

**ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ
С ПОЛИДИСПЕРСНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов
(Москва)

В ряде работ ([1—3] и др.) была изучена зависимость скорости горения конденсированных смесей от дисперсности компонентов. При этом изменение дисперсности данного компонента достигалось путем перехода от одной узкой фракции к другой. При увеличении размера частиц (d) скорость горения уменьшается (исключением является случай очень малых d , когда на кривой $u(d)$ может наблюдаться плато [2], а также случай смесей с большим избытком горючего). Это связано, в конечном счете, с увеличением ширины зоны горения и соответствующим снижением теплопередачи к исходной смеси из зоны влияния¹.

Однако, помимо опытов с узкими фракциями, интересные результаты могут быть получены в опытах, где исследуемый компонент взят в виде смеси двух фракций, существенно отличающихся по дисперсности. Так, в работе [5] был получен парадоксальный результат, когда при замене части мелкого ($\sim 15 \mu$) окислителя на крупный (300—400 μ) скорость горения нежелатинизированного состава NH_4ClO_4 +полистирол ($\alpha=1$) при высоких давлениях не только не уменьшалась, но даже несколько возрастала. Этот результат связывался с тем, что сравнительно крупный ($< 100 \mu$) полистирол, видимо, не успевает полностью реагировать в зоне влияния. Соответственно, при мелком окислителе горение в зоне влияния идет при избытке окислителя. Замена части мелкого окислителя на крупный (реагирующий в основном вне зоны влияния) обогащает горючим смесь, реагирующую в зоне влияния. При этом скорость горения растет (несмотря на увеличение ширины зоны полного превращения компонентов).

В данной работе закономерности горения составов с бидисперсным окислителем изучены более подробно. Опыты проведены с составами NH_4ClO_4 +полистирол при $\alpha=1,0; 0,7; 0,5; 0,2$ и NH_4ClO_4 +плексиглас при $\alpha=2,0; 1,0; 0,7$. Для большинства составов исследовалась как нежелатинизированная, так и желатинизированная смесь. Нежелатинизированная смесь готовилась путем смешения порошкообразных компонентов на кальке резиновой пробкой в течение часа. Для желатинизированной смеси порошкообразные компоненты смешивались описанным выше способом, а затем всыпались в стакан, куда добавлялся дихлор-

¹ В работах [4, 5] показано, что скорость горения определяется не всей зоной сгорания компонентов, а только некоторой ее частью (зоной влияния), примыкающей к свежей смеси.

этан. Смесь выдерживалась при помешивании в течение суток, а затем растворитель удалялся. В ходе желатинизации полимер распределялся в виде пленок по поверхности частиц окислителя, при этом достигалось более тщательное перемешивание компонентов. Опыты проводились с цилиндрическими зарядами диаметром 8 мм и высотой 8—10 мм, запрессованными в латунные гильзы, в бомбе постоянного давления в азоте. Относительная плотность зарядов составляла $\delta = \frac{\rho}{\rho_{\max}} = 0,96—0,98$.

Начало и конец горения фиксировались с помощью пьезокварцевого датчика давления с записью на шлейфовом осциллографе. Для более четкой фиксации конца горения к нижнему торцу заряда была приклеена (с помощью мастики) небольшая навеска пикрата калия, который имеет высокую скорость горения и поэтому дает на осциллограмме четкий пучок.

Результаты опытов представлены в табл. 1, где для каждого случая дано значение скорости горения состава с крупнодисперсным (140—320 м), мелкодисперсным (~6 м) и смешанным (50% 140—320 м + 50% ~6 м) окислителем (соответствующие скорости горения будем обозначать $u_{кр}$; u_m ; $u_{см}$). Соотношение между названными скоростями удобно характеризовать параметром $Y = \frac{u_{см} - u_{кр}}{|u_m - u_{кр}|}$. Очевидно, что если

скорость горения состава со смешанным окислителем близка к скорости горения состава с крупным окислителем ($u_{см} \simeq u_{кр}$), то $Y \simeq 0$. Если $u_{см}$ приближается к u_m , то $Y \simeq 1$. Значение $Y = 0,5$ является тривиальным и означает, что $u_{см}$ лежит посередине между $u_{кр}$ и u_m . Далее, если $u_{см} < u_{кр}$, то $Y < 0$, а если $u_{см} > u_m$, то $Y > 1$. Помимо указанных величин в табл. 1 проведено значение скорости горения состава с мелким окислителем при соотношении между окислителем и горючим, равном $\alpha/2$. Эта величина будет необходима при обсуждении результатов.

