

О ГОРЕНИИ ТЕТРИЛА

А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг
(Москва)

В настоящей работе был выбран для изучения типичный представитель вторичных ВВ — тетрил. Известны многие его теплофизические характеристики [1—3], кинетика термического разложения в жидком состоянии при достаточно высоких температурах [4, 5] и состав продуктов горения [6].

МЕТОДИКА

Измерение температурного профиля производили ленточными П-образными микротермопарами (вольфрам+5% рения — вольфрам+20% рения) толщиной 5—7 мк по методике, описанной А. А. Зениным [7]. Сварку термопар производили разрядом электролитического конденсатора большой емкости (800 мкф). Заряды запрессовывали в плексигласовые трубки высотой 40 мм с внутренним диаметром 8 мм и толщиной стенки 2 мм. Для помещения термопар в заряд был применен следующий способ: сначала в трубку засыпали половину навески ВВ и фигурным пуансоном делали трапециевидное углубление, в которое затем вставляли термопару, засыпали вторую половину навески и производили прессование на гидравлическом прессе до плотности (1,68—1,70 г/см³), близкой к максимальной (1,73 г/см³). Сжигание зарядов производили в бомбе постоянного давления с окнами, что позволяло одновременно с записью температурного профиля фиксировать характер и скорость горения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Типичные осциллограммы распределения температуры в зонах горения тетрила при различных давлениях представлены на рис. 1. На всех осциллограммах можно различить следующие характерные зоны. Зона I от начальной температуры до перелома, отвечающего температуре плавления, т. е. зона твердого вещества с температурой меньше 130°С; зона II от температуры плавления до места характерного перегиба на осциллограмме, отвечающего температуре на поверхности конденсированной фазы T_n , т. е. зона расплавленного вещества и реакционный слой; зона первичного пламени III, непосредственно прилегающая к реакционному слою конденсированной фазы, и, наконец, зона вторичного пламени IV, которая появляется только при давлениях выше 7 кг/см².

Максимальная температура горения (рис. 2) сначала меняется очень слабо с 900°C при атмосферном давлении до 1000°C при $p=7 \text{ кг/см}^2$, затем резко возрастает до 2100°C (появляется зона вторичного пламени при 8 кг/см^2), дальнейшее увеличение давления до 45 кг/см^2 приводит лишь к незначительному росту максимальной температуры горения.

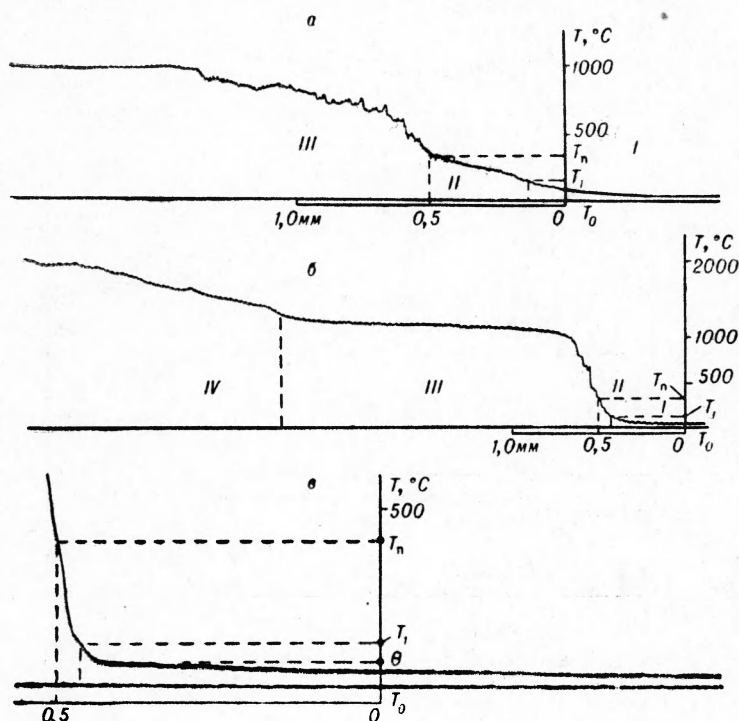


Рис. 1. Осциллограммы температурных профилей, полученных при горении тетрила при атмосферном давлении (а), при $p=8 \text{ кг/см}^2$ (б) и при $p=45 \text{ кг/см}^2$ (в).

