добавками 7, 13 и 20% алюминия с размером частиц $d \leq 1 \text{ мк}$, $d = 5 \div 10 \text{ мк}$, а также со сферическим порошком (среднемассовый размер $d = 11 \div 13 \text{ мк}$). В случае добавки магния использовались фракции с $d \leq 1,5 \text{ мк}$ (порошок магния изготовлен в лаборатории М. Я. Гена ИХФ АН СССР). Алюминий и магний добавлялись к стехиометрической смеси сверх ста процентов.

Как было установлено из фотографий горячей поверхности модельного состава (рис. 2), снятых с увеличением ~ 2 раза кинокамерой СКС-1 со скоростью 5000 кадр/сек, слияние частиц металла, а следовательно, их укрупнение, происходит уже на поверхности горящего состава, так как температура поверхности заряда достаточна для плавления алюминия и магния. Аналогичная картина наблюдалась также в работах [4, 5].

Как видно из рис. 2, на поверхности горящего заряда происходит слияние и воспламенение частиц алюминия при всех исследованных



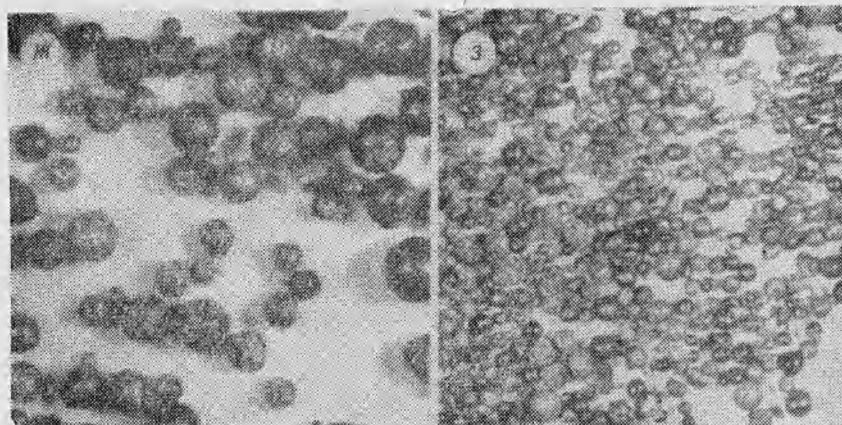


Рис. 1. Частицы алюминия, собранные после горения баллиститного состава Н.

Н+9% Al, $d \leq 1$ мк; а) $p=2$ атм, б) $p=6$ атм, в) $p=22$ атм, г) $p=60$ атм.
 Н+9% Al, $d \approx 40-70$ мк; д) $p=2$ атм, е) $p=6$ атм, ж) $p=23$ атм, з) $p=60$ атм.

давлениях, причем число воспламенившихся частиц на поверхности заряда увеличивается с ростом давления. Представляло большой интерес проследить, как меняется размер частиц по высоте факела пламени.

Для этой цели была разработана методика, позволяющая отбирать к-фазу дымогазовой смеси на различных расстояниях от поверхности горящего заряда. Отбор частиц по высоте факела пламени производился на установке, схематически показанной на рис. 3.



Рис. 2. Поверхность горения смеси горючее — окислитель — алюминий.

Давление, атм: а — 1; б — 15; в — 30.

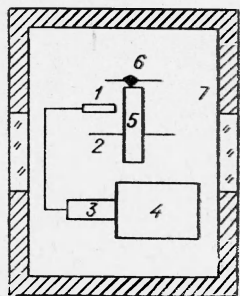
Частицы отбирались на металлические или стеклянные пластинки 1 и затем исследовались под микроскопом, позволившим измерять частицы с $d \gg 3 \cdot 10^{-5}$ см. Для пересечения факела пламени пластинкой на определенном расстоянии от поверхности горящего заряда, был использован электромагнит 4 с сердечником 3. Пластика 1 перед каждым опытом с точностью до $\sim 0,2$ мм устанавливалась на определенном расстоянии от медной проволоочки диаметром ~ 10 мк, которая пропусклась через середину образца и использовалась в качестве фиксатора горячей поверхности заряда относительно пластинки. В момент перегорания медной проволоочки 2 на обмотку магнита автоматически подавался ток и сердечник 3 перемещал предметную пластинку над горящим образцом. Проверка с помощью киносъемки с увеличением в 5 раз показала, что

таким образом можно было фиксировать поверхность заряда относительно пластинки с точностью $\sim 0,5$ мм.

Для уверенности, что на пластинку отбираются те частицы конденсированных продуктов, которые образуются в процессе горения металлизированных составов, т. е. не происходит слияние (агломерация) частиц уже на самой пластинке в процессе отбора, необходимо выполнение следующего условия:

$$n\tau S < 1, \quad (1)$$

где n — число частиц алюминия в 1 см^3 состава; u — скорость горения заряда; τ — время перемещения предметной пластинки над горячей поверхностью заряда; S — площадь поперечного сечения частицы металла.



Это выражение получается из предположения что начальный размер частиц металла не изменяется в процессе горения состава горючее — окислитель.

Обычно для каждого конкретного состава время

Рис. 3. Схема установки для отбора к-фазы по высоте факела пламени.

1 — пластинка; 2 — медный проводок; 3 — сердечник; 4 — электромагнит; 5 — образец; 6 — воспламенитель; 7 — бомба постоянного давления.

перемещения пластинки выбиралось с таким расчетом, чтобы оно было в 5—6 раз меньше времени, полученного из выражения (1). Это заведомо предотвращало вероятность слияния расплавленных частиц металла на поверхности предметной пластинки, а также давало возможность получать относительно равномерную концентрацию отобранных конденсированных продуктов. Отбор продуктов горения производился на 0,5; 5 и 10 мм по высоте факела пламени образца от горячей поверхности заряда. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота в интервале давлений $1 \div 30$ атм.

На основании данных, полученных при подсчете частиц продуктов горения модельных смесей, отобранных пластинками, строились интегральные кривые счетного анализа $F(d)$, которые затем пересчитывались в интегральные кривые объемного распределения $G(d)$ [6].

На рис. 4 приведены кривые объемного распределения частиц продуктов горения модельных составов на основе перхлората аммония и полиформальдегида с добавкой 7 и 20% сферического алюминия (по оси ординат отложена для частиц металла η с размерами меньше определенного диаметра). Как видно из графиков, среднеобъемный размер частиц, образовавшихся в результате слияния на поверхности заряда, уменьшается с ростом давления (при одной и той же добавке алюминия в составе).

Так, например, для состава с 7%-ной добавкой алюминия на расстоянии $h=0,5$ мм от поверхности горения при атмосферном давлении (рис. 4, а) среднеобъемный размер частиц равен $d=48$ мк, а при $p=30$ атм $d=37$ мк (рис. 4, б).

С увеличением расстояния ($h=10$ мм) от поверхности заряда при атмосферном давлении (когда не достигается полнота горения состава) размер частиц меняется сравнительно мало и равен 34 мк. При давлении 30 атм частицы алюминия на расстоянии 10 мм сгорают с образованием двуоксида алюминия, причем среднеобъемный размер образующихся частиц равен 2,5 мк.

Зная время пребывания (из данных скоростей киносъемки) и изменение размера частиц алюминия по высоте факела пламени, можно было оценить скорость горения частиц, образовавшихся в процессе слияния на поверхности заряда, которая оказалась равной $2 \div 3$ мм/сек.

Аналогичные кривые объемного распределения были построены для остальных исследованных модельных составов (табл. 1).

Как видно из таблицы, для всех составов с увеличением процента добавки металла размер частиц алюминия, образующихся в результате слияния, увеличивается, причем, чем выше дисперсность алюминия, вве-