Кроме смесей NH_4ClO_4 с полистиролом и плексигласом, исследована стехиометрическая смесь $KClO_4$ + битум. В опытах Ю. А. Кондрашкова исследована смесь NH_4ClO_4 + битум (при $\alpha = 1$). Составы с битумом по способу приготовления соответствовали желатинизированным смесям, так как битум вводился из раствора в бензине. Опыты проведены с цилиндрическими зарядами $\varnothing 6$ мм при $\delta = \frac{\rho}{\rho_{\max}} = 0,99—1,0$. Скорость горения измерялась фоторегистром. Результаты опытов с битумными составами приведены в табл. 2.

Данные табл. 1 и 2 показывают, что лишь в немногих случаях (см. составы 3, 4, 6) скорость горения составов со смешанным окислителем близка к $\frac{u_{кр} + u_m}{2}$ при всех давлениях, т. е. лишь в немногих случаях $Y \simeq 0,5$. Что касается остальных составов, то для одних из них $u_{см}$ близка к $u_{кр}$ (Y близок к нулю), а для других, напротив, $u_{см}$ близка к u_m (Y близок к единице).

К первому случаю ($Y \simeq 0$) можно отнести составы 7, 9, 12. Следует отметить, что для составов 7, 12 (а также 11) при некоторых давлениях $u_{см}$ несколько ниже, чем $u_{кр}$, т. е. в данном случае замена части крупного окислителя на мелкий не только не увеличивает, но даже слегка снижает скорость горения.

Ко второму случаю ($Y \simeq 1$) можно отнести составы 1, 8. Следует отметить, что для состава 1 в соответствии с [5] замена части мелкого окислителя на крупный несколько увеличивает скорость горения при высоких давлениях ($Y > 1$).

Таблица 1

Номер состава	Горючее	α	Способ приготовления смеси	Дисперсность окислителя	и, мм/сек при					
					5 ати	10 ати	25 ати	40 ати	70 ати	100 ати
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Полистирол	1,0	нежел.	крупн. смеш. мелк. У	2,6 3,1 3,6 0,50	3,8 4,8 4,9 0,91	5,1 7,2 7,4 0,92	6,8 9,1 9,3 0,92	9,1 12,2 12,0 1,07	10,4 15,1 14,6 1,12
		0,5	"	мелк.	3,5	5,4	7,8	10,6	14,0	16,6
2	"	1,0	желат.	крупн. смеш. мелк. У	2,5 4,2 5,6 0,56	4,1 7,1 9,0 0,61	5,8 13,5 16,8 0,70	6,9 18,6 22,6 0,74	9,4 26,6 29,8 0,84	11,5 33,3 37,8 0,83
		0,5	"	мелк.*	5,2	9,8	16,0	20,7	30,0	37,0
3	"	0,7	желат.	крупн. смеш. мелк. У	3,0 4,2 5,8 0,43	4,2 7,2 9,9 0,52	6,6 12,2 17,1 0,53	7,6 16,6 23,4 0,57	10,3 22,2 35,2 0,48	12,1 29,2 42,4 0,56
		0,35	"	мелк.**	3,7	6,2		14,0		26,5
4	"	0,7	нежел.	крупн. смеш. мелк. У	2,7 3,4 4,0 0,54	3,9 4,6 5,7 0,39	5,9 7,2 8,6 0,48	6,8 8,5 10,8 0,42	9,1 11,9 13,8 0,6	11,2 13,5 16,0 0,48
		0,35	"	мелк.**	2,5		6,0	8,3		15,0
5	"	0,5	нежел.	крупн. смеш. мелк. У	2,9 3,2 3,5 0,50	3,9 4,8 5,4 0,60	5,9 7,6 7,8 0,90	6,8 9,4 10,6 0,68	9,2 12,4 14,0 0,67	10,8 15,9 16,6 0,88
		0,25	"	мелк.**	1,6		4,8	6,8		14,0
6	"	0,5	желат.	крупн. смеш. мелк. У	3,1 4,0 5,2 0,43	4,2 6,2 9,8 0,35	6,7 10,7 16,0 0,43	8,1 13,4 20,7 0,42	10,1 18,0 30,0 0,40	12,2 23,0 37,0 0,43
		0,25	"	мелк.	2,65	4,0		9,5		19,7
7	"	0,2	нежел.	крупн. смеш. мелк. У	1,7 1,6 1,5 -0,5	2,7 2,7 2,2 0,0	4,7 4,7 4,2 0,0	5,5 5,4 6,1 -0,17	7,7 7,9 10,0 0,09	9,5 10,0 13,5 0,12
		0,1	"	мелк.	не горит		0,6	0,8	2,0	4,0