Близкие значения максимальной температуры горения тетрила получены в работе [8] П. Ф. Похилом и В. М. Мальцевым. В момент появления вторичного пламени (8 кг/см^2) максимальная температура в нем достигается на расстоянии $4,5 \text{ мм}$ от поверхности конденсированной фазы, но с увеличением давления это расстояние быстро уменьшается (рис. 3) и при $p=45 \text{ кг/см}^2$ оно составляет $\sim 0,25 \text{ мм}$.

Максимальная температура первого пламени при увеличении давления несколько возрастает (см. рис. 2).

Отметим, что при давлениях $1\text{—}20 \text{ кг/см}^2$ в этой зоне наблюдается область колебания температуры, которая непосредственно граничит с конденсированной фазой. Указанная область хорошо видна на рис. 1, а, б. При 45 кг/см^2 таких колебаний температуры не отмечено (см. рис. 1, в). По мере повышения давления амплитуда колебаний температуры уменьшается, а частота их возрастает. При одной атмосфере заметны колебания температуры и в конденсированной фазе (см. рис. 1, а).

Температура поверхности горящего тетрила T_n (табл. 1, рис. 2) при атмосферном давлении совпадает с температурой кипения тетрила. Увеличение давления приводит к плавному росту T_n (см. рис. 2) по кривой, близкой к расчетной зависимости температуры кипения тетрила от

давления. Температура кипения (см. рис. 2) рассчитана по формуле Клайперона — Клаузиуса, исходя из того, что, по данным А. Ф. Беляева [1], температура кипения T_k тетрила при атмосферном давлении равна 310°C , а теплота испарения его составляет 26 ккал/моль .

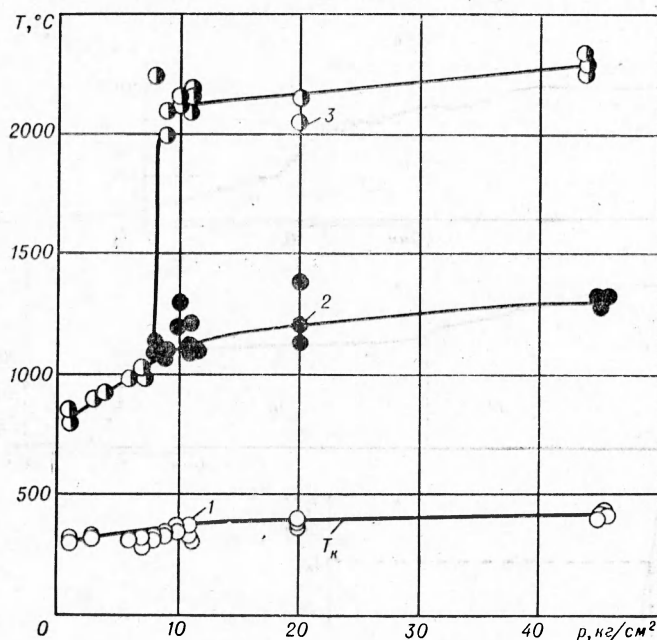


Рис. 2. Зависимость температур: поверхности (1), дымогазовой зоны (2), максимальной (3) и кипения T_k от давления.

Температурные профили позволили определить градиент температуры вблизи поверхности конденсированной фазы — $\left(\frac{dT}{dx}\right)_n$ (эта величина и температура поверхности определяется значительно менее надежно, чем температура горения и количество тепла, передаваемого теплопроводностью из газовой фазы в конденсированную (табл. 1).

При рассмотрении осциллограмм обращает на себя внимание распределение температур в зоне I ($T < T_1$). Характерной особенностью этой зоны является то, что распределение температуры в ней, казалось бы должно строго следовать закону Михельсона, так как при таких низких температурах ($T < 130^\circ\text{C}$) за время прогрева в волне горения заметного разложения тетрила происходить не должно (период полураспада при 120°C равен 8700 час [4]), поэтому с ростом скорости горения и ширина прогретого слоя l должна была бы уменьшаться так, чтобы произведение ul оставалось постоянным, но увеличение давления с 6 до 45 кг/см^2 неожиданно

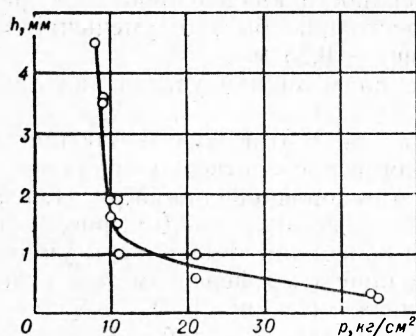


Рис. 3. Расстояние от поверхности конденсированной фазы до максимальной температуры вторичного пламени h .

