

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ
И СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ**

*В. А. Струнин,
Г. Б. Манелис, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе
(Москва)*

Одним из основных вопросов теории горения конденсированных систем на основе перхлората аммония является вопрос о лимитирующей стадии горения. Решение его осложнено тем, что перхлорат аммония в процессе горения претерпевает ряд различных физико-химических превращений. В конденсированной фазе протекает реакция экзотермического разложения. Одновременно перхлорат аммония возгоняется и диспергируется с поверхности горения в результате выделения и оттока газов — продуктов термического разложения конденсированного вещества. Наконец, в газовой фазе завершается процесс горения.

Проанализируем предварительно влияние реакции в конденсированной фазе и явлений, сопровождающих ее (сублимация, диспергирование), на процесс горения. Выражение для скорости горения в этом случае (без учета теплового потока из газовой зоны) записывается следующим образом [1]

$$u^2 = \frac{k_0}{I_0} \cdot \frac{\lambda R T_n^2}{\rho_0 Q E} e^{-\frac{E}{RT_n}}, \quad (1)$$

$$I_0 = \int_0^{\eta_n} \frac{\eta_n - \eta}{f(\eta)} d\eta; \quad T_n = T_0 + \frac{Q}{c} \cdot \eta_n,$$

$I_0 = \eta_n + (1 - \eta_n) \ln(1 - \eta_n)$ — для реакции первого порядка. Обозначения: u — скорость горения; k_0 , E — кинетические параметры; λ , ρ_0 , Q , c — теплофизические константы; T_n — температура на поверхности горения; η_n — глубина разложения вещества на поверхности; $f(\eta)$ — функция, определяющая тип химической кинетики ($f(\eta) = 1 - \eta$ для реакции первого порядка).

Сублимация и диспергирование вызывают уменьшение глубины экзотермического разложения вещества η_n на поверхности горения и тем самым оказывают двойственное влияние на скорость горения. С одной стороны, как всякие процессы вынужденного механического уноса вещества с поверхности они увеличивают скорость распространения фронта реакции, что отражено в формуле (1) обратной зависимостью u от I_0 . С другой стороны, сублимация и диспергирование приводят к понижению температуры поверхности горения T_n , следовательно, к снижению скорости горения. Поскольку последняя зависимость гораздо

сильнее ввиду ее экспоненциального характера, скорость горения уменьшается при увеличении доли сублимированного или диспергированного вещества. Впервые анализ влияния диспергирования был проведен А. Г. Мержановым [2].

При наличии сублимации на поверхности горения справедливы следующие соотношения:

тепловой баланс

$$T_n = T_0 + \frac{Q}{c} \eta_n - \frac{Q_c}{c} (1 - \eta_n), \quad (2)$$

материальный баланс

$$\eta_n + \eta_c = 1; \quad p = p_n + p_c, \quad (3)$$

где p — внешнее давление; p_n — парциальное давление продуктов разложения конденсированного вещества; p_c — давление насыщенного пара исходного вещества; η_c — доля сублимированного вещества; Q_c — теплота сублимации; Q — теплота разложения.

Используя очевидное соотношение $p_n/p_c = r_n \eta_n / r_c \eta_c$, где r_n и r_c — число молей, образующихся при разложении и сублимации одного моля исходного вещества, соответственно, и зависимость p_c от T_n в виде $p_c = B \exp(-L/RT_n)$, получим связь между p и η_n :

$$p = \left[1 + \frac{r_n \eta_n}{r_c (1 - \eta_n)} \right] B e^{-\frac{L}{RT_n}}, \quad (4)$$

в которой величина T_n определяется соотношением (2).

Это выражение дает возможность вместе с формулой (1) определить зависимость скорости горения от внешнего давления. Коэффициент давления $\nu = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p}$ запишется следующим образом:

$$\nu = \left[\frac{E}{2RT_n^2} + \frac{1}{T_n} - \frac{c}{2\gamma Q I_0} \cdot \frac{\partial I_0}{\partial \eta_n} \right] \cdot \alpha \left(1 + \frac{\alpha L}{RT_n^2} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где

$$\alpha = \frac{\gamma Q}{c} (1 - \eta_n) \left[\eta_n + \frac{r_c}{r_n} (1 - \eta_n) \right]; \quad \gamma = 1 + \frac{Q_c}{Q};$$

для реакции первого порядка

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \eta_n + \gamma (1 - \eta_n) \ln (1 - \eta_n), \\ \frac{\partial I_0}{\partial \eta_n} &= 1 - \gamma - \gamma \ln (1 - \eta_n). \end{aligned} \right\}$$

