ниже температура горения $T_{г_0}$ исходной смеси и чем выше температура горения $T_г$ для смеси с добавкой частиц.

В работе [2] показано, что для смесей ПХА+ПС с большим избытком горючего значение $T_{г_0}$ растет с ростом давления. Следовательно, при введении добавки алюминия максимальное значение z и соответственно наибольшее снижение температурного коэффициента должны наблюдаться при низких давлениях.

Действительно, в наших опытах значение z при $p=10$ *атм* составляло 2,0, а при $p=40$ *атм* — только 1,4. Соответственно при $p=10$ *атм* добавка алюминия снижает температурный коэффициент в 3,8 раза (с $6{,}1\cdot10^{-3}$ до $1{,}6\cdot10^{-3}$ *1/град*), а при $p=40$ *атм* — только в 2 раза (с $5{,}5\cdot10^{-3}$ до $2{,}7\cdot10^{-3}$ *1/град*).

Напротив, для составов, не перегруженных горючим, температура горения $T_{г_0}$ падает с ростом давления [2]. Отсюда понятно, что максимальное значение z и наибольшее снижение температурного коэффициента должны наблюдаться при высоких давлениях (см. табл. 1). Добавка окиси железа, увеличивая температуру горения, также приводит к снижению температурного коэффициента (см. табл. 2, 3), причем для смесей, содержащих алюминий (имеющих более высокую $T_г$), снижение β выражено слабее.

Поступила в редакцию
30/I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 2.
2. Ю. С. Кичин, Г. В. Лукашеня и др. ФГВ, 1970, 6, 2.

УДК 536.46

ОБ ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ БЫСТРОГОРЯЩЕЕ ВЗРЫВЧАТОЕ ВЕЩЕСТВО

В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг
(Москва)

Известно, что соли взрывчатых кислот, являющиеся быстрогорящими взрывчатыми веществами, имеют, как правило, отрицательный кислородный баланс и относительно низкую теплоту взрывчатого превращения. Поэтому можно было ожидать, что введение окислителей в такие ВВ, богатые горючим, приведет к увеличению скорости горения. На примере ряда мононитрофенолят свинца — динитрофенолят свинца — тринитрофенолят свинца видно, как повышение энергетики введением дополнительных нитрогрупп приводит к увеличению скорости горения более чем на порядок [1]. Кроме того, в работе [2] отмечалось, что смесь пикрата калия с перхлоратом калия (близкая к стехиометрической) горит при высоких давлениях значительно быстрее чистого пикрата.

Для исследования был выбран динитрофенолят свинца (ДНФ — Pb), имеющий кислородный баланс —47 и высокую скорость горения, а в качестве окислителя — перхлорат калия с размером частиц менее 100 *мк*[1]. Размер частиц ДНФ — Pb меньше 10 *мк*. Смешение компонентов проводили резиновой пробкой на кальке в течение 30—40 *мин*. Заряды прессовали под давлением 4000—6000 *кГ/см*^{2} непосредственно в трубку из оргстекла с размерами: внутренний диаметр 4 *мм*, толщина стенки 2 *мм*, высота 25 *мм*. Опыты проводили в бомбе постоянного давления с окнами. Характер и скорость горения фиксировали барабанным фоторегистром.

Введение в ДНФ — Pb 50% перхлората калия, что соответствует почти стехиометрическому соотношению, практически не сказалось ни на величине скорости горения, ни на характере зависимости $u(p)$ (рис. 1).