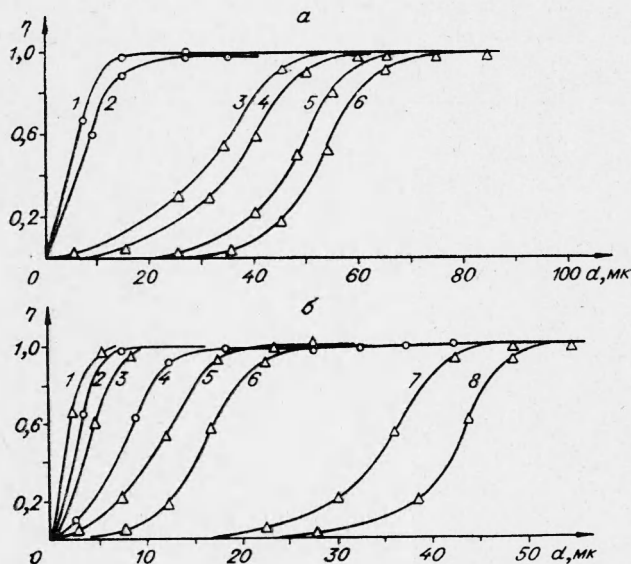


Рис. 4. Интегральные кривые счетного $F(d)$ и объемного $G(d)$ распределения частиц, собранные при горении модельного состава на основе NH_4ClO_4 и полиформальдегида ($d \approx 11-13$ мк).

а) $p=1$ атм: 1 — $F(d)$; 20% Al, $h=10$ мм; 2 — $F(d)$; 20% Al, $h=0,5$ мм, 3 — $G(d)$; 7% Al, $h=10$ мм, 4 — $G(d)$; 20% Al, $h=10$ мм, 5 — $G(d)$; 7% Al, $h=0,5$ мм, 6 — $G(d)$; 20% Al, $h=0,5$ мм; б) $p=30$ атм: 1 — $G(d)$; 7% Al, $h=10$ мм, 2 — $F(d)$; 20% Al, $h=5$ мм, 3 — $G(d)$; 20% Al, $h=10$ мм, 4 — $F(d)$; 20% Al, $h=0,5$ мм, 5 — $G(d)$; 7% Al, $h=5$ мм, 6 — $G(d)$; 20% Al, $h=5$ мм, 7 — $G(d)$; 7% Al, $h=0,5$ мм, 8 — $G(d)$; 20% Al, $h=0,5$ мм.

денного в состав, тем меньше среднеобъемный размер образующихся частиц (при одной и той же концентрации алюминия в модельном составе).

Так, например, на расстоянии 0,5 мм при $p=30$ атм для состава NH_4ClO_4 +полиформальдегид+20% Al ($d \leq 1$ мк) $d=22$ мк, а для аналогичного состава с добавкой 20% Al ($d=11 \div 13$ мк) $d=44$ мк. Состав с 20%-ной добавкой алюминия ($d=5 \div 10$ мк) занимает промежуточное положение.

Однако степень слияния, как видно из табл. 1, увеличивается с уменьшением исходных частиц алюминия в модельном составе.

Так, если при $p=30$ атм на поверхности горения состава NH_4ClO_4 +полиформальдегид+7% Al ($d \leq 1$ мк) в среднем сливается ~ 5000 исходных частиц алюминия в заряде, то для аналогичных составов с добавкой 7% Al ($d=5 \div 10$ мк) и 7% Al ($d=11 \div 13$ мк) соответственно ~ 70 и ~ 20 частиц.

Вообще говоря, приведенные в работе среднеобъемные размеры частиц металла не совпадают со среднемассовыми размерами, так как было установлено, что частицы алюминия, образовавшиеся в результате слияния на поверхности горящего заряда, содержат термостойкие продукты разложения горючего.

Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что с увеличением давления среднеобъемный размер частиц алюминия, образующихся в результате слияния на поверхности заряда, уменьшается. Вероятно, это связано с тем, что с увеличением давления увеличивается скорость го-

Таблица 1
Среднеобъемный размер частиц алюминия и магния, образовавшихся в результате слияния на поверхности заряда при горении модельных составов на основе NH_4ClO_4 и полиформальдегида

Металл	Диаметр исход. частиц металла, $\mu\text{м}$	Давление, атм	Расстояние от поверхности заряда, мм								
			0,5			5			10		
			Добавка алюминия, %								
			7	13	20	7	13	20	7	13	20
Алюминий	≤ 1	1 30	26 17	28 19	30 22	— 6	— 7	— 8	20 2	22 2,5	24 3
	5÷10	1 30	38 32	42 39	44 36	— 9	— 11	— 12	28 2,5	32 3	35 4
	Сферический 11÷13	1 30	48 37	51 40	54 44	— 12	— 15	— 17	34 2,5	37 3,5	40 4,5
Магний	$\leq 1,5$	1 30	19 11	—	22 16	4 1	—	6 2	—	—	—

рения заряда, что приводит к уменьшению времени пребывания частиц алюминия на поверхности состава, а следовательно, и возможности их слияния.

С целью проверки данного предположения о влиянии скорости горения состава на степень слияния частиц алюминия, были поставлены эксперименты с модельным составом NH_4ClO_4 +полиформальдегид с 7%-ной добавкой алюминия ($d=5\div 10 \mu\text{м}$).

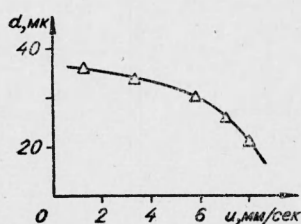


Рис. 5. Зависимость среднеобъемного размера частиц алюминия, образующихся в результате слияния на поверхности модельного заряда, от скорости горения состава.

В зависимости от плотности заряда можно было при одном и том же давлении $p=30 \text{ атм}$ менять скорость горения от 5,8 ($\rho=1,69 \text{ г/см}^3$) до 7,6 мм/сек ($\rho=1,37 \text{ г/см}^3$).

Из приведенных на рис. 5 результатов видно, что действительно с увеличением скорости горения модельного состава среднеобъемный размер частиц алюминия, отобранных на расстоянии 0,5 мм от поверхности горения заряда, уменьшается от 32 до 21 $\mu\text{м}$.

По-видимому, любой фактор, приводящий к увеличению скорости горения модельного состава (природа связки и окислителя, каталитические добавки, давление и др.) будет уменьшать степень слияния исходных частиц металла в составах.

Опыты с модельным составом NH_4ClO_4 +полиформальдегид с добавкой 7 и 20% магния с $d \leq 1,5 \mu\text{м}$ показали (см. табл. 1), что средне-

объемный размер частиц магния, отобранных на расстоянии 0,5 мм от поверхности горения заряда, значительно превышает размер первоначально введенных частиц металла в состав и при $p=30$ атм $d=11$ мк для состава с 7%-ной добавкой магния и $d=16$ мк (для состава с 20%-ной добавкой магния).

На расстоянии $h=5$ мм от поверхности горения заряда частицы магния сгорают, причем среднеобъемный размер образующихся частиц лежит в пределах 1—2 мк.

Как и в случае модельного состава с добавкой алюминия, для составов с магнием также наблюдается зависимость среднеобъемного размера частиц, образующихся в результате слияния на поверхности заряда от давления (скорости горения состава) и процента добавки металла. Однако степень слияния для магния меньше, чем для алюминия. Так, например, для состава NH_4ClO_4 +полиформальдегид+20% магния $d \leq 1,5$ мк при $p=30$ атм, среднеобъемный размер частиц равен 16 мк, в то время как для аналогичного состава с добавкой 20% алюминия $d \leq 1$ мк при тех же условиях опыта ($d=22$ мк).

Скорость горения частиц магния, по проведенной из экспериментальных данных оценке, равна 4—5 мм/сек, т. е. приблизительно в 2—3 раза больше, чем для частиц алюминия.

Как известно [1, 2], при горении зарядов в поверхностном слое происходит накопление термостойких добавок. Одним из возможных объяснений процесса накопления частиц металла в поверхностном слое является действие сил поверхностного натяжения между жидкой фазой реакционного слоя и частицами металла. Рассмотрение модели выхода частицы алюминия и магния на поверхность заряда при горении модельного состава с учетом всех возможных сил, действующих на частицу, показало, что между поверхностью заряда и частицей металла достаточно «ножки» радиусом 10^{-6} см, состоящей из жидкой фазы реакционного слоя, чтобы частица оставалась на поверхности горящего заряда.

Накопление термостойких добавок в реакционном слое заряда приводит к слипанию частиц, а если температура реакционного слоя к-фазы выше температуры плавления высококипящего компонента (частиц алюминия, магния), то на поверхности заряда будет происходить слияние частиц, что и наблюдается при горении модельных составов с добавкой металла.

Вторая часть работы была посвящена изучению влияния на процесс слияния частиц алюминия природы окислителя, а также физико-химические свойства горючего.

С этой целью были изучены модельные составы с 10 и 20%-ной добавкой сферического алюминия ($d=11—13$ мк) на основе окислителей NH_4ClO_4 и KClO_4 , где в качестве горючего были взяты плавкие (полиметилметакрилат и полиформальдегид) и неплавкие (углерод, нафталин) вещества.