В формуле (5) второй и третий члены в первой скобке малы и ими можно пренебречь. Если $\alpha L/RT_n^2 \gg 1$, т. е. при большой величине теплоты испарения L , $\nu \simeq \frac{E}{2L}$, что совпадает с выражением, ранее полученным Я. Б. Зельдовичем без учета газовыделения от термического разложения вещества [3]. Расчет по приведенным формулам показывает, что при увеличении внешнего давления скорость горения возрастает, доля разложившегося вещества η_n увеличивается, а доля сублимированного соответственно уменьшается. Коэффициент давления ν меняется слабо. При $p \rightarrow \infty$ $\eta_n \rightarrow 1$, $\nu \rightarrow 0$ и $u \rightarrow \text{const.}$

Выражение для температурного коэффициента $\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0}$ имеет вид:

$$\beta = \left[\frac{E}{2RT_n^2} + \frac{1}{T_n} + \frac{\alpha L}{RT_n^2} \cdot \frac{c}{2\gamma Q I_0} \cdot \frac{\partial I_0}{\partial \eta_n} \right] \left(1 + \frac{\alpha L}{RT_n^2} \right)^{-1}. \quad (6)$$

В этой формуле второй член в первой скобке мал, но третий существен. Если $r_n = 0$ (термическое разложение идет без газовой выделения), то $\alpha \rightarrow \infty$. Тогда для реакции нулевого порядка [$f(\eta) = 1$], $I_0 = \frac{1}{2} \eta_n^2$, $\frac{\partial I_0}{\partial \eta_n} = \eta_n$ при $j = 1$] формула (6) принимает вид:

$$\beta = \frac{c}{Q \eta_n} = \frac{1}{T_n - T_0},$$

что совпадает с выражением для β в модели Я. Б. Зельдовича.

Процесс диспергирования в случае твердых неплавящихся веществ определяется многими факторами, точный количественный учет которых в настоящее время произвести невозможно. Однако на основе рассмотрения простых физических соотношений можно получить зависимость скорости горения от внешнего давления и некоторых других факторов как результат действия диспергирования.

Рассмотрим механизм возникновения диспергирования. На твердые частицы разлагающегося вещества действует со стороны отходящего газового потока сила F , пропорциональная градиенту давления $F = - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot d$, где d — размер частиц. Градиент давления связан

со скоростью фильтрации газа в порах законом Дарси [4] $u_\phi = - \frac{c_\phi}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}$, где u_ϕ — скорость фильтрации, c_ϕ — проницаемость, μ — вязкость.

Принимая во внимание уравнение неразрывности потока $u_\phi \rho_r = \eta \rho_0 u$ (u — скорость горения, ρ_0 — плотность твердого вещества, ρ_r — плотность газа, η — глубина разложения) и соотношение $\rho_r = Mp/RT$, получим

$$F = \frac{\mu d R T \eta \rho_0}{c_\phi M} \cdot \frac{u}{p}.$$

Момент диспергирования, т. е. разрушения конденсированной зоны как таковой и выбрасывание частиц, будет определяться равенством силы F силе, удерживающей вещество от разрушения, т. е. его прочности H . Тогда имеем

$$u = \frac{c_\phi H M}{\mu d R T_n \eta_n \rho_0} \cdot p. \quad (7)$$

В этой формуле ряд величин (проницаемость, прочность и др.) зависит от η_n . В общем случае эту зависимость можно представить функцией вида $\psi = \eta_n^k (1 - \eta_n)^l$, где k и l — положительные или отрицательные числа. По-видимому, зависимость ψ от η_n не должна быть сильной, поскольку, например, повышение проницаемости c_ϕ с увеличением η_n отчасти компенсируется падением прочности H . Из сопоставления формул (1) и (7) следует, что величина η_n выражается слабой логарифмической зависимостью от p . Следовательно, можно считать, что функция ψ слабо зависит от давления и скорость горения диспергирующихся веществ должна линейно зависеть от внешнего давления. Этот вы-

вод согласуется с экспериментальными данными, согласно которым твердые взрывчатые вещества, для которых наиболее характерно явление диспергирования (например, гремучая ртуть и некоторые другие инициирующие взрывчатые вещества), имеют, по крайней мере при низких давлениях, линейный закон горения [5]. Более подробно вопрос диспергирования рассмотрен в работе Б. И. Хайкина и А. Г. Мержанова [6].

Из данного анализа следует, что в том случае, когда при горении в конденсированной фазе протекает реакция экзотермического разложения вещества, то возникающие при этом явления уноса исходного вещества (сублимация, диспергирование) оказывают существенное влияние на процесс горения. Во-первых, они уменьшают скорость горения и, во-вторых, благодаря им скорость горения становится зависящей от давления.