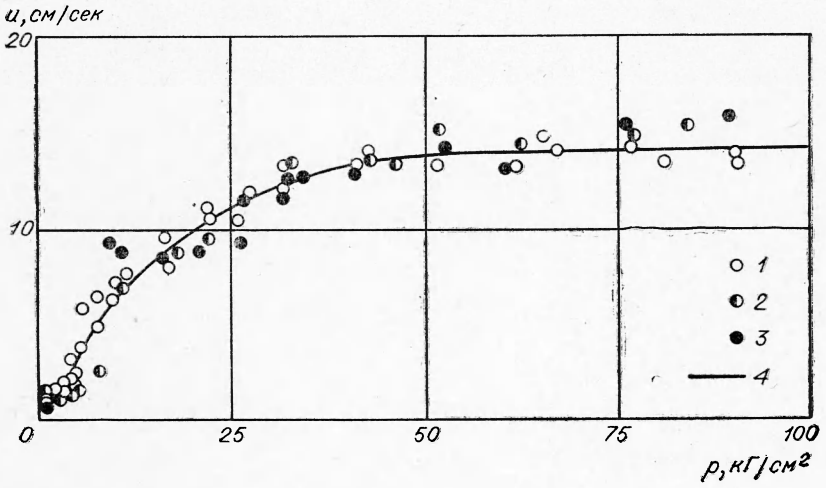

Рис. 1. Зависимость скорости горения смесей ДНФ — Pb с перхлоратом калия и хлористым калием от давления.
1 — смесь, содержащая 50% $KClO_4$; *2* — 60% $KClO_4$; *3* — 50% KCl; *4* — чистый ДНФ — Pb.

Правда, если чистый ДНФ — Pb начинает гореть только с 3,7 *ат*, то смесь его с перхлоратом горит уже при атмосферном давлении со скоростью 1,2 *см/сек*. При давлениях выше 5 *ат* кривые совпадают. Шестьдесят процентов перхлората оказало аналогичное действие. Добавка перхлората, не влияя на скорость горения, резко изменила свечение в газовой зоне. При горении чистого ДНФ — Pb пламя темно-красное и выделяется большое количество сажи. Перхлоратные смеси горят ослепительным пламенем, и сажи почти не образуется. Другими словами, оказалось, что перхлорат калия, сильно влияя на газофазные реакции, практически не влияет на зону, ведущую горение и определяющую скорость. Если это так, то замена его на вещество, не содержащее кислорода, также не должна сказаться на величине скорости горения.

Действительно, скорости горения смеси, содержащей 50% хлористого калия (размер частиц тот же, что и у перхлората), при всех исследованных давлениях совпадают со скоростями горения перхлоратных соста-

[1] Средний размер частиц, определенный на ПСХ-2, составил 65 *мк*.

вов (см. рис. 1). Свечение при горении смеси с хлористым калием чрезвычайно слабое даже по сравнению с чистым ДНФ — Pb.

Таким образом, изменение процентного содержания добавки и ее природа не сказываются на величине скорости горения смеси. Однако даже если добавка не участвует в реакциях, определяющих скорость горения, остается непонятным, как введение 50—60% «инертного» вещества в реакционную зону не влияет на скорость горения. Для того чтобы объяснить такое необычное поведение добавки, предположим, что горение распространяется только по быстрогорящему веществу, находящемуся между частицами добавки, которые служат как бы стенками капилляров. Тогда добавка окажет влияние на скорость горения только в том случае, когда размер «пор» между ее кристаллами приблизится к критическому диаметру горения ($d_{кр}$) быстрогорящего вещества или станет меньше его[1]. Следовательно, нужно сравнить размер «пор» между частицами добавки и критический диаметр горения. Оценить размер «пор» между частицами добавки можно из выражения[2] [4, 5]:

$$D_п = \frac{2(1-\delta)\,d_0}{3\,\delta},$$

где $D_п$ — диаметр поры; d_0 — размер частиц добавки; $\delta = \frac{\rho_c \cdot a_0}{\gamma_0}$ — относительная плотность добавки в заряде (относительная плотность заряда, если бы поры между частицами добавки были бы пустыми). ρ_c — плотность заряда смеси, γ_0 — удельный вес добавки и a_0 — весовая доля добавки в смеси.