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	Плекси- глас	2	желат.	крупн. смеш. мелк. Y	1,6 3,3 3,8 0,77	2,7 4,9 5,4 0,82	4,4 7,9	5,3 10,6 10,7 0,98	7,5 12,9	8,0 15,8 16,2 0,95
		1	"	мелк.	4,8	7,0	11,1	14,5		22,8
9	"	1	нежел.	крупн. смеш. мелк. Y	2,6 2,9 4,2 0,19	3,2 4,0 5,7 0,32	4,7 5,3 8,1 0,18	5,2 5,8 9,1 0,15	7,3	7,0 7,5 12,7 0,09
		0,5	"	мелк.	2,8	3,3	4,2	3,9	4,0	6,0
10	"	1	желат.	крупн. смеш. мелк. Y	2,9 4,4 4,8 0,79	2,9 5,6 7,0 0,66	4,0 7,8 11,1 0,54	4,9 8,2 14,5 0,29	9,3	8,5 10,4 22,8 0,13
		0,5	"	мелк.	3,8	5,7	7,1	6,4	не горит	
11	"	0,7	нежел.	крупн. смеш. мелк. Y	2,7 3,1 3,5 0,50	3,5 4,0 4,5 0,50	4,8 5,2 5,4 0,67	5,7 5,6 6,2 -0,2	6,3 7,8	8,2 7,4 8,7 -1,6
		0,35	"	мелк.	не горит					
12	"	0,7	желат.	крупн. смеш. мелк. Y	2,4 3,0 4,5 0,29	3,1 4,1 6,4 0,30	4,4 5,6 9,4 0,24	5,4 5,9 11,1 0,09	6,5 13,5	7,9 7,5 12,5 -0,09
		0,35	"	мелк.	не горит					

* По данным Ю. А. Кондрашкова.

** Данные получены линейной интерполяцией по кривой $u(\alpha)$ между $\alpha=0,2$ и $0,5$.

Имеются также промежуточные случаи: для составов 10, 11 при низких давлениях $u_{см}$ ближе к u_m , а при высоких давлениях — к $u_{кр}$, (т. е. Y уменьшается с ростом p). Напротив, для составов 2, 5, 13 Y растет с ростом p .

Чтобы объяснить, почему в одних случаях $u_{см}$ может быть близка к $u_{кр}$, а в других случаях — к u_m , рассмотрим структуру зоны горения. Составы с бидисперсным окислителем существенно неоднородны: в них имеется решетка из крупных зерен окислителя, промежутки между которыми заполнены сравнительно однородной смесью горючего с мелким окислителем при соотношении компонентов, равном $\alpha/2$.

Если эта однородная смесь имеет достаточно высокую скорость горения, пламя распространяется в промежутках между крупными кристаллами окислителя. Скорость горения состава со смешанным окислителем $u_{см}$ оказывается примерно равной скорости горения однородной смеси $(u_m)_{\alpha/2}$.

Таблица 2

Номер состава	Окислитель	Дисперсность окислителя	u , мм/сек при					
			5 ати	10 ати	20 ати	60 ати	75 ати	100 ати
13	KClO ₄	840—1680 μ .		3,1	4,6		13,3	16,6
		50% (840—1680 μ) + + 50% (~10 μ)		3,9	6,8		25,4	
		~10 μ Y		6,6	10,4		30,5	
		~10 μ ; $\alpha=0,5$		4,9			28,6	40,8
14*	NH ₄ ClO ₄	~235 μ .	3,2	4,8	6,4	11,2		14,6
		50% (~235 μ) + + 50% (~12 μ)	4,2	5,7		14,7		19,1
		~12 μ Y	5,7	8,1	11,7	21,5		31,1
			0,40	0,27		0,34		0,27
		~12 μ ; $\alpha=0,5$	5,6	7,7	11,0	19,8		23,2

* По данным Ю. А. Кондрашкова.

Если $(u_m)_{\alpha/2} \geq u_m$, как это имеет место для составов 1, 2, 8, то $u_{см} \approx u_m$ ($Y \approx 1$). Присутствие крупного окислителя здесь несколько снижает скорость горения однородной смеси, т. е. $u_{см}$ здесь несколько ниже, чем $(u_m)_{\alpha/2}$. Если же $(u_m)_{\alpha/2}$ близка к $u_{кр}$, как, например, для состава 9, то $u_{см} \approx u_{кр}$ ($Y \approx 0$). Здесь присутствие крупного окислителя уже несколько повышает скорость горения — $u_{см}$ здесь выше, чем $(u_m)_{\alpha/2}$.

Однако возможен случай, когда однородная смесь, заполняющая промежутки между крупными кристаллами окислителя, не горит или имеет очень низкую скорость горения. В этом случае $u_{см}$ будет близка к $u_{кр}$ ($Y \approx 0$) и может быть даже несколько меньше $u_{кр}$ (но не меньше, чем $(u_{кр})_{\alpha/2}$). К этому случаю можно отнести составы 7, 11, 12.