Для того чтобы проверить роль реакции в конденсированной фазе и процессов уноса вещества в случае перхлората аммония, было изучено влияние ионизирующего излучения на скорость горения, поскольку предварительное облучение вещества, в отличие от обычных методов воздействия, например, с помощью каталитических добавок, позволяет изменять скорость реакции термического разложения вещества, не действуя на другие характеристики системы, например, на газофазную реакцию. Применяя объемное или поверхностное облучение и изменяя тем самым топографию реакции разложения в кристаллах перхлората аммония, можно одновременно влиять и на процесс диспергирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики термического разложения перхлората аммония, проведенное весовым методом авторами совместно с Ю. И. Рубцовым, показало, что под действием предварительного облучения (рентген, электроны с энергией 1,6 Мэв, плазма тлеющего разряда) разложение перхлората аммония значительно ускоряется пропорционально дозе облучения.

Эксперименты по горению образцов перхлората аммония и его смесей с горючими были проведены с предварительно облученным веществом и в условиях облучения горячей зоны непосредственно в момент сжигания образцов. Скорость горения определялась методом фоторегистрации пламени или по измерению электросекундомером времени сгорания фиксированного участка образцов в бомбе постоянного давления. Перхлорат аммония использовался трех фракционных составов: <50 мк, 50—100 мк и 100—250 мк. Он прессовался в тонкостенных трубках из нержавеющей стали с внутренним диаметром 6,2 мм. Смеси с горючими готовились без оболочки (диаметр образца 8 мм). Опыты проводились при различных начальных температурах (до 250°С) и внешних давлениях (до 60 атм).

В экспериментах изучалось воздействие ионизирующего излучения с различной проникающей способностью: рентгеновских лучей, пучка быстрых электронов, плазмы тлеющего разряда. Облучение быстрыми электронами ($E=1,6$ Мэв) проводилось с помощью ускорителя, под пучком которого помещались образцы прессованного перхлората аммония. Облучение образцов дозами 300—400 мрад* и последующее их сжигание при начальных температурах 20—250°С и давлениях

10—60 *ати* показало, что действие облучения сводится в основном к снижению температурного предела устойчивого горения, скорость горения при этом изменяется незначительно. Эффект облучения проявляется лишь при малых давлениях (10 и 20 *ати*) (рис. 1). Предел устойчивого горения под влиянием облучения дозой 400 *мрад* снижается с 160 до 80°С. Уменьшение размера частиц перхлората аммония снижает эффект влияния облучения (рис. 2).

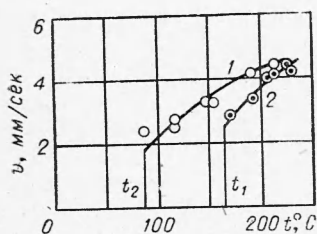


Рис. 1. Зависимость скорости горения перхлората аммония от начальной температуры при $p=10$ *ати* (фракция 50—100 μ). 1 — образцы, облученные электронами (доза 400 *мрад*); 2 — контрольные образцы.

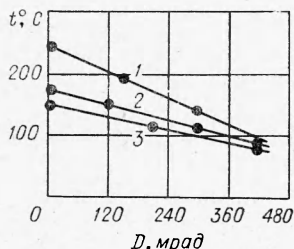


Рис. 2. Зависимость температурного предела устойчивого горения от дозы облучения при $p=10$ *ати*. Фракции: 1 — 100 — 200 μ ; 2 — 50 — 100 μ ; 3 — <50 μ .

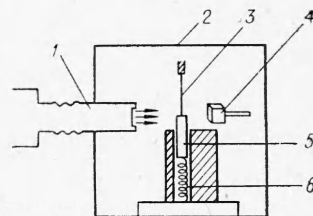


Рис. 3. Схема установки для облучения образцов в процессе сжигания. 1 — штуцер ввода электронов; 2 — корпус бомбы; 3 — игла; 4 — коллектор; 5 — образец; 6 — пружина.

Опыты по изучению действия ионизирующего излучения в момент сжигания образцов были проведены на установке, схема которой показана на рис. 3. Пучок электронов с энергией 1,6 *Мэв* с помощью поворотных магнитов направлялся с ускорителя сквозь тонкую металлическую фольгу в зону горения. Благодаря поддерживающей игле и выталкивающей пружине поверхность горения располагалась на постоянном уровне. Расчет мощности дозы производился по плотности тока электронов на коллектор, помещенный за облучаемой зоной горения. За время нахождения образца под пучком доза облучения при горении составляла ~ 1 *мрад*. В этих опытах было установлено, что при сжигании перхлората аммония и его смесей с различными горючими в условиях облучения при давлениях до 10 *ати* и начальной температуре до 250°С изменения скоростей горения не происходит.