приводит к сильному росту ширины прогретого слоя с 0,05 до 0,5 мм, что, в свою очередь, приводит к увеличению произведения ul в 20 раз (рис. 4).

Таблица 1

Определяемые величины	$p, \text{кг/см}^2$				
	1	7	10	20	45
$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$ (опыт)	310	—	350	400	405
$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$ (расчет)	310	—	377	400	427
$\left(\frac{dT}{dx}\right)_n \cdot 10^{-4}, \text{град/см}$	2,7	—	5	7,5	15
$u, \text{см/сек}$	0,045	0,18	0,22	0,35	0,55
$u_1, \text{см/сек}$	—	0,19	0,25	—	0,55
$\theta, ^\circ\text{C}$	0	0	45	89	78
$r, \text{кал/см}^2 \cdot \text{сек}$	0	0	4	12	17
$S, \text{см}$	—	—	0,12	0,08	0,1
$r/R, \%$	—	—	8	24	34

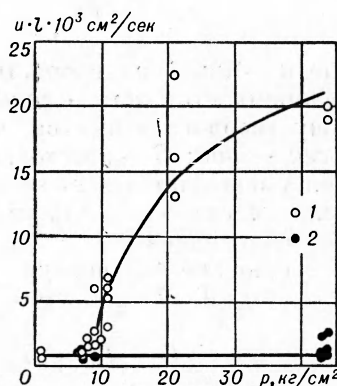


Рис. 4. Изменение произведения ul для чистого тетрила (1) и тетрила с сажей (2).

Обозначения: u — скорость горения чистого тетрила; u_1 — скорость горения смеси тетрила с 5% газовой сажи; R — максимально возможный световой поток из зоны пламени. $R = \sigma T^4$ ($R = 50 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$).

ПРОГРЕТЫЙ СЛОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Можно предположить, что увеличение произведения ul связано с теплопередачей излучением из зоны вторичного пламени. Действительно, прогретый слой начинает расширяться при появлении вторичного пламени, которое должно обладать большой излучательной способностью [8], так как при горении тетрила образуется большое количество углерода [6]. Кроме того, тетрил достаточно прозрачен, поэтому интенсивное излучение вторичного пламени, имеющего температуру 2000—2300°С, может нагреть внутренние слои вещества и вызвать расширение прогретого слоя и существенное отклонение распределения температуры от михельсоновского. Чтобы проверить это предположение о роли излучения, были проведены опыты с тетрилом с примесью 2 и 5% газовой сажи, которая превратила его в практически непрозрачный материал, и поэтому весь поток излучения должен был задерживаться в верхних слоях расплава и не проходить в зону с $T < T_1$.

Добавление к тетрилу сажи почти не изменило скорости горения (табл. 1), но привело к резкому сокращению прогретого слоя при 10—45 кг/см², тогда как при меньших давлениях (7 кг/см²) ширина прогретого слоя не изменилась. Произведение ul для тетрила с сажей не изменяется с увеличением давления (см. рис. 4), т. е. теплопередача в непрозрачном веществе, как и следовало ожидать, осуществляется только теплопроводностью. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что расширение зоны $T < T_1$ связано с излучением.

Для выяснения характеристик теплового потока и закона распределения температур в зоне I запишем уравнение теплового баланса для стационарного распространения, принимая, что химическая реакция

¹ Для определенности расстояние l измеряли от $T = 70$ до $T = 129^\circ\text{C}$ — перелом на осциллограмме.

отсутствует и имеется поток излучения

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - u \rho c \frac{dT}{dx} + \frac{r}{S} \exp\left(-\frac{x}{S}\right) = 0, \quad (1)$$

где u — линейная скорость горения, см/сек ; ρ — плотность, г/см^3 ; c — теплоемкость, $\text{кал/г} \cdot \text{град}$; r — тепловой поток излучения, входящий в зону твердого вещества, $\text{кал/см}^2 \cdot \text{сек}$; λ — теплопроводность, $\text{кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$; S — расстояние, на котором интенсивность потока излучения уменьшается в e ($\sim 2,7$) раз, см . Известно, что S зависит от длины волны света, здесь для упрощения задачи выбрано среднее для спектра пламени значение.