Данных по критическому диаметру горения быстрогорящих ВВ в настоящее время нет. Однако при изучении индивидуальных ВВ можно наблюдать, что «пленка» быстродействующего ВВ толщиной около 0,01 *см*, находящегося между органическим стеклом и пластилином, сгорает при высоких давлениях с той же скоростью, что и заряд диаметром 4 *мм*. Тетрил, горящий приблизительно в 30 раз медленнее ДНФ — Pb, имеет критический диаметр при 50 *ат* около 0,1 *см* [6], т. е. критические диаметры горения при высоких давлениях и, следовательно, больших скоростях малы и могут быть сравнимы с размерами «пор» между частицами добавки. Для приблизительной оценки критического диаметра возьмем выражение:

$$d_{кр} = \frac{2 \cdot \varkappa}{u_1} \sqrt{\frac{8 \cdot eE}{R \cdot T_г}},$$

полученное Я. Б. Зельдовичем [7], где u_1 — скорость горения; R — газовая постоянная; $\varkappa$ — коэффициент температуропроводности (примем равным $1 \cdot 10^{-3}$ *см*²/*сек*).

Выбор энергии активации E и температуры горения $T_г$ облегчается тем, что их изменение в пределах от 30 до 40 *ккал/моль* и от 1500 до 2500° К незначительно влияет на величину $d_{кр}$ по выбранной формуле ($d_{кр}$ меняется от $\frac{3{,}4 \cdot 10^{-2}}{u_1}$ до $\frac{2{,}3 \cdot 10^{-2}}{u_1}$). Примем, что $d_{кр} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{u_1}$.

---

[1] При размере «пор» между частицами добавки меньше $d_{кр}$ горение затухнет, если добавка инертная, а если она окислитель, то горение может распространяться по механизму горения двойных смесей окислитель — горючее [3].

[2] Это выражение справедливо, если частицы добавки имеют форму, близкую к сферической, а частицы быстрогорящего ВВ много меньше частиц добавки.

Из сказанного ранее следует, что добавка не будет влиять на скорость горения ВВ, если отношение $K = \frac{D_п}{d_{кр}}$ будет больше единицы, т. е. если

$$K = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-3} (\gamma_0 - \rho_c \cdot a_0)\, d_0\, u_1}{\rho_c \cdot a_0} > 1. \qquad (1)$$

(d_0 дано в микронах), то скорости горения смеси и чистого ВВ должны быть близки. Расчет показывает, что для смеси ДНФ — Pb с KCl и $KClO_4$ 50/50 K равно 2,0 и 1,9 соответственно, а для смеси ДНФ — Pb с $KClO_4$ 40/60 $K = 1{,}2$. Таким образом, становится понятно, почему скорости горения смесей и ДНФ — Pb равны.

Из выражения (1) следует, что чем меньше размер частиц добавки, тем при меньшем ее содержании она будет уменьшать скорость горения ВВ и наоборот. Поэтому для проверки предложенного механизма горения быстрогорящего вещества с добавками было изучено горение смесей ДНФ — Pb с перхлоратом калия со следующими размерами частиц последнего: 222 ÷ 158, 158 ÷ 68, 68 ÷ 60 и менее 60 *мк*. Опыты проводились при 50 *ат*; количество $KClO_4$ изменялось от 30 до 80%.

Скорость горения смесей с крупными частицами перхлората (222 ÷ 158 и 158 ÷ 68 *мк*) равна 15 *см/сек* (чистый ДНФ — Pb горит со скоростью 14 *см/сек*) и не зависит от содержания добавки в интервале 30—70% (рис. 2, *а*, *б*). При дальнейшем увеличении количества $KClO_4$ скорость горения смеси резко падает и уменьшается устойчивость горения. Измерить скорость горения смеси, содержащей 80% перхлората с размерами частиц 222 ÷ 158 *мк*, не удалось, так как все заряды горели с проскоком, но трубка после опыта всегда оставалась цела. Скорость горения смеси, содержащей перхлорат 60—68 *мк* возрастает до 16 *см/сек* с увеличением содержания окислителя до 50%, а затем начинает плавно падать (см. рис. 2, *в*). Все смеси, кроме 80%-ной, горят устойчиво, а для последней иногда наблюдались проскоки пламени. Скорость горения смеси, содержащей 30% $KClO_4$ с размерами частиц меньше 60 *мк*,— 16 *см/сек* (см. рис. 2, *г*). Увеличение процентного содержания перхлората до 80% приводит к постепенному уменьшению скорости горения до 3,5 *см/сек*. Отметим, что после сгорания заряда продукты, оставшиеся в трубке, еще длительное время продолжают светиться (рис. 3). Время свечения возрастает как с увеличением размера частиц перхлората, так и его количества, и для смеси с 70% перхлората 222 ÷ 158 *мк* более чем втрое превышает время сгорания заряда. Все смеси горят ослепительно белым пламенем, с резким звуком, напоминающим щелчок. Причем сила звука уменьшается по мере увеличения размера частиц и количества перхлората. Количество остатка, образующегося после сгорания зарядов, увеличивается с увеличением количества и величины частиц перхлората, а цвет его изменяется от черного до желтого. Следует отметить, что с увеличением величины частиц перхлората размер частиц остатка также увеличивается.

Полученные данные подтверждают предложенный механизм горения смеси быстрогорящего ВВ с кристаллическими добавками. Действительно, чем меньше размер частиц добавки, тем раньше величина $K = \frac{D_п}{d_{кр}}$ приближается к единице (см. таблицу) и тем при меньшем содержании добавки снижается скорость горения быстрогорящего ВВ.

Предложенный механизм горения смесей может быть применен не только для быстрогорящих ВВ, но и для других ВВ, когда размер частиц инертной добавки много больше толщины прогретого слоя (при

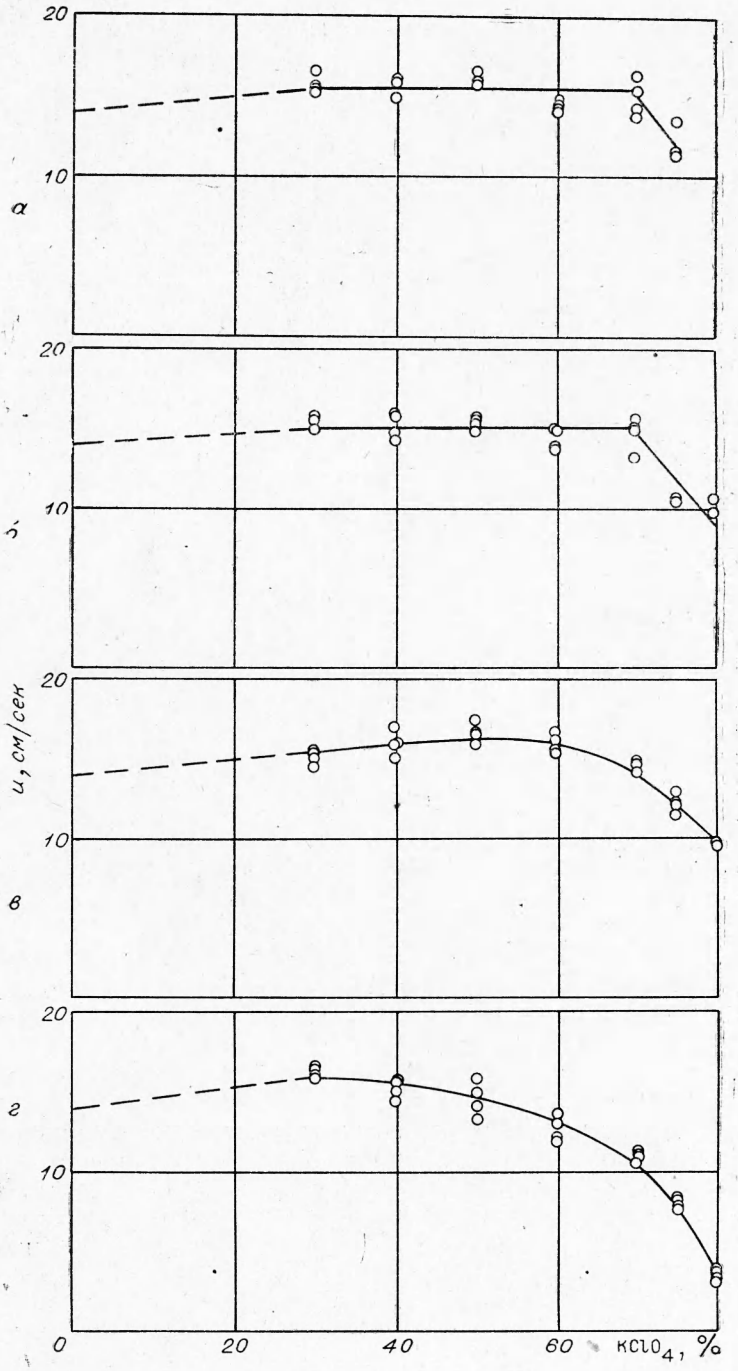

Рис. 2. Скорости горения смесей ДНФ — Pb с перхлоратом калия различной степени дисперсности при 50 *ат*.

Размер частиц перхлората, *мк*: *а)* 222 — 158; *б)* 158 — 68; *в)* 68—60; *г)*<60.

скорости горения ДНФ — Pb 15 *см/сек* и размере частиц добавки 65 *мк* прогретый слой на два порядка меньше диаметра частиц). По результатам настоящей работы оценить критический диаметр горения быстрогорящих ВВ и также вторичных ВВ при высоких давлениях, т. е. в тех случаях, когда малая величина $d_{кр}$ не позволяет измерить его принятыми методами.

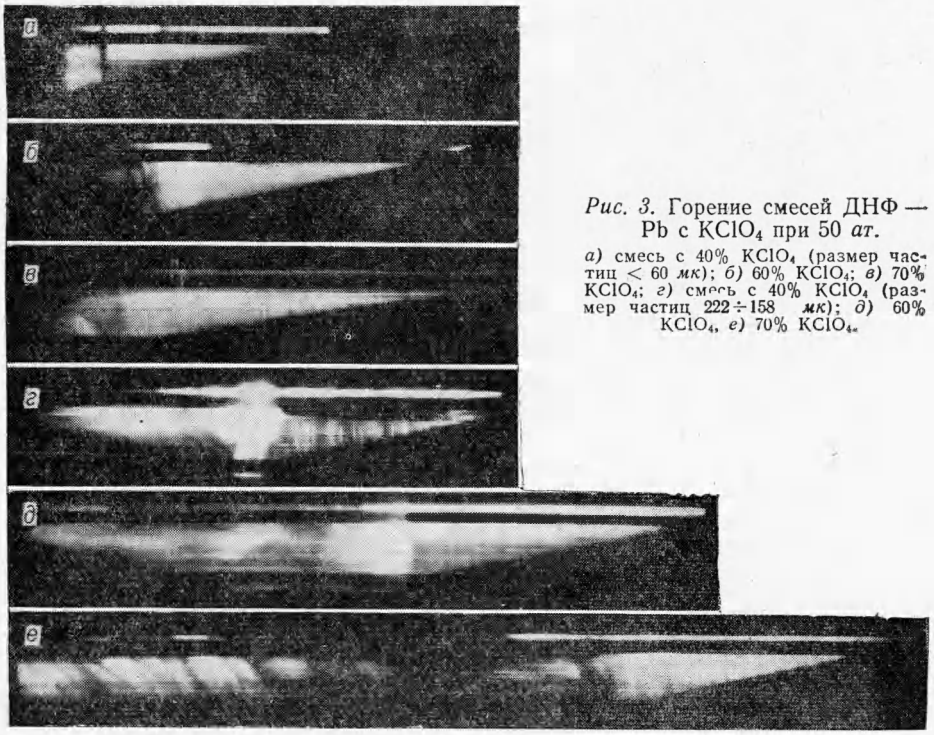

Рис. 3. Горение смесей ДНФ — Pb с $KClO_4$ при 50 *ат*.

а) смесь с 40% $KClO_4$ (размер частиц < 60 *мк*); *б)* 60% $KClO_4$; *в)* 70% $KClO_4$; *г)* смесь с 40% $KClO_4$ (размер частиц 222÷158 *мк*); *д)* 60% $KClO_4$, *е)* 70% $KClO_4$.

Отношения $\frac{u_{смеш}}{u_{ДНФ-Pb}}$ (*а*) и $K = \frac{D_п}{d_{кр}}$ (*б*) для смесей ДНФ с перхлоратом калия различной степени дисперсности

Содержание добавки, %	Величины отношений (*а* и *б*) при размере частиц добавки, *мк*							
	225÷158		158÷68		68÷60		<60	
	а	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*
30	11,1	13.7	1,09	8,59	1,08	5,17	1,15	3,23
40	1,10	8,68	1,08	5,70	1,14	3,18	1.08	2,12
50	1.14	6,0	1,09	3,68	1,18	2,16	1,04	1,33
60	1,02	3,95	1,03	2.27	1,13	1,52	0,91	0,95
70	1,07	2,50	1,05	1,51	1,03	0,86	0.77	0,63
75	0,87	1,88	0,75	1,12	0.86	0,65	0,57	0,32
80	—	1,35	0,75	0,80	0,69	0,46	0,25	0,36

Поступила в редакцию
16/V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Теория взрывчатых веществ. Сб. статей. М., «Высшая школа», 1957.
2. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1960, 131, 2.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
4. Л. С. Лейбензон. Движение прогретых жидкостей и газов в пористой среде. М., МГТИ, 1947.
5. А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. ФГВ, 1966, 2, 3.
6. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. Теория взрывчатых веществ. Сб. статей. М., «Высшая школа», 1967.
7. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.

УДК 662.216.5+662.232-1

О ТЕМПЕРАТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ БЕСПЛАМЕННОМ ГОРЕНИИ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА

В. В. Александров, С. С. Хлевной

(Новосибирск)

Ранее было обнаружено [1], что температура поверхности $T_п$ горящего пороха не зависит от начальной температуры. Этот факт послужил основой для предположения об определяющей роли кипения летучих компонентов нитроглицерина (НГЦ) и динитротолуола (ДНТ) при горении пороха [2].

По измеренным температурам поверхности при повышенных давлениях и начальных температурах была оценена средняя теплота испарения летучих из пороха $L \approx 26$ *ккал/моль* [2]; связь между температурой поверхности и давлением описывается соотношением

$$p = 6{,}1 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-26 \cdot 10^3/RT_п\right) \text{ атм}, \qquad (1)$$

Расчет по этой формуле температуры поверхности для беспламенного горения пороха в вакууме ($p \leqslant 20$—30 *мм рт. ст.*) дает $T_п \leqslant 194 \div 198°$ С, в то время как в опытах наблюдается температура $T_п = 300 \div 310°$ С (практически совпадающая с $T_п$ беспламенно горящего пироксилинового пороха [3]), а также $T_п = 300$—$350°$ С [4].

Несоответствие измеренных и вычисленных по формуле (1) температур $T_п$ при пониженных давлениях послужило поводом для более детального изучения влияния некоторых факторов, в том числе испарения летучих компонентов пороха, на его беспламенное горение.

Ниже излагаются результаты экспериментов, на основе которых делается попытка объяснить отмеченное выше несоответствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Таблетки и пленки нитроглицеринового пороха заметно теряют в весе при помещении в вакуум. Скорость потери веса возрастает с температурой. Так, при 23° С и непрерывной откачке от атмосферного давления