Аналогичные данные были получены и при изучении влияния предварительного облучения рентгеновскими лучами дозой ~ 1 *мрад* на горение перхлората аммония.

Для того чтобы осуществить облучение вещества лишь в поверхностных слоях, порошок перхлората аммония помещался в зону высокочастотного тлеющего электрического разряда в аргоне при давлении ~ 1 *мм рт. ст.* Сосуд с веществом охлаждался жидким азотом и непрерывно встряхивался. В условиях разряда воздействию активных частиц (электронов, ионов и т. д.) подвергаются лишь поверхностные слои зерен аммония, поскольку энергия электронов не превышает, по-видимому, нескольких десятков электронвольт.

При сжигании образцов, приготовленных из облученного таким способом порошка, при давлении 10 *ати* наблюдался эффект снижения температурного предела устойчивого горения. Обработка порошка в плазме в течение нескольких минут оказалась как бы эквивалентной облучению быстрыми электронами дозой ~ 100 *мрад*. При давлении 40 *ати* поверхностное облучение в плазме тлеющего разряда, в отличие от опытов с быстрыми электронами, обнаружило существенное увели-

чение скоростей горения (на 20—25%) во всей исследованной области начальных температур (рис. 4). Хранение образцов облученного перхлората аммония в течение 10 суток не приводило к заметному изменению эффекта.

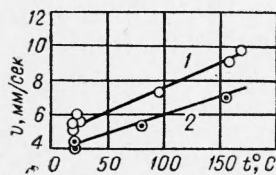


Рис. 4. Зависимость скорости горения перхлората аммония от начальной температуры при $p = 40 \text{ атм}$ (фракция 50—100 μ).

1 — облучение порошка в плазме разряда; 2 — без облучения.

Влияние предварительной обработки перхлората аммония в плазме привело также к увеличению скорости горения стехиометрической смеси его с полипропиленом на $\sim 20\%$ при давлении 40 атм и комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные по влиянию предварительного облучения перхлората аммония на скорость горения, на наш взгляд, однозначно указывают на существенную роль процессов, происходящих в конденсированной зоне горения. Наибольший эффект получен при действии слабо проникающего излучения — в плазме тлеющего разряда. Эта особенность находит естественное объяснение в сложном механизме действия излучения. Радиолит кристаллов перхлората аммония увеличивает скорость термического разложения вещества и, как следствие, усиливается процесс диспергирования кристаллов при горении. Из формул (1) и (7) следует, что скорость горения в модели с диспергированием зависит от энергии активации по степенному закону и от предэкспонента — по логарифмическому, т. е. зависимость скорости горения от кинетических параметров ослаблена.

Если облучению подвергается весь объем кристалла, как это имеет место при действии быстрых электронов и рентгеновских лучей, в результате взаимного влияния указанных факторов скорость горения практически не изменяется. Лишь при больших дозах облучения (300—400 мрад) наблюдается снижение температурного предела в области малых давлений и небольшое увеличение скорости горения. Очевидно, в предельных условиях сжигания относительная роль кинетического ускорения, вызываемого радиацией, особенно существенна. Уменьшение эффекта влияния облучения с уменьшением размера частиц перхлората аммония связано, по-видимому, с увеличением роли «естественных» дефектов в тонкодисперсном порошке по отношению к дефектам, возникшим при облучении. При увеличении дозы до 400 мрад уровень дефектности в кристаллах различного фракционного состава становится одинаковым, что и приводит к примерно одной и той же предельной величине температуры устойчивого горения (см. рис. 2).

Поверхностное облучение зерен перхлората аммония (в плазме разряда) приводит при последующем сжигании образцов к увеличению реакции на поверхности зерен, но не влияет, очевидно, на скорость диспергирования — этим и может быть объяснено наблюдаемое увеличение скорости горения в этом случае.

Данный эффект одинаков для перхлората аммония и его смесей с горючим. Это указывает на важную роль кинетики разложения перхлората аммония для процесса горения смесевых составов.

*Поступила в редакцию
22/VII 1968*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Струнин. ЖФХ, 1965, **39**, 2, 433.
2. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, **135**, 6, 1439.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
4. В. И. Аравин, С. Н. Нумеров. Теория движения жидкостей и газов в недеформируемой пористой среде, 1953.
5. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.—Л., 1957.
6. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1967, **173**, 6, 1382.