Решение уравнения (1) при граничных условиях ($T = T_0$ при $x = -\infty$; $T = T_1$ при $x = 0$) есть

$$T - T_0 = (T_1 - T_0 - \theta) \exp\left(-\frac{x}{l_0}\right) + \theta \exp\left(-\frac{x}{S}\right), \quad (2)$$

где

$$\theta = \frac{r l_0}{\lambda \left(1 - \frac{l_0}{S}\right)}, \quad (3)$$

$$l_0 = \frac{\lambda}{u \rho c} = \frac{\alpha}{u}. \quad (4)$$

Величина θ показывает, на сколько градусов нагревается твердая фаза горящего ВВ излучением.

Логарифмируя выражение (2) и учитывая, что при $S \gg l_0$ и $|x| \gg l_0$ член $(T_1 - T_0 - \theta) \exp\left(-\frac{x}{l_0}\right)$ становится пренебрежимо малым, получим

$$\ln(T - T_0) = \ln \theta - \frac{|x|}{S} \quad \text{при } S \gg l_0; |x| \gg l_0, \quad (5)$$

следовательно, в координатах $\ln(T - T_0) - x$ должна быть прямая линия, которая отсекает на оси ординат величину $\ln \theta$ и имеет тангенс угла наклона, равный S^{-1} . Как видно

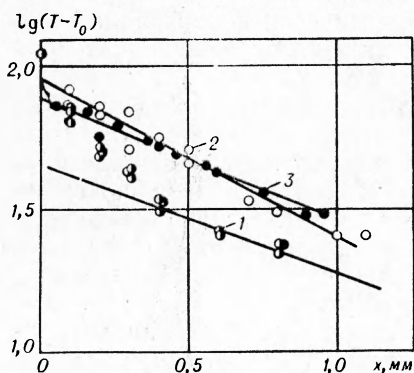


Рис. 5. Форма профиля температуры в полулогарифмических координатах при давлении 10 атм (1), 20 атм (2) и 45 атм (3).

из рис. 5, при давлениях 20—45 кг/см^2 в указанных координатах профили температуры действительно спрямляются и только при 10 кг/см^2 (l_0 приближается к S) имеется отклонение от прямой. При $S \gg l_0$ выражение (3) упрощается

$$\theta = \frac{r l_0}{\lambda} = \frac{r}{c \rho u}.$$

Полученные величины θ , r , S представлены в табл. 1, где показано, что S не зависит от давления. Это служит косвенным подтверждением расширения зоны прогрева по сравнению с михельсоновской из-за теплопередачи излу-

чением. Действительно, коэффициент поглощения света $1/S$ является характеристикой вещества и излучения и не должен зависеть от скорости горения (в области, где имеется полнота сгорания и пламя имеет достаточно большие линейные размеры). Если бы ширина зоны определялась теплопроводностью и химическими реакциями, то она была бы обратно пропорциональна скорости горения.

Поскольку все вторичные ВВ имеют, как правило, яркое горячее пламя и обладают достаточной прозрачностью ($S \gg l_0$), можно предположить, что многие ВВ и некоторые пороха так же, как и тетрил, имеют аномально широкие зоны прогрева из-за теплопередачи излучением. Для проверки этого предположения было проведено измерение по описанной выше методике распределения температуры в горящем тэне при $p = 25 \text{ кг/см}^2$. Оказалось, что ширина зоны прогрева тэна в указанных условиях также аномально велика и определяется излучением вторичного пламени и прозрачностью вещества.

Из приведенных результатов эксперимента и формул видно, что в зоне прогрева конденсированной фазы из-за теплопередачи излучением может находиться большой запас тепла (превышающий запас тепла в михельсоновском слое), имеющий максимум при некотором давлении (для тетрила 20 атм). При изменении давления запас тепла также меняется. Следовательно, прогрев ВВ излучением пламени должен существенно влиять на переходные и предельные режимы горения (горение при быстром изменении давления, зажигание, гашение, усиление акустических волн в зоне горения, предельный диаметр горения). Во всех описанных опытах выполнялось неравенство $A = \frac{L}{c} + T_1 - T_0 - \theta > 0$ (T_1 — температура плавления, T_0 — начальная температура; L — теплота плавления), из которого видно, что часть тепла, необходимого для нагрева и плавления твердого вещества, доставляется из зоны расплава теплопроводностью.