Во всех случаях алюминий вводился в стехиометрическую смесь сверх ста процентов, т. е. сохранялось постоянное соотношение между окислителем и связкой. Все заряды изготовлялись по единой технологии. Сжигание образцов осуществлялось в бомбе постоянного давления в интервале $p=60$ атм. Отбор конденсированных продуктов горения производился на расстоянии 0,5 мм от поверхности горения заряда методикой, которая была описана выше (табл. 2, 3).

Как видно из табл. 2, среднеобъемный размер частиц алюминия для составов, содержащих одинаковое горючее, больше в том случае, когда в качестве окислителя используется перхлорат аммония (при одном и том же проценте добавки алюминия в составе). Это, возможно,

Таблица 2

Среднемассовый размер частиц алюминия, образующихся в результате слияния при горении модельных составов

Состав	Добавка Al, %	Давление, атм		
		5	20	40
		Размер частиц, мк		
NH ₄ ClO ₄ +полиметилметакрилат	10	48	41	32
	20	67	58	46
NH ₄ ClO ₄ +полиформальдегид	10	46	41	35
	20	51	47	42
NH ₄ ClO ₄ +нафталин	10	190	150	100
	20	300	240	180
NH ₄ ClO ₄ +углерод+0,5% парафина	10	210	180	110
	20	320	270	200
KClO ₄ +полиметилметакрилат	10	—	34	21
	20	—	48	37
KClO ₄ +полиформальдегид	10	—	30	27
	20	—	36	31
KClO ₄ +нафталин	10	—	90	60
	20	—	150	105
KClO ₄ +углерод+0,5% парафина	10	—	120	80
	20	—	170	130

связано с тем, что модельные составы, содержащие в качестве окислителя KClO₄, при одном и том же давлении горят с большей скоростью, чем составы на основе окислителя NH₄ClO₄. Увеличение же скорости горения заряда, как было установлено выше, приводит к уменьшению времени пребывания частиц алюминия на поверхности заряда, а следовательно, и возможности их слияния.

Более сильное влияние на процесс слияния частиц алюминия оказывает вид горючего. Размер частиц алюминия, образующихся в результате слияния на горячей поверхности составов, содержащих плавкие связки (полиметилметакрилат, полиформальдегид), в 3—4 раза меньше частиц алюминия, образующихся в результате слияния при горении составов на основе неплавких горючих (нафталин, углерод) (см. табл. 2).

При горении пироксилинового состава степень слияния частиц алюминия больше, чем при горении нитроглицеринового состава (табл. 3).

Слипание частиц алюминия с сажистыми продуктами разложения нитроклетчатки при горении баллистических составов происходит на поверхности заряда с образованием «сетки», после разрушения которой отдельные ее агрегаты уносятся газообразными продуктами разложения.

Из работ [1, 2] известно, что при горении пироксилинового состава на поверхности образуется больше нитеобразных сажистых агрегатов, чем при горении нитроглицеринового состава. Поэтому в случае горения пироксилинового пороха начальный размер агрегатов, состоящих из слипшихся частиц алюминия, увеличивается. По мере диспергирования этих агрегатов в высокотемпературную зону пламени, они сливаются в

частицы большего размера, чем в случае горения нитроглицеринового состава.

В настоящее время еще недостаточно экспериментального материала и не совсем ясно представляется физическая природа слияния частиц металла в зависимости от химико-физических свойств горючего и окислителя, а также от процесса, протекающего на поверхности горения заряда.

Повинелли [5] в опытах с модельным составом бутадиеновый каучук + перхлорат аммония обнаружил подвижность частиц расплавлен-

Таблица 3

Среднемассовый размер частиц алюминия, образующихся в результате слияния при горении баллиститных составов

Состав	Добавка Al, %	Давление, атм		
		5	30	60
		Размер частиц, мк		
Нитроглицериновый	10	Агрегаты	120	90
	20	"	200	140
Пироксилиновый	10	Агрегаты	165	110
	20	"	250	180

ного алюминия на поверхности горения. Выведенный им критерий слияния, учитывающий только двойные столкновения расплавленных частиц на поверхности, находится, по-видимому, в хорошем согласии с результатами его экспериментов.

Однако подобный механизм не в состоянии объяснить сильного эффекта слияния в модельных смесях, металлизированных баллиститных составах, а также образования особенно крупных частиц алюминия до $d \approx 1,5$ мм в случае горения двойной смеси ПХА — алюминий. В работе [5] было установлено, что на слияние влияет дисперсность ПХА. С увеличением в составе ПХА крупной фракции слияние частиц алюминия растет.

Для более подробного изучения процесса, протекающего на поверхности горящего модельного состава с добавкой металла, были поставлены следующие опыты.

На молибденовую пластинку, нагреваемую током до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$ и помещенную в бомбу постоянного давления в инертную атмосферу азота, помещались таблетки, состоящие из двойной смеси: горючее — алюминий, окислитель — алюминий, диаметром 5 мм высотой 0,5–1,5 мм, приготовленные глухим прессованием. Скорость нагрева молибденовой пластинки составляла ~ 300 град/сек и контролировалась медь-константановой термопарой. По мере прогрева образца можно было наблюдать и фотографировать физико-химические превращения связки и окислителя в зависимости от температуры.

В опытах исследовались следующие составы: 1) полиформальдегид — алюминий, 2) полиметилметакрилат — алюминий, 3) нафталин — алюминий, 4) углерод — алюминий + 0,5% парафина, 5) перхлорат аммония — алюминий, 6) перхлорат аммония — алюминий — 2% Cu_2O , 7) перхлорат калия — алюминий. Во всех составах процентное соотношение между компонентами было такое же, как и в стехиометрической смеси модельных зарядов.

При нагревании таблеток (рис. 6), содержащих в качестве горючего полиформальдегид, полиметилметакрилат, происходит плавление, бур-

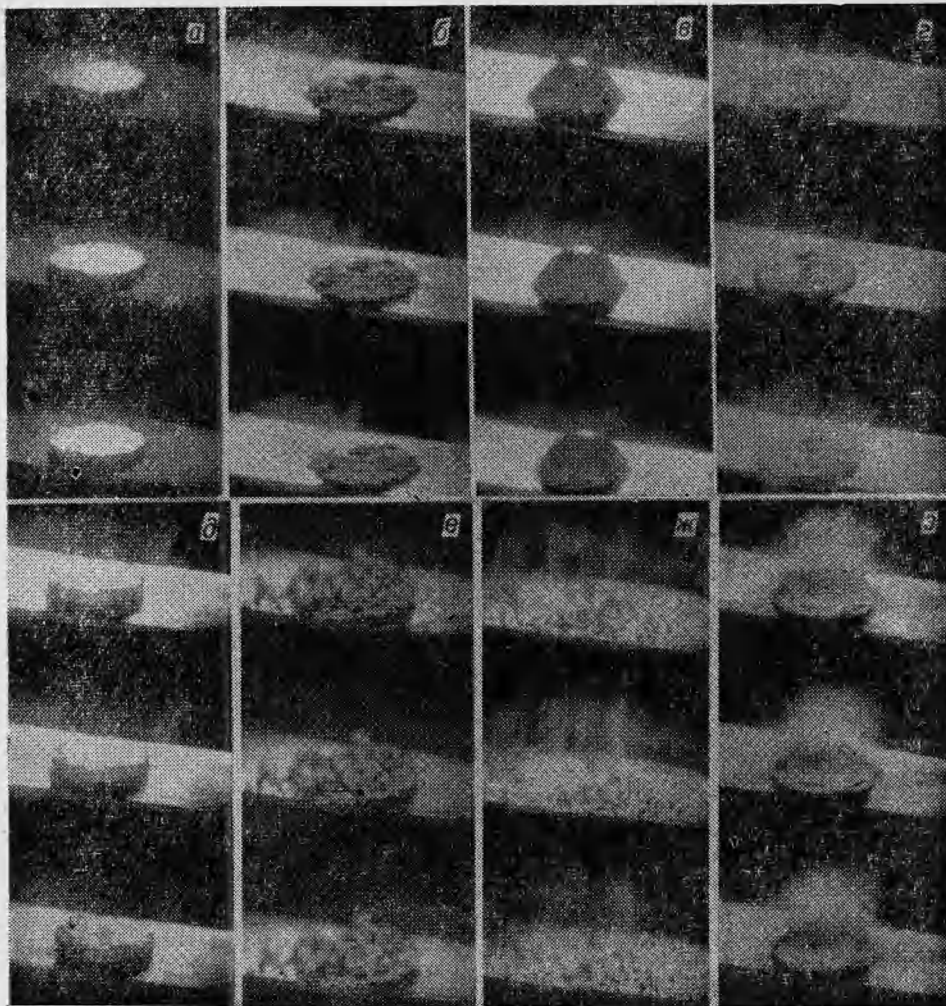


Рис. 6. Качественная картина физико-химических изменений модельных составов при нагревании в инертной атмосфере.

a — первоначальный вид таблетки; *б* — полиформальдегид — алюминий; *в* — полиметилметакрилат — алюминий; *г* — нафталин — алюминий; *д* — углерод — 0,5% парафина — алюминий; *е* — NH_4ClO_4 — алюминий; *ж* — NH_4ClO_4 — алюминий — 2% Si_2O ; *з* — KClO_4 — алюминий.

ное разложение и вспенивание этих химических соединений в интервале температур $200\text{—}350^\circ\text{C}$ с явно выраженным диспергированием (наблюдается разброс массы вещества). Причем осадок, остающийся после опыта на молибденовой пластинке, составлял $40\text{—}60\%$ по весу от заложенного в таблетку алюминия.

В нагревании смеси нафталин — алюминий нафталин начинает возгоняться при температуре $\sim 70\text{—}80^\circ\text{C}$ без какого-либо видимого диспергирования вещества, а остающийся осадок составляет $\sim 100\%$ по весу от введенного в образец алюминия.

Со смесью углерод — алюминий + 0,5% парафина при нагревании до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$ не наблюдается каких-либо изменений, кроме испарения введенного в состав таблетки парафина.

В процессе нагревания смеси перхлорат калия — алюминий в интервале температур $\sim 450\text{—}600^\circ\text{C}$ происходит разложение KClO_4 , а при

температуре $\sim 610^\circ\text{C}$ наблюдается слабое диспергирование. Остающийся на пластинке осадок составляет $\sim 80\%$ по весу от введенного в таблетку алюминия.

Для выяснения механизма слияния частиц алюминия, представляло также интерес исследовать процесс нагревания смесей: перхлорат аммония — алюминий; перхлорат аммония — алюминий + Si_2O .

Как отмечалось в работе Цыганова, доложенной на семинаре отдела ИХФ АН СССР в 1964 году, при горении состава перхлорат аммония с добавкой 10% Al ($d \approx 11-13 \text{ мк}$) при давлении $p=60 \text{ атм}$ размер частиц алюминия, образующихся в результате слияния на горячей поверхности заряда, равен $0,5-2 \text{ мм}$. Если же в этот состав добавить 2% катализатора Si_2O , то размер частиц уменьшится ($d=0,1-0,5 \text{ мм}$).

Как показали опыты, по мере нагревания смеси NH_4ClO_4 — алюминий уже при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ начинается процесс разложения перхлората аммония и образования каралловидных агрегатов, состоящих из слипшихся частиц алюминия. С дальнейшим нагреванием этот процесс усиливается и при температуре $\sim 350-400^\circ\text{C}$ заканчивается, остающийся на молибденовой пластинке осадок в виде слипшихся частиц алюминия составляет по весу $\sim 90\%$ от заложенного в таблетку.

При добавлении к составу ПХА — алюминий 2% Si_2O картина выглядит иначе. Разложение NH_4ClO_4 начинается при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$. Однако при достижении температуры $\sim 260-270^\circ\text{C}$ разложение и возгонка ПХА протекают настолько интенсивно, что конденсированная масса таблетки разбрасывается и дробится на мелкие частицы.

Влияние закиси меди на термический распад ПХА изучалось в работах [7, 8], где показано, что закон изменения скорости разложения NH_4ClO_4 при температуре 260°C от линейной зависимости переходит к экспоненциальной и даже более быстрой при добавлении к ПХА Si_2O .