Таким образом, вопрос о соотношении между $u_{см}$; u_m ; $u_{кр}$ сводится к вопросу о соотношении между $(u_m)_{\alpha/2}$; u_m ; $u_{кр}$. На рис. 1 показан общий вид кривой $u(\alpha)$.

Очевидно, что неравенство $(u_m)_{\alpha/2} > u_m$ (и соответственно $Y \gtrsim 1$) может выполняться при $\frac{\alpha}{2} > \alpha_2$, т. е. на правой ветви кривой $u_m(\alpha)$. Для изученных смесей $\alpha_2 = 0,5—1,0$, т. е. неравенство $(u_m)_{\alpha/2} > u_m$ может иметь место при $\alpha > 1—2$.

Равенство $(u_m)_{\alpha/2} \approx u_m$ соблюдается при $\alpha > \alpha_2$. В этом случае точка $(u_m)_{\alpha/2}$ и точка u_m лежат соответственно слева и справа от максимума.

Неравенство $(u_m)_{\alpha/2} < u_{кр}$ (и соответственно $Y < 0$) заведомо выполняется при $\alpha \lesssim \alpha_1$.

Помимо опытов со смешанным окислителем, содержащим 50% крупной и 50% мелкой фракции, было выполнено также небольшое число опытов с окислителем, содержащим 20% крупной и 80% мелкой фракции. Результаты опытов для системы плексиглас + NH₄ClO₄ (смешанный 20/80) представлены в табл. 3. Для сравнения приведено также значение $u_{кр}$ при соотношении компонентов, равном 0,8 α . Это значение соответствует соотношению компонентов в однородной смеси, заполняющей промежутки между крупными кристаллами окислителя.

Данные табл. 3 показывают, что скорость горения составов со смешанным окислителем везде почти равна (но слегка ниже) скорости горения однородной смеси (0,8 α), заполняющей промежутки между

Таблица 3

Номер состава	α	Способ приготовления смеси	Дисперсность окислителя	u , мм/сек при					
				5 ати	10 ати	25 ати	40 ати	70 ати	100 ати
8	2	желат.	крупн. смеш. (20/80)	1,6	2,7	4,4	5,3	7,5	8,0
			мелк. Y (20/80)	3,3	5,0	8,1	10,8	14,5	16,4
	1,6	"	мелк.	3,8	5,4		10,7		16,2
				0,77	0,85		1,02		10,2
			мелк.	3,8	5,5	8,7	11,2	14,9	18,3
9	1	нежел.	крупн. смеш. (20/80)	2,6	3,2	4,7	5,2		7,0
			мелк. Y (20/80)	3,7	4,9	6,3	7,2	7,4	9,7
	0,8	"	мелк.*	4,2	5,7	8,1	9,1		12,7
				0,69	0,68	0,47	0,51		0,47
			мелк.*	3,8	5,2	6,5	8,0		10,5
10	1	желат.	крупн. смеш. (20/80)	2,9	2,9	4,0	4,9		8,5
			мелк. Y (20/80)	4,8	6,7	10,9	13,4		16,3
	0,8	"	мелк.	4,8	7,0	11,1	14,5		22,8
				1,0	0,93	0,97	0,98		0,55
			мелк.	5,1	7,3	11,8	14,8	18,0	19,7
12	0,7	желат.	крупн. смеш. (20/80)	2,4	3,1	4,4	5,4		7,9
			мелк. Y (20/80)	4,1	5,8	7,6	8,2	8,2	9,1
	0,56	"	мелк.*	4,5	6,4	9,4	11,1	13,5	12,5
				0,81	0,82	0,64	0,48		0,26
			мелк.*	4,3	6,0	8,5	8,5		7,6

* Интерполировано по кривой $u(\alpha)$.

кристаллами крупного окислителя. Это хорошо согласуется с высказанными выше представлениями о горении составов со смешанным окислителем.

Единственным исключением является точка при $p=100$ ати для состава 12, где $u_{см}$ больше, чем $(u_m)_{0,8\alpha}$. Однако смысл этого исключения очевиден: здесь $(u_m)_{0,8\alpha}$ становится низкой (меньше, чем $u_{кр}$). Соответственно, крупные кристаллы успевают принять участие в горении.

В заключение следует заметить, что:

1. Для ряда вопросов представляет интерес вид зависимости скорости горения от давления. Очевидно, что если при всех давлениях $Y \approx 0$ или $Y \approx 1$, то зависимость $u(p)$ для состава со смешанным окислителем будет такой же, как для состава соответственно с крупным или мелким окислителем. Если же по мере роста давления Y растет, зависимость $u(p)$ для состава со смешанным окислителем будет сильнее, чем для составов с крупным или с мелким окислителем. Так, например, