

Соотношения между характеристиками фронта горения в адиабатических условиях и на пределе распространения пламени в зависимости от вида кинетической функции $\varphi(\Theta, \eta)$ ($\Theta_n = -5$; $\beta = 0,19$; $\gamma = 0,1$; $\eta_n = 0,01$; $\alpha = 0$)

Параметры	$m=0, n=1$	$m=5, n=0$	$m=10, n=0$	$m=20, n=0$
$\frac{u_{ад}}{u_k \sqrt{e}}$	1,08	1,05	0,96	1,01
$\frac{(T_r - T_{mk}) E}{RT_r T_{mk}}$	1,03	1,28	2,68	4,65
$\frac{W_{мад}}{W_{mk} e}$	0,89	0,84	0,79	0,86
$\frac{(T_{p_{ад}} - T_{p_{кр}}) E}{RT_{p_{ад}} T_{p_{кр}} [1 + m(\eta_{ад} - \eta_{кр})]}$	0,94	0,85	0,80	0,94

Поступила в редакцию
30/IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
2. В. В. Барзыкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1966, 169, 6.
3. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1973, 9, 5.
4. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
5. А. П. Алдушин. ПМТФ, 1974, 3.

УДК 662.311.1+536.463

ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ С БЫСТРОГОРЯЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

А. Е. Фогельзанг, С. М. Колясов, Б. С. Светлов, В. Я. Аджемян
(Москва)

Модельные смеси, исследованные в настоящее время, содержат в качестве окислителя вещества или неспособные к горению, или горящие с малой скоростью [1, 2]. Горючие, использовавшиеся в таких смесях, как правило, неспособны к самостоятельной газификации. Также известно, что если одно из составляющих двойной композиции горит быстро, то при определенном размере частиц другого компонента скорость горения смеси определяется главным образом скоростью превращения быстрогорящего вещества, хотя количество его может быть очень малым [3]. Это дает основания полагать, что закономерности горения составов, содержащих быстрогорящие окислитель или горючее, могут отличаться от закономерностей горения смесей, исследованных к настоящему времени [1, 2]. Поэтому представляло интерес рассмотреть горение составов с окислителем и горючим, способными к самостоятельной газификации с большой скоростью.

В качестве быстрогорящего горючего была выбрана перекись бензоила, скорость горения которой при давлении 1 и 100 ат составляет 0,3 и 6,2 см/с соответственно. Прототипами обычных горючих, не спо-

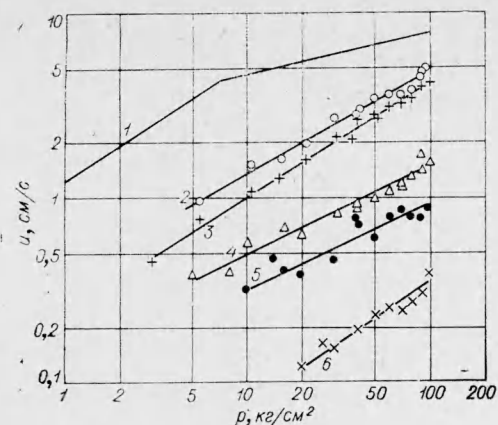


Рис. 1. Зависимость $u(p)$ смесей периодата аммония с ПММА.

1 — периодат аммония; 2 — смесь с 5% ПММА; 3 — смесь с 7,3% ПММА ($\alpha=1$); 4 — смесь с 15% ПММА; 5 — смесь с 20% ПММА; 6 — смесь с 30% ПММА.

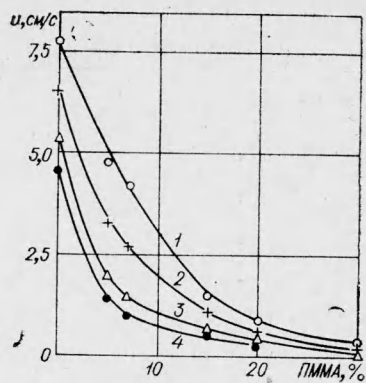


Рис. 2. Зависимость скорости горения периодата аммония от количества введенного ПММА.

1 — 100 ат; 2 — 50 ат; 3 — 20 ат; 4 — 10 ат.

собных к самостоятельной газификации, служили полиметилметакрилат (размер частиц ~ 3 мкм) и дифенил. С целью выбора быстрогорящего окислителя было исследовано горение ряда соединений с положительным кислородным балансом.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Скорость горения фиксировалась барабанным фоторегистратором или кинокамерой (в отраженном свете). Заряды прессовались в трубки из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм под давлением 2500—3000 ат. Смеси с полиметилметакрилатом (ПММА) готовили смещением компонентов на калыке резиновой пробкой в течение 20—30 мин. Для приготовления составов, содержащих перекись бензоила или дифенил, последние растворялись в хлороформе. Раствор смешивался с окислителем и затем растворитель удалялся при постоянном перемешивании, а готовая смесь сушилась при комнатной температуре под вакуумом.

Наибольшей скоростью из всех рассмотренных окислителей обладает периодат аммония, поэтому он был выбран для дальнейших исследований. Опыты проводили с периодатом аммония, имеющим размеры частиц 60—100 мкм.

Зависимость скорости горения смесей периодата аммония с ПММА от давления представлена на рис. 1 и табл. 1. Отметим, что все смеси горят медленнее чистого NH_4IO_4 и, в отличие от смесей с ранее изученными окислителями [2], не имеют максимума на кривой скорость горения — состав. Введение даже небольшого количества горючего приводит к уменьшению скорости горения. Причем чем ниже давление, тем более резко добавка ПММА снижает скорость горения (рис. 2).

После сгорания зарядов, содержащих 5 и 7,3% ПММА, при давлении ниже 10 ат в трубках остается желто-коричневый налет, дающий при растворении в воде кислую реакцию. Вероятно, здесь,

Таблица 1
Зависимость $u(p)$ смесей ПММА с периодатом аммония (60—100 мкм)

Количество ПММА в смеси, вес %	Плотность заряда, г/см ³	Интервал давления, ат	Зависимость $u(p)$, см/с
5	2,6	5—100	$u=0,37p^{0,56}$
7,3	2,5	3—100	$u=0,24p^{0,62}$
15	2,4	5—100	$u=0,16p^{0,48}$
20	2,2	10—100	$u=0,1p^{0,48}$
30	2,0	20—100	$u=0,016 p^{0,67}$

Таблица 2
Зависимость $u(p)$ смесей перекиси бензоила с периодатом аммония (60—100 мкм)

Количество перекиси бензоила в смеси, вес, %	Плотность заряда, г/см ³	Интервал давления, ат	Зависимость $u(p)$, см/с
5	2,8	5—30	$u=0,4p^{0,79}$
		30—100	$u=3,7p^{0,15}$
7,4	2,6	5—25	$u=0,48p^{0,73}$
		25—100	$u=2,2p^{0,27}$
20	2,3	1—12	$u=0,28p^{0,95}$
		12—100	$u=1,0p^{0,44}$
40	1,8	1—100	$u=0,7p^{0,52}$
		1—25	$u=0,64p^{0,56}$
60	1,65	25—50	$u=2,3p^{0,16}$
		50—100	$u=0,2p^{0,79}$

также как и в случае чистого NH_4JO_4 , образуется J_2O_5 [4]. По мере повышения давления цвет остатка изменяется от желто-коричневого до фиолетового, а реакция раствора — от кислой до нейтральной.

Смеси периодата аммония с перекисью бензоила горят быстрее аналогичных смесей с ПММА (табл. 2). Массовая скорость горения этих смесей падает с увеличением содержания горючего (рис. 3, а), хотя и значительно слабее по сравнению со смесями NH_4JO_4 с ПММА. Такое снижение

скорости, правда, можно было отнести за счет уменьшения плотности зарядов по мере обогащения смеси горючим, так как плотность NH_4JO_4 равна 3,06 г/см³, а перекиси бензоила — 1,3 г/см³. Однако линейные скорости горения (рис. 3, б) также не имеют максимума на кривой скорости горения — состав. На вид этих зависимостей существенное влияние оказывает соотношение скоростей горения компонентов. При 100 ат, когда отношение скоростей горения NH_4JO_4 и перекиси бензоила составляет 0,8, даже 60% горючего не снижает скорости горения окислителя. При 10 ат (отношение скоростей горения $\sim 0,48$) введение уже 5% перекиси бензоила приводит к резкому падению скорости, а дальнейшее обогащение смеси горючим почти не оказывает влияния. Кривые при 20, 50 и 70 ат занимают промежуточное положение, причем с повышением давления и увеличением отношения $u_{\text{перекиси}}/u_{\text{NH}_4\text{JO}_4}$, тенденция к резкому снижению скорости горения составов при введении малых количеств горючего ослабевает.

Совершенно другой характер имеют зависимости скорости горения смесей перхлората аммония с перекисью бензоила от состава (табл. 3,

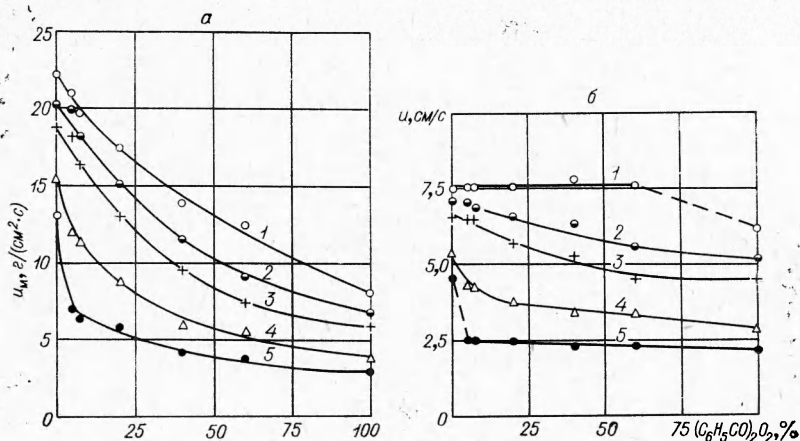


Рис. 3. Зависимость массовой (а) и линейной (б) скорости горения периодата аммония от количества введенной перекиси бензоила.

1 — 100 ат; 2 — 70 ат; 3 — 50 ат; 4 — 20 ат; 5 — 10 ат.

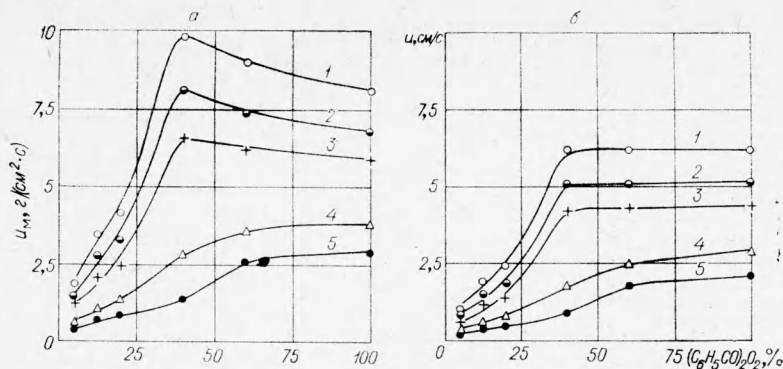


Рис. 4. Зависимость массовой (а) и линейной (б) скорости горения перхлората аммония от количества введенной перекиси бензоила. (Обозначения аналогичны рис. 3).

рис. 4, а, б). Здесь увеличение количества быстрогорящего горючего приводит к возрастанию скорости горения, но линейные скорости горения не превышают скорость горения чистой перекиси. Зависимость массовой скорости горения от состава при высоких давлениях имеет максимум (содержание перекиси 40%).

Если заменить перекись бензоила в смесях с перхлоратом или периодатом аммония на дифенил, который является одним из основных продуктов ее пиролиза [5], то скорость горения уменьшается. Такая картина наблюдается как для составов с избытком горючего, так и для смесей, имеющих $\alpha=1$. Скорости горения смесей NH_4ClO_4 и NH_4JO_4 с перекисью бензоила ($\alpha=1$) при 100 ат составляют 3,5 и 20 г/(см²·с), а с дифенилом — 1,6 и 15 г/(см²·с) соответственно. Обогащение состава NH_4JO_4 — дифенил горючим приводит к резкому падению скорости, что не наблюдается у смесей NH_4ClO_4 — дифенил. Скорость горения $\text{NH}_4\text{JO}_4+20\%$ дифенила во всем исследованном интервале давлений больше, чем состава $\text{NH}_4\text{JO}_4+20\%$ ПММА.

Совершенно необычный вид имеют зависимости скорости горения смесей NH_4JO_4 с ПММА от размера частиц окислителя (рис. 5). Уменьшение размера частиц NH_4JO_4 от 180 до 130 мкм приводит к падению скорости горения смеси. Особенно четко это заметно для смесей, обогащенных горючим (рис. 5, б). Дальнейшее уменьшение размера частиц окислителя при 70 и 90 ат совершенно не сказывается на величине скорости горения, а при более низких давлениях скорость горения слабо растет по мере уменьшения размера частиц окислителя. Для смесей, богатых горючим, минимум на кривой $u(d)$ выражен более резко.

Обсуждение результатов. Как уже отмечалось, зависимость $u(\alpha)$ смесей с быстрогорящим окислителем отличается от аналогичных кривых для смесей с перхлоратом аммония или другими окислителями подобного типа [1, 2, 6] — на кривой отсутствует максимум скорости горения. Это можно было связать с

Таблица 3

Зависимость $u(p)$ смесей перекиси бензоила с перхлоратом аммония (60—100 мкм)

Количество перекиси бензоила в смеси, вес. %	Плотность заряда, г/см ³	Интервал давления, ат	Зависимость $u(p)$, см/с
5	1,9	1—100	$u=0,043p^{0,69}$
12,5	1,86	1—100	$u=0,072p^{0,71}$
20	1,75	1—20	$u=0,12p^{0,58}$
		20—100	$u=0,068p^{0,77}$
40	1,68	1—10	$u=0,14p^{0,80}$
		10—40	$u=0,085p^{1,03}$
60	1,45	40—100	$u=0,47p^{0,56}$
		1—10	$u=0,27p^{0,82}$
		10—100	$u=0,52p^{0,54}$

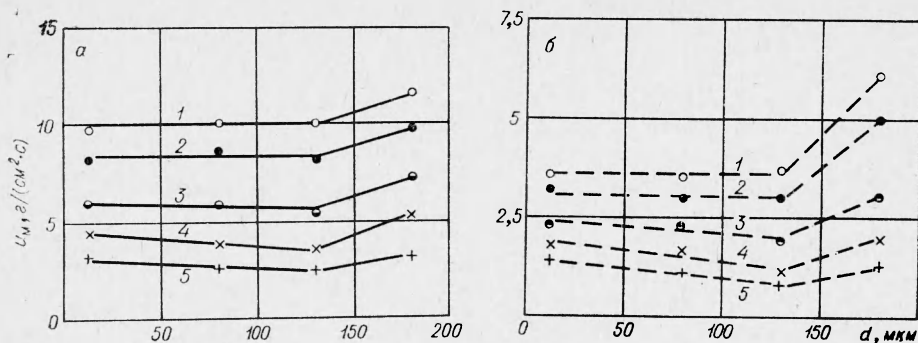
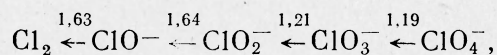


Рис. 5. Зависимость скорости горения смеси NH_4JO_4 с ПММА ($a - \alpha=1$ и $b - 15\%$ ПММА) от дисперсности окислителя.
1 — 90 ат; 2 — 70 ат; 3 — 40 ат; 4 — 20 ат; 5 — 10 ат.

тем, что NH_4JO_4 газифицируется с большой скоростью, продукты его разложения имеют низкую температуру (при $p=1$ ат измерения термометрами дают величину 920 ± 10 К, а расчеты на ЭВМ — 1038 К, и поэтому не вызывают пиролиза горючего. Однако смеси с легко газифицирующейся перекисью бензоила (температура вспышки около 100°C), способной самостоятельно гореть с высокой скоростью, также не имеют максимума на кривой $u(\alpha)$. В то же время расчетные теплоты горения смесей NH_4JO_4 с перекисью бензоила выше, чем индивидуальных компонентов ($Q_{\text{NH}_4\text{JO}_4} = 130$ ккал/кг; $Q_{\text{п-б}} = 170$ ккал/кг; $Q_{\text{см}(\alpha=1)} = 310$ ккал/кг), а именно с этим связывается наличие максимума скорости на кривой $u(\alpha)$ [2]. С другой стороны смеси быстрогорящей перекиси бензоила с NH_4ClO_4 имеют максимум на кривой u_m — состав (рис. 5, a) и скорость горения смесей выше скорости чистого NH_4ClO_4 .

Таким образом, необычный характер кривой $u(\alpha)$ для смесей с NH_4JO_4 , вероятно, не связан с высокой скоростью горения окислителя. Объяснение полученных закономерностей, по-видимому, следует искать в различии реакционной способности продуктов, образующихся при пиролизе перхлората и периодата аммония.

Так, по мере восстановления Cl^{7+} и Cl^0 , окислительная активность продуктов возрастает.



если о ней судить по величине окислительного потенциала, как это сделано в работе [4]. При горении органических перхлоратов на фоторегистрограммах вторичного пламени обнаружено не было [7]. Также известно, что газовые смеси с HClO_4 (Cl^{7+}) [8] горят медленнее, чем смеси с ClO_2 (Cl^{4+}) [9]. В случае восстановления J^{7+} в периодате аммония $\text{J}_2 \xleftarrow{1,45} \text{JO}^- \xleftarrow{1,14} \text{JO}_3^- \xleftarrow{1,51} \text{JO}_4^-$ возможно образование малоактивного промежуточного продукта J_2O_5 . Действительно, при горении NH_4JO_4 [4] в продуктах превращения обнаружен иодноватый ангидрид. При горении некоторых смесей, содержащих NH_4JO_4 , как это было отмечено выше, также образуется J_2O_5 . Кроме того, на фоторегистрограммах горения некоторых органических периодатов обнаружено вторичное пламя [7]. Поэтому можно предположить, что газификация NH_4JO_4 проходит по схеме:

