

диаметра [7]. Можно предположить, что количественные расхождения связаны с допущениями, принятыми в работах [2, 7] — узость зон реакций по сравнению с зонами прогрева и одномерность рассмотрения задачи об устойчивости горения в канале с теплоотводом в стенке. В связи с последним обстоятельством примечательно обнаруженное в опытах плавное уменьшение скорости горения от центра шашки к стенке канала. Факт уменьшения скорости горения при приближении к стенке дает повод предположить возможность «спускового механизма», в котором погасание начинается в пристеночных участках горячей поверхности и оттуда охватывает всю поверхность. Следует также отметить, что в порохе  $N$  значительная часть теплосодержания  $\kappa$ -фазы (75—85%) приходится на реакции в  $\kappa$ -фазе, так что на скорость горения пороха  $N$  влияет не только подвод тепла из газовой фазы, но и тепловыделение в  $\kappa$ -фазе. Из сказанного выше следует, что количественная теория предельного диаметра горения реального пороха еще не построена и требуется продолжение как теоретических, так и экспериментальных исследований.

Авторы выражают благодарность А. Г. Истратову и Б. В. Новожилову за ценные дискуссии.

*ИХФ АН СССР*

*Поступила в редакцию  
17/III 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
3. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1969, 5, 1, 51.
4. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5.
5. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1973.
6. А. А. Зенин, О. И. Нефедова. ФГВ, 1967, 3, 1, 45.
7. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5, 661.
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
9. Б. Н. Кондриков. Докт. дис., МХТИ, М., 1972.
10. А. А. Зенин. Канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1962.
11. О. И. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 145, 4, 860.
12. А. А. Зенин, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1973, 9, 2, 246.

УДК 662.311.1

### МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ НИТРАТА ГИДРАЗОНИЯ И ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А. Ф. Жевлаков, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис*

Процесс горения ряда аммониевых и гидразониевых солей, например, перхлората аммония [1], хлорида гидразония [2], существенным образом зависит от кинетики экзотермического разложения вещества в конденсированной фазе и способности исходного вещества или продуктов разложения к испарению (сублимации). Нитрат гидразония (НГ) — удобный объект для дальнейшего выяснения механизма горения подобных соединений, поскольку кинетика его термического распада подробно исследована [3]. С этой целью в настоящей работе изучалось влияние давления и начальной температуры на скорость горения НГ, распределение температур в зоне горения, действие некоторых добавок (нитраты и хлориды щелочных металлов) на характеристики горения.

Нитрат гидразония получали нейтрализацией водного раствора гидразина азотной кислотой. Во всех опытах использовалось вещество одной партии с размером частиц меньше 140 мкм. Размер частиц добавок был меньше 70 мкм.

Образцы для сжигания готовились прессованием НГ в трубах из органического стекла с внутренним диаметром 7 мм. Определение скорости горения проводилось по фоторегистрации пламени в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при различных давлениях и начальных температурах. Распределение температуры при горении изучалось с помощью П-образных микротермопар ВР-5÷ВР-20 толщиной 5—7 мкм по методике [4]. Содержание ионов калия в поверхностном слое потушенных образцов определялось на пламенном фотометре. Опыты по влиянию добавок нитрата калия на термическое разложение НГ проводились в запаянных ампулах на микрокалориметре [5].

### Результаты экспериментов

На рис. 1 показана зависимость скорости горения НГ от давления. Закон горения может быть представлен в виде

$$u \text{ (мм/с)} = 0,33p^{0,82} \text{ (атм)}.$$

Добавки нитратов калия, натрия, лития и хлорида калия сильно увеличивают скорость горения, но слабо влияют на нижний предел устойчивого горения (см. рис. 1). При низких давлениях разница в ускоряющем действии различных добавок менее заметна, чем при более высоких давлениях; эффект ускорения растет при переходе от нитрата калия к нитратам натрия и лития. При 100 атм и концентрации 3,84% скорости горения равны соответственно 31,5; 38,0 и 44,0 мм/с. Для смесей НГ с добавками происходит снижение зависимости скорости горения от давления при повышении давления, а для нитрата лития даже падение скорости при давлении выше 100 атм.

На рис. 2 приведены результаты по зависимости относительного увеличения скорости горения  $z$  от концентрации нитратов калия и лития

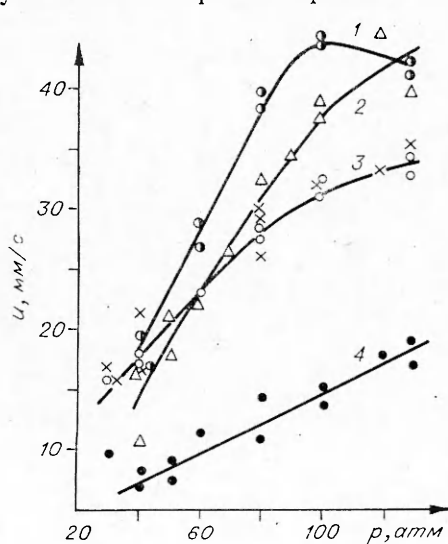


Рис. 1. Зависимость скорости горения нитрата гидразония без добавки и с 3,84% добавки.

1 —  $\text{LiNO}_3$ ; 2 —  $\text{NaNO}_3$ ; 3 —  $\text{KNO}_3$  (X);  $\text{KCl}$  (o); 4 — без добавки.

при различных давлениях. Эффект ускорения сильно увеличивается в области малых концентраций добавки (до 2—3%). При концентрациях 5—10% (для нитрата калия) достигается максимум  $z$ . В обоих случаях наблюдается снижение ускоряющего действия добавок при увеличении давления. Например, для смесей НГ с нитратом калия  $z_{\text{max}}$  снижается с 4,0 при 40 атм до 2,4 при 100 атм, при этом максимум ускорения сдвигается в область более низких концентраций.

Влияние начальной температуры на скорость горения НГ и его смеси с 0,5%-ного нитрата калия изучалось при 20 и 65°C. При сжигании НГ в расплавленном состоянии при 100°C ( $T_{\text{пл}}=70^\circ\text{C}$ ) и давлениях выше 40 атм горение происходит с высокой скоростью (30—100 мм/с), сильной зависимостью от давления и сопровождается интенсивным разбрызгиванием вещества.

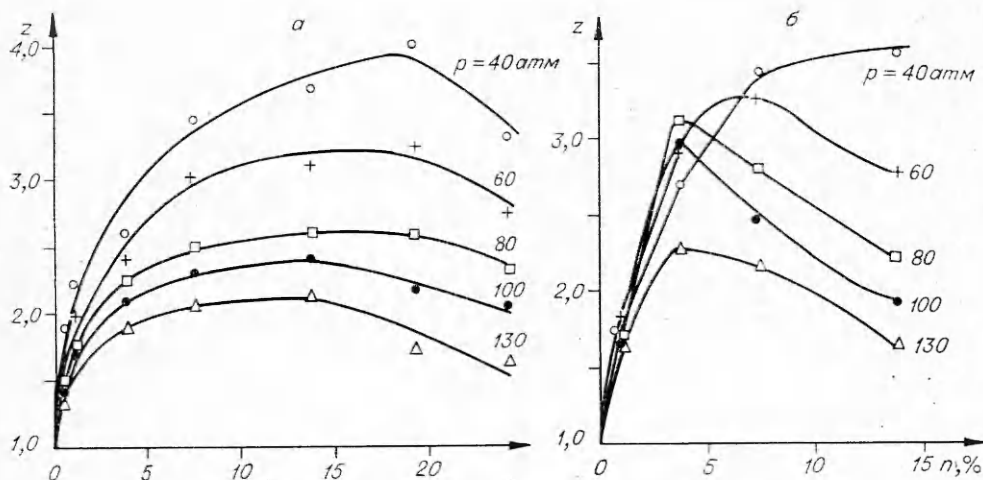


Рис. 2. Зависимость относительного увеличения скорости горения нитрата гидразония нитратом калия (а) и лития (б) от концентрации добавки при различных давлениях.

Средние значения температурного коэффициента  $\beta$  для образцов с добавкой и без нее близки и изменяются в пределах  $(3 \div 6) \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$  в области давлений 40—140 атм. При этом величина  $\beta$  для НГ растет, а для НГ с добавкой сначала растет, но после 60 атм падает. Результаты измерений температуры в зоне горения НГ и НГ с 0,5% нитрата калия при 50 атм приведены в табл. 1.

Для НГ с добавкой температура поверхности горения, найденная по излому на температурной кривой, и градиент температуры в этой точке выше, чем для чистого НГ. Однако в обоих случаях теплоприход из газовой фазы составляет всего 5—6% от количества тепла, идущего на нагрев конденсированного вещества и плавление. При расчете теплоемкость НГ принималась равной 0,4 кал/(г.град), коэффициент теплопроводности продуктов горения  $2 \cdot 10^{-4}$  кал/(см.с.град), плотность НГ 1,4 г/см $^3$ , теплота плавления 22 кал/г, начальная температура  $T'_0 = 20^\circ\text{C}$  ( $T'_0 = T_0 - Q_{\text{пл}}/c$ ).

Для понимания механизма сильного ускоряющего действия исследованных добавок на процесс горения представляло интерес выяснить возможность их каталитического влияния на термическое разложение НГ, а также оценить вероятность накопления добавки в поверхностном слое горящего вещества. С этой целью проводилось сжигание образца диаметром 10 мм без оболочки на пластине из нержавеющей стали толщиной 4 мм. Анализ оставшегося на подложке слоя несгоревшего вещества ( $\sim 200$  мкм) показал, что содержание в нем ионов калия составляло 0,46—0,69%, а в исходном образце было 0,19%.

Из опытов по термическому разложению НГ и НГ с 50% нитрата калия при  $194^\circ\text{C}$  и  $m/v = 0,14$  г/см $^3$  было получено, что нитрат калия не влияет на кинетику распада нитрата гидразония. Скоростные кривые тепловыделения в обоих случаях описываются уравнением автокатали-

Таблица 1

Образцы	$u$ , мм/с	$T_{\text{п}}$ , °C	$T_{\text{max}}$ , °C	$\frac{dT}{dx} \cdot 10^{-4}$ , град/см	$c(T_{\text{п}} - T_0)$ , кал/г	$Q_{\lambda}$ , кал/г	$\frac{Q_{\lambda}}{c(T_{\text{п}} - T_0)}$ , %
НГ	8,2	$585 \pm 20$	$2010 \pm 60$	$7,0 \pm 1,0$	248	12,2	4,9
НГ+0,5% $\text{KNO}_3$	14,6	$670 \pm 25$	$2030 \pm 40$	$16,6 \pm 3,5$	282	16,3	5,8

тической реакции второго порядка. Начальная скорость для НГ равна 5,32 кал/(ч·град), для НГ с нитратом калия — 3,51 кал/(ч·град). Снижение скорости в ~1,5 раза обусловлено разбавлением НГ компонентом, не выделяющим тепло при разложении.

### Обсуждение результатов

Экспериментальные характеристики горения НГ сопоставим с величинами, которые можно рассчитать на основе известных кинетических констант. Начальная скорость термического распада нитрата гидразония в жидкой фазе характеризуется следующей константой [3]:

$$k = 10^{12.2} \exp(-38000/RT) \text{ с}^{-1},$$

что согласуется с данными, полученными в работе [6],

$$k = 10^{12.17} \exp(-38100/RT) \text{ с}^{-1},$$

Давление насыщенного пара нитрата гидразония, диссоциирующего при испарении;

$$p_c (\text{атм}) = 10^{6.12} \exp(-38200/2RT).$$

Теплота испарения составляет 400 кал/г. Тепловой эффект полного разложения НГ при 200—250°C равен 600—700 кал; доля испаряющегося вещества в этих условиях не превышает 10% [3]. После внесения поправки на испарение теплота разложения будет ~800 кал/г; расчет теплоты горения НГ с образованием H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> дает 890 кал/г.

Характеристики горения рассчитывались по формулам [7, 8]

$$u^2 = [2\lambda QRT_{\text{п}}^2 k_0 \exp(-E/RT_{\text{п}})] / [c^2 \rho E (T_{\text{п}} - T_0)^2], \quad (1)$$

$$p = [1 + f \cdot (1 - \eta_c) / \eta_c] p_c,$$

$$T_{\text{п}} = T_0 + Q/c - (Q + Q_c) / c \cdot \eta_c = T_{\text{max}} - (Q + Q_c) / c \cdot \eta_c, \quad (2)$$

$$\nu = \frac{E/2RT_{\text{п}}^2 \cdot (T_{\text{max}} - T_{\text{п}}) [1 - (f-1)/f \cdot \eta_c]}{1 + L/RT_{\text{п}}^2 \cdot (T_{\text{max}} - T_{\text{п}}) [1 - (f-1)/f \cdot \eta_c]},$$

$$\beta = \frac{E/2RT_{\text{п}}^2 + L/RT_{\text{п}}^2 (T_{\text{max}} - T_{\text{п}}) / (T_{\text{п}} - T_0) [1 - (f-1)/f \cdot \eta_c]}{1 + L/RT_{\text{п}}^2 \cdot (T_{\text{max}} - T_{\text{п}}) [1 - (f-1)/f \cdot \eta_c]},$$

где  $u$  — скорость горения;  $p$  — давление;  $\nu$  — коэффициент давления;  $k_0$ ,  $E$  — кинетические параметры;  $L$  — энергия активации испарения;  $\eta_c$  — доля испаряющегося вещества;  $T_{\text{max}}$  — максимальная температура;  $T_{\text{п}}$  — температура поверхности горения;  $T_0$  — начальная температура;  $f$  — отношение молекулярных весов продуктов испарения и разложения;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $C$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\beta$  — температурный коэффициент. Значения параметров:  $k_0 = 10^{12.2} \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 38000 \text{ кал/моль}$ ,  $L = 19100 \text{ кал/моль}$ ,  $Q_c = 400 \text{ кал/г}$ ;  $\lambda = 10^{-3} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{град)}$ ,  $f = 2$ ,  $Q = 800 \text{ кал/г}$ .

Т а б л и ц а 2

$u$ , см/с	$T_{\text{п}}$ , К	$T_{\text{max}}$ , К	$\eta_c$	$\nu$	$\beta \cdot 10^3$ , град <sup>-1</sup>	Примечание
<i>Расчет</i>						
0,43	842	2240	0,47	0,92	2,6	$Q_{\lambda} = 0$
0,70	882	2240	0,68	0,90	2,5	$Q_{\lambda} = \eta_c \cdot Q_c$
<i>Эксперимент</i>						
0,82	860	2280		0,82	3,1	

В табл. 2 показаны результаты расчета в сопоставлении с экспериментальными данными. Расчет проводился в предположении отсутствия теплоприхода из газовой фазы ( $Q_{\lambda}=0$ ) и наличия теплоприхода, компенсирующего затраты тепла на испарение ( $Q_{\lambda}=\eta_c Q_c$ ). Полученные значения  $u$ ,  $T_{\text{п}}$ ,  $\gamma$  и  $\beta$  соответствуют опытным данным.

Перейдем к рассмотрению механизма действия добавок. Обычно сильным каталитическим влиянием на окислительно-восстановительные реакции при горении обладают металлы переменной валентности и их соединения. В случае нитрата гидразония эффективное ускорение горения вызывают соли щелочных металлов. Так, добавка 0,5%  $\text{KNO}_3$  увеличивает скорость горения в 1,8 раза. Существенное влияние хлоридов калия и натрия на горение нитрата аммония отмечалось ранее К. К. Андреевым и А. П. Глазковой [9]. В работе Боггса [10] примеси ионов калия в перхлорате аммония вызывали изменение как скорости горения, так и температурного коэффициента. Причина ускоряющего действия солей щелочных металлов на горение рассматриваемых веществ оставалась неясной.

Согласно приведенным выше результатам, нитрат калия не изменяет кинетику термического разложения НГ. Поэтому рассматриваемый эффект, вероятно, связан с физическими явлениями, возникающими при введении добавки. Обогащение поверхностного реакционного слоя ионами щелочных металлов в процессе горения, обусловленное низкой летучестью соответствующих солей по сравнению с нитратом гидразония, должно вызывать понижение давления насыщенного пара последнего, повышение вследствие этого температуры поверхности горения и увеличение скорости горения.

Действительно, экспериментальные факты показывают, что средняя концентрация ионов калия в поверхностном слое толщиной  $\sim 200$  мкм в  $\sim 3$  раза выше, чем в исходном веществе. Учитывая, что толщина реакционного слоя на порядок меньше, концентрация в нем калия должна быть еще больше. В то же время при введении добавки возрастает и температура поверхности горения (см. табл. 1).

Допустим, что концентрация добавки в поверхностном слое пропорциональна концентрации ее в исходном веществе

$$N_{\text{п}} = aN,$$

тогда, согласно закону Рауля, давление насыщенного пара вещества с добавкой

$$p_c^* = (1 - N_{\text{п}}) p_c = (1 - aN) p_c, \quad (3)$$

где  $N_{\text{п}}$  — относительная мольная концентрация добавки в поверхностном слое;  $N$  — относительная мольная концентрация ее в исходном веществе;  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Если предположить, что в условиях горения рост концентрации добавки в поверхностном слое происходит лишь до определенного предела из-за диспергирования добавки газообразными продуктами разложения основного вещества, то зависимость  $N_{\text{п}}$  от  $N$  может быть представлена следующим образом:

$$N_{\text{п}} = N_{\infty} bN / (1 + bN),$$

где  $N_{\infty}$  и  $b$  — константы. Тогда

$$p_c^* = \left( 1 - N_{\infty} \frac{b}{1 + bN} \right) \cdot p_c. \quad (4)$$

Введение добавки приводит также к изменению теплового баланса в конденсированной фазе при горении, уменьшая суммарную теплоту экзотермического разложения исходного вещества. Если добавка раз-

лагается с поглощением тепла, то суммарная теплота еще более уменьшается. Таким образом,

$$T_{\pi} = T_0 + [Q - (Q + Q_g)n]/c \cdot (1 - \eta_c) - Q_c/c \cdot \eta_c, \quad (5)$$

где  $n$  — относительная весовая концентрация добавки;  $Q_g$  — теплота разложения добавки. При небольших концентрациях добавки

$$N = M/M_g \cdot n = 1/\mu \cdot n$$

( $M$  — молекулярный вес основного вещества,  $M_g$  — молекулярный вес добавки,  $\mu$  — их отношение).

Перейдя к безразмерным переменным и делая некоторые упрощения (считая предэкспонент  $A$  в выражении для скорости горения постоянным и полагая также  $Q_c$  и  $Q_g$  равными 0,  $f$  и  $N_{\infty}$  равными 1), получим из (1) — (5)

$$\omega = \exp(-\varepsilon/2\theta_{\pi}),$$

для  $N_{\pi} = aN$

$$\pi = [(1-n)(1-an/\mu)/(1+\theta_0-\theta_{\pi}-n)] \exp(-\kappa/\theta_{\pi}), \quad (6)$$

для  $N_{\pi} = bN/(1+bN)$

$$\pi = (1-n)/[(1+\theta_0-\theta_{\pi}-n)(1+b/\mu \cdot n)] \cdot \exp(-\kappa/\theta_{\pi}), \quad (7)$$

где  $\omega u/\sqrt{A}$ ;  $\pi = p/B$ ;  $\theta_{\pi} = cT_{\pi}/Q$ ;  $Q_0 = cT_0/Q$ ;  $\varepsilon = cE/RQ$ ;  $\kappa = cL/RQ$ .

Из соотношений (6) и (7) следует, что при постоянном давлении  $\pi$  температура поверхности горения  $\theta_{\pi}$  сначала растет с повышением концентрации добавки  $n$  вследствие понижения давления пара, а при более высоких концентрациях уменьшается из-за теплового разбавления вещества. Формулы (6) и (7) можно представить в виде квадратных уравнений относительно  $n$  и найти связь между  $\theta_{\pi}$  и  $n$  при постоянном давлении, а затем рассчитать скорости горения.

На рис. 3 приведены результаты расчета при значениях параметров, характерных для нитрата гидразония:  $\theta_0 = 0,12$ ;  $\varepsilon = 9,5$ ;  $\kappa = 4,75$ ;  $\mu = 1$ ;  $a = 1,3$ ;  $b = 10$  (значение коэффициентов  $a$  и  $b$  взяты произвольно). Полученные кривые в качественном отношении верно передают характер экспериментальной зависимости относительного увеличения скорости горения  $z$  от концентрации добавки (см. рис. 2). Соотношение (7) (см. рис. 3, 1, 2) лучше соответствует эксперименту, чем (6), в отношении величины и положения  $z_{\max}$  на кривой (заметим, что дальнейшее увеличение коэффициента  $a$  в формуле (6) приводит к разрыву функции  $z(n)$  в области максимума, при этом  $z_{\max} \rightarrow \infty$ ). Следует также отметить, что максимальный прирост скорости горения, как и в опытах, уменьшается при увеличении давления, сдвигаясь в область более низких концентраций добавки.

Уменьшение молекулярного веса добавки приводит, согласно (7), к более сильному понижению давления пара при постоянной весовой концентрации ее, и это объясняет увеличение относительного прироста скорости горения при переходе от нитрата калия к нитратам натрия и лития.

Из анализа расчетных зависимостей скорости горения от давления следует, что при введении добавки высокий прирост скорости наблюдается в области низких давлений, далее происходит, в соответствии с экспериментом, снижение степени зависимости  $u$  от  $p$  и уменьшение прироста скорости

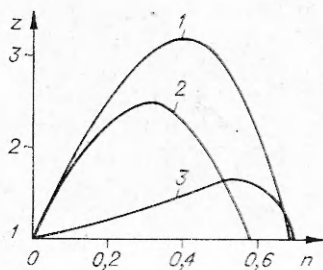


Рис. 3. Расчетная зависимость относительного увеличения скорости горения от концентрации добавки при различных давлениях

1 —  $N_{\pi} = bn/(1+bn)$ ,  $\pi = 10^{-3}$ ; 2 —  $N_{\pi} = bn/(1+bn)$ ,  $\pi = 10^{-4}$ ; 3 —  $N_{\pi} = an$ ,  $\pi = 10^{-3}$ .



сти; при дальнейшем повышении давления скорость горения вещества с добавкой может стать меньше скорости чистого вещества.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты по влиянию добавок находят качественное объяснение в свете сделанных предположений. Интересным оказалось то, что испарение — процесс, трудно управляемый при горении, существенным образом тормозится очень малым количеством инертных в химическом отношении веществ в результате обогащения поверхностного слоя горения добавкой, понижения летучести основного вещества, приводящих в свою очередь к повышению температуры поверхности горения и соответствующему увеличению скорости горения.

*ОИХФ АН СССР*

*Поступила в редакцию  
6/1 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.
2. А. Ф. Жевлаков, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1974, 10, 2, 185.
3. Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1970, 44, 2, 396.
4. А. А. Зенин. Канд. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1962.
5. О. С. Галюк, Ю. И. Рубцов и др. ЖФХ, 1965, 39, 9, 2119.
6. М. А. Соок. Ind. Eng. Chem., 1956, 6, 1019.
7. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
8. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 584.
9. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Теория взрывчатых веществ. Труды МХТИ, вып. 53. 1967, с. 314.
10. T. L. Boggs, D. E. Zurn. Comb. Sci. Techn., 1972, 4, 5, 227.

УДК 536.46

### О МОДЕЛИ ОТРЫВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ЧАСТИЦЫ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕНИЯ

*В. Д. Гладун, Ю. В. Фролов, Л. Я. Кашипов, Г. А. Острецов*

Отличительной особенностью процесса горения металлсодержащих конденсированных систем (твердых топлив и пиротехнических составов) является агломерация металла в реакционном слое конденсированной фазы или вблизи нее [1, 2]. В общем случае агломерацию можно представить как совокупность протекающих во времени взаимосвязанных процессов и стадий:

а) стадия пребывания частиц металла в реакционном слое к-фазы и на поверхности горения;

б) процессы, приводящие к возникновению контакта между частицами металла в пределах реакционного слоя;

в) процесс полного или частичного слияния металла.

Длительность каждой из этих стадий является, в первом приближении, мерой их влияния на процесс агломерации металлических частиц в целом.

Цель настоящей работы — оценка влияния стадии пребывания металлических частиц в реакционном слое на процесс их агломерации при горении составов пиротехнического типа. Рассмотрение проводится применительно к классу двойных систем на основе нитрата натрия и порошкообразных металлов (алюминий, магний и т. п.). Характерно для