Процесс диспергирования к-фазы с поверхности горящего заряда в зависимости от того, образуется ли на поверхности заряда расплавленный реакционный слой или нет, может протекать двумя путями [1, 2]. Если на горячей поверхности заряда образуется жидкий или полужидкий слой, то диспергирование к-фазы осуществляется путем разрушения пузырьков, непрерывно образующихся в расплавленном реакционном слое за счет разложения части к-фазы до газообразных продуктов. Разрушение пузырьков (элементарной пены) обусловлено избыточным давлением газа, заключенного в них, и сопровождается дроблением тонкой пленки — оболочки, окружающей пузырек, на мелкие частички.

В случае, когда на горячей поверхности заряда не образуется жидкий слой (например, горение тремучей ртути), то газообразные продукты, получающиеся в результате разложения некоторой части конденсированного вещества, проникают в поры к-фазы и диспергируют основную массу реакционного слоя с образованием дымогазовой горючей смеси.

Из экспериментальных данных следует, что если горючее (полиформальдегид, полиметилметакрилат и др.) при подогреве до определенной температуры плавится или размягчается, то при горении таких составов диспергирование реакционного слоя к-фазы вместе с частицами алюминия протекает путем образования и последующего разрушения пузырьков (элементарной пены). Когда же горючее является неплавким (углерод, нафталин и др.), то диспергирование реакционного слоя к-фазы вместе с частицами алюминия происходит путем проникновения в поры заряда газообразных продуктов, образующихся в результате разложения некоторой части конденсированного вещества. Как в первом, так и во втором случае на поверхности заряда накапливается алюминий.

Однако (см. табл. 2) при одинаковой скорости горения (например, состав NH_4ClO_4 + углерод + 20% Al при $p=40$ атм горит со скоростью 0,8 см/сек, а у состава NH_4ClO_4 + полиформальдегид + 20% Al при $p=20$ атм $u=0,75$ см/сек), степень слияния частиц алюминия через образование и разрушение элементарной пены примерно в 4 раза меньше.

Возможно, это связано с тем, что при горении составов с неплавкой связкой термостойкие добавки (алюминий) накапливаются на поверхности заряда в большем количестве, чем при горении составов с плавкой или размягчающейся связкой.

В свете проведенных исследований становится также ясным влияние на процесс слияния частиц алюминия закиси меди и размера частиц окислителя NH_4ClO_4 в смеси ПХА — алюминий.

В случае уменьшения размера частиц ПХА или добавления катализатора быстро растет скорость разложения NH_4ClO_4 . Это приводит к увеличению скорости оттока газообразных продуктов от горячей поверхности смеси, а следовательно, и к увеличению диспергирования к-фазы реакционного слоя вместе с частицами алюминия.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. При горении баллистических составов с добавкой алюминия на поверхности заряда происходит слипание частиц металла вместе с термостойкими продуктами разложения нитрокетчатки и последующее их слияние вблизи поверхности заряда.

2. При горении составов горючее — окислители — металл слияние частиц металла происходит на поверхности заряда, так как температура заряда достаточна для плавления алюминия и магния.

3. С увеличением процента добавки металла в составе среднеобъемный размер частиц алюминия и магния, образующихся в результате слияния на поверхности заряда, также увеличивается.

4. Степень слияния частиц металла на поверхности заряда увеличивается с уменьшением размера исходных частиц металла в модельном составе.

5. Среднеобъемный размер частиц алюминия и магния, образующихся в результате слияния на поверхности заряда, уменьшается с увеличением скорости горения модельной смеси, т. е. чем больше скорость горения заряда, тем меньше степень слияния частиц.

6. Скорость частиц алюминия и магния, образовавшихся в результате слияния на горячей поверхности модельной смеси, равна 2—3 мм/сек для алюминия и 4—5 мм/сек для магния.

Поступила в редакцию
27/IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., 1953.
2. П. Ф. Похил. Докт. дисс. М., 1954.
3. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, А. Н. Гальперин. ЖФХ, 1960, XXXIV, 5.
4. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. Под ред. Саммерфельда, М., ИЛ, 1963.
5. L. Povinelli and R. A. Rosenstein. AIAA J., 1964, 2. 10.
6. И. А. Фукс. Механика аэрозолей. М., Изд-во АН СССР, 1955.
7. P. W. M. Jacobs, A. R. Kugeishy. 7-th Symposium on Combustion, 1959.
8. L. L. Bireumshaw, B. H. Newman. Proc. Roy. Soc., 1955, A 227, 288; 1954. A 227, 115.