Приближенно описывая распределение температуры в зоне расплава законом Михельсона, найдем расстояние от поверхности конденсированной фазы (или от зоны химической реакции) до границы твердой и жидкой фаз:

$$x_1 = l_0 \ln \frac{A}{A + T_n - T_1}.$$

По мере приближения A к нулю расстояние x_1 устремляется к бесконечности, а поток тепла из зоны расплава в твердую фазу приближается к нулю. Если $A < 0$, то поток тепла формально $\text{рис} A$ также станет отрицательным, т. е. тепло будет идти из твердой фазы к зоне расплава, чего быть не может. Отсюда видно, что в стационарном случае обязательно выполняется неравенство $A \geq 0$. В противном случае ($A < 0$) горение нестационарно, а именно плоскость плавления распространяется быстрее фронта пламени и зона расплава расширяется. Это расширение может прекратиться из-за тепловых потерь. Такой режим горения с аномально широким расплавленным слоем, возможно, в определенных условиях имеет место для медленно горящих ВВ с горячим пламенем, например для тэна. Не исключено, что именно с этим режимом связан известный факт прекращения горения тэна в определенном интервале давлений, объясняемый К. К. Андреевым и П. П. Поповой [4, 9] неустойчивостью горения расплава согласно К. К. Андрееву [4] и А. Д. Ландау [10].

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Для сведения теплового баланса конденсированной фазы проинтегрируем уравнение теплопроводности от начальной температуры до температуры поверхности конденсированной фазы

$$c(T_n - T_0) + L + Q_n - Q_\lambda - Q_x - Q_R = 0,$$

где $c(T_n - T_0)$ — тепло, идущее на нагрев ВВ до температуры T_n ; L и Q_n — тепло, идущее на плавление и испарение; Q_x — тепло, выделившееся за счет химических реакций в реакционном слое конденсированной фазы; Q_λ , Q_R — тепло, принесенное в конденсированную фазу теплопроводностью и излучением.

Величины T_n , T_0 , Q_λ — известны из приведенных выше опытов, величина $L = 20,6 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$ [3]. Величину Q_R можно оценить сверху, считая, что весь тепловой поток пламени, излучающего как черное тело той же температуры, доходит до конденсированной фазы и поглощается в ней, и снизу, приравнявая Q_R величине $\frac{r}{\rho u}$, поглощенной в твердой фазе (r — измерено). О величине Q_n заранее известно лишь то, что она заключена между нулем и теплотой испарения тетрила L_n , так как неясно, какая доля тетрила успевает испариться и сколько вещества

диспергирует или вспенивается (продукт разложения тетрила — пикриновая кислота — имеет теплоту испарения, близкую к теплоте испарения тетрила: 93 и 91 кал/г соответственно). По уравнению теплового баланса вычислялась величина Q_x и $Q_1 = c(T_n - T_0) + L$ — полный запас тепла в конденсированной фазе, причем при вычислении $Q_{x \max}$ принималось $Q_n = L_n$ и $Q_R = \frac{r}{\rho u}$, а при вычислении $Q_{x \min}$ принималось $Q_n = 0$ и $Q_R = \frac{R}{\rho u}$ ($R = 50 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$) (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что при давлениях 10—45 атм вклад Q_R в тепловой баланс конденсированной фазы не меньше, чем вклад Q_λ ; неопределенность величин Q_R и Q_n пока не позволила вычислить Q_x . Для

* $c = 0,23 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ [3]; $\lambda_1 = 1,2 \times 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$. При вычислении λ_1 принимали, что углерод над поверхностью находится в виде отдельных частиц, окруженных со всех сторон газом. Тепло измерялось в калориях на грамм.

определения этой величины следовало бы детально измерить распределение температуры в реакционном слое конденсированной фазы, что пока не удалось сделать.

Видно, что без более тонких измерений и без более конкретного знания механизма горения не удастся однозначно свести баланс тепла конденсированной фазы. Приведем некоторые соображения, позволяю-

Определяемые величины	$p, \text{ кг/см}^2$			
	1	10	20	45
Q_1	85	95	105	110
$Q_\lambda = \frac{\lambda_1}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n$	40	15	15	20
$Q_{R \max} = \frac{R}{\rho u}$	0	150	95	55
$Q_{R \min} = \frac{r}{\rho u}$	0	10	20	20
$Q_{x \max}$	140	160	160	160
$Q_{x \min}$	45	-70	-5	35
$\alpha_1 = \frac{Q_{x \max}}{Q_1}$	1,6	1,7	1,5	1,5
$\alpha_2 = \frac{Q_{x \min}}{Q_1}$	0,5	-0,7	-0,05	0,3

щие уточнить количество тепла, идущее на испарение ВВ. Сначала рассмотрим предельный случай отсутствия тепловых источников и химических реакций в конденсированной фазе. К поверхности конденсированной фазы подходит поток тепла, передающегося из газа теплопроводностью q_λ и частично излучением q_R' (имеется в виду часть лучистого потока, поглощающаяся в достаточно тонком поверхностном слое; толщина этого слоя нуждается в уточнении). Этот тепловой поток идет на нагрев вещества до температуры поверхности и на испарение вещества с поверхности. В этом случае всегда $q_\lambda + q_R' > L_{\text{и}} \text{ и } \rho$.

Обратимся к рассмотрению второго предельного случая, когда поток тепла из газовой фазы отсутствует и в конденсированной фазе идут суммарно-экзотермические реакции. В зоне химических реакций, как правило, образуются пузырьки газа. Рост количества и размера этих пузырьков за счет испарения и разложения относительно небольшой доли конденсированного вещества приводит к интенсивному диспергированию или вспениванию основной массы вещества, следовательно, в этом случае расход энергии на испарение незначителен (в отличие от первого предельного случая) и поверхность образуется путем диспергирования и вспенивания вещества, а не благодаря поверхностному испарению.

Приведем еще один довод в пользу положения о том, что при наличии химических реакций и тепловыделения в конденсированной фазе испаряется лишь небольшая часть вещества. В рассматриваемом предельном случае (нет потока тепла из газовой фазы к поверхности конденсированной) стационарное распространение пламени несовместимо с поверхностным испарением, так как при этом тепло, идущее на испарение, должно было бы поступать к поверхности из глубины конденсированной фазы, а для этого нужно, чтобы температура поверхности была ниже, чем температура в глубине конденсированной фазы, что привело бы к образованию «холма» и «ямы» на профиле температур. При стационарном распространении фронта пламени температура плавно без изменения знака производной по координате увеличивается от начальной величины до максимального значения в газовой фазе, т. е. при стационарном горении профиль температуры не имеет «температурных ям». Этот принцип выполняется при достаточно общих (но не при любых) предположениях о кинетике химических реакций. В этой статье не рассматриваются границы применимости указанного принципа, и поэтому он здесь является исходным предположением.

При диспергировании и вспенивании поверхностного слоя понятие «поверхность» носит несколько условный характер и относится к зоне, где происходит резкое уменьшение плотности вещества [11—13].

Можно представить также пульсирующее горение, происходящее следующим образом: тонкий поверхностный слой конденсированной фазы перегревается, затем происходит вскипание этого слоя, перегревается (или пересыщается газообразными продуктами реакции) следующий слой и т. д. При таких пульсациях горения (которые могут быть и не периодическими, а время от времени возникать на фоне стационарного горения) для образования новой поверхности конденсированной фазы также не нужно затрачивать тепло для испарения всей конденсированной фазы или даже ее значительной части.

В более общем случае, когда имеется поток тепла из газовой фазы к поверхности конденсированной и в конденсированной фазе идут интенсивные химические реакции и выделяется тепло (за счет химических реакций, а также поглощения теплового излучения), исходя из предполо-

ложения об отсутствии «ям», на профиле температур получаем условия

$$Q_{\text{и}} \leq Q_{\lambda} + Q'_R, \quad (7)$$

где Q'_R — часть Q_R , поглощаемая в столь тонком поверхностном слое, что весь образующийся газ успевает диффундировать к поверхности и жидкость не вскипает. Приведенные соображения помогают уточнить соотношения между $Q_{\text{и}}$, Q_{λ} и Q_R , накладывая на них указанное ограничение. Это ограничение особенно существенно при малых тепловых потоках из газовой фазы $Q_{\lambda} < L_{\text{и}}$, так как при больших потоках $Q_{\lambda} > L_{\text{и}}$ полученное выше неравенство выполняется автоматически.

Можно предположить, что в ряде случаев выполняется условие

$$Q_{\text{и}} = Q_{\lambda} \text{ при } Q_{\lambda} < L_{\text{и}};$$

$$Q_{\text{и}} = L_{\text{и}} \text{ при } Q_{\lambda} \geq L_{\text{и}}.$$

В этом случае поток тепла Q_{λ} начинает существенно влиять на скорость горения только, если $Q_{\lambda} > L_{\text{и}}$. Как видно из приведенных данных, при горении тетрила в условиях описываемых опытов всегда было $Q_{\lambda} < L_{\text{и}}$.

В табл. 3 приведен баланс тепла конденсированной фазы, причем

Определяемые величины	$p, \text{ кг/см}^2$			
	1	10	20	45
$Q_x \text{ max, кал/г}$	85	85	85	90
$Q_x \text{ min, кал/г}$	45	-70	-5	35
$\alpha_1 = \frac{Q_x \text{ max}}{Q_1}$	1,0	0,9	0,8	0,8
$\alpha_2 = \frac{Q_x \text{ min}}{Q_1}$	0,5	-0,7	-0,05	0,3
$\alpha_3 = \left(\frac{Q_x + Q_R}{Q_1} \right)_{\text{max}}$	1,0	1,0	1,0	1,0
$\alpha_4 = \left(\frac{Q_x + Q_R}{Q_1} \right)_{\text{min}}$	0,5	0,8	0,8	0,8

при вычислении Q_{max} принимали $Q_{\text{и}} = Q_{\lambda}$ и $Q_R = \frac{r}{\rho u}$, а при вычислении Q_{min} полагали $Q_{\text{и}} = 0$ и $Q_R = \frac{R}{\rho u}$.

Уточним величину Q_R . Тепловой поток, поглощенный в твердой фазе, измерен. В расплаве поглощения света почти не происходит (это видно по результатам анализа измеренного профиля температуры) в силу прозрачности вещества. Заранее ничего не известно о поглощении света в ре-

акционном слое конденсированной фазы. Образование пузырьков и разветвленной неровной поверхности может привести к значительному поглощению света. Однако можно предположить, что большая часть света будет поглощена не в тонком реакционном слое конденсированной фазы, а в более широком слое дымогазовой фазы, прилегающей к горячей поверхности, где движется двухфазная смесь полупродуктов реакции и частиц диспергированной и вспененной конденсированной фазы.

Если положить $Q_R = \frac{r}{\rho u}$, получим следующий баланс тепла (табл. 4).

Сравнивая величину Q_x с тепловым эффектом термического распада тетрила Q равным 341 кал/г [5], можно оценить долю тетрила, раз-

Таблица 4

Определяемые величины	$p, \text{ кг/см}^2$			
	1	10	20	45
$Q_{x \text{ max}}, \text{ кал/г}$	85	85	85	90
$Q_{x \text{ min}}, \text{ кал/г}$	45	70	70	70
$\alpha_1 = \frac{Q_{x \text{ max}}}{Q_1}$	1,0	0,9	0,8	0,8
$\alpha_2 = \frac{Q_{x \text{ min}}}{Q_1}$	0,5	0,7	0,7	0,6
$\alpha_3 = \left(\frac{Q_x + Q_R}{Q_1} \right)_{\text{max}}$	1,0	1,0	1,0	1,0
$\alpha_4 = \left(\frac{Q_x + Q_R}{Q_1} \right)_{\text{min}}$	0,5	0,8	0,8	0,8
$u, \text{ см/сек (опыт)}$	0,045	0,22	0,35	0,55
$u, \text{ см/сек (расчет)}$	0,059	0,35	0,63	1,04

ложившегося в конденсированной фазе. Эта величина составляет от 13 до 25%. Остальная часть тетрила диспергирует и вспенивается.

Из табл. 4, составленной на основании экспериментальных данных и оговоренных выше допущений, следует, что большая часть тепла конденсированной фазы Q_1 поступает за счет экзотермических реакций, протекающих в ней, а также поглощенного излучения пламени — от 80 до 100%. Только при 1 кг/см^2 имеет-ся меньшая величина — 50%.

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Для уточнения теплового баланса конденсированной фазы и механизма горения сопоставим измеренные значения скорости горения с величинами, рассчитанными в определенных предположениях о механизме. Выше было показано, что температура поверхности тетрила совпадает с температурой кипения (было бы полезно измерить зависимость температуры поверхности тетрила и других ВВ от начальной температуры).

Вычислим скорость горения тетрила для следующей модели горения:

- 1) температура поверхности равна температуре кипения;
- 2) лучистая энергия поглощается в твердой фазе, а в жидкой и реакционном слое конденсированной фазы не поглощается;
- 3) поверхность конденсированной фазы образуется путем диспергирования и вспенивания, т. е. $Q_n = 0$;
- 4) потоком тепла из газовой фазы пренебрегаем;
- 5) в конденсированной фазе идет реакция нулевого порядка.

В этих предположениях скорость горения будет описываться следующей формулой, полученной методом Зельдовича — Франк-Каменецкого:

$$\frac{1}{\left(T_n - T_0 - \theta + \frac{L}{c}\right)} \sqrt{\frac{2\kappa QRT_n^2}{cE} z \exp\left(-\frac{E}{RT_n}\right)}.$$

Если θ и L устремить к нулю, приходим к известной формуле Я. Б. Зельдовича [14].

Величина $\kappa = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ для жидкого тетрила была определена путем обработки профилей температуры в жидкой фазе горящего тетрила. При расчете скорости горения использована химическая кинетика термического разложения тетрила в жидком состоянии, полученная Робертсоном при температурах $210\text{--}260^\circ \text{C}$, т. е. $z = 10^{15,4} \text{ 1/сек}$; $E = 38400 \text{ кал/моль}$ [4]. Расчет скорости горения дает удовлетворительное

совпадение с опытными данными (табл. 4). К. К. Андреев и М. С. Плясунов ранее провели аналогичный расчет скорости горения тетрила с несколько иными значениями констант и пришли к выводу о ведущей роли химической реакции в конденсированной фазе [6].

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ

На основе прямых измерений установлено, что твердая фаза ($T < T_1$) при горении прогревается излучением из пламени и теплопроводностью, причем большая часть запаса тепла в прогретом слое поступает излучением (при давлениях 10—50 атм). Измерена интенсивность лучистого потока, поступившего из пламени в зону твердого вещества. Профиль температуры, обусловленный теплопроводностью и излучением, совпадает с теоретическим.

Установлено, что температура поверхности равна температуре кипения тетрила, что экспериментально подтверждает известное положение А. Ф. Беляева [15] о механизме горения летучих ВВ. Отметим, что в случае существенной роли химических реакций в конденсированной фазе знать температуру поверхности гораздо важнее, чем в случае, когда скорость горения определяется только реакциями в газовой фазе.

Путем составления теплового баланса конденсированной фазы и сравнения рассчитанной и измеренной скоростей горения показано, что свежая поверхность при горении образуется не путем испарения, а главным образом путем диспергирования и пенообразования. Скорость горения тетрила определяется главным образом химическими реакциями в конденсированной фазе.

Таким образом, механизм горения тетрила весьма близок к механизму горения порохов по П. Ф. Похилу [11]. Отличие состоит, по-видимому, в том, что температура поверхности тетрила равна температуре кипения, а температура поверхности пороха определяется закономерностями диспергирования и пенообразования [16].

Поступила в редакцию
11/II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22, 1.
2. А. Ф. Беляев, Н. Б. Матюшко. Докл. АН СССР, 1941, 30, 7.
3. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
4. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.—Л., Оборонгиз, 1957.
5. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 10.
6. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. Сб. «Теория ВВ». М., изд. высш. школ. 1966.
7. А. А. Зенин. ПМТФ, 1963, 5.
8. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев. ЖФХ, 1965, 39, 4.
9. К. К. Андреев, П. П. Попова. ЖФХ, 1961, 35, 9.
10. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14.
11. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», 1953, № 2.
12. R. Parr, V. Crawford. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 4.
13. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 2.
14. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 12.
15. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1938, 12; 1940, 14.
16. А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1963, 150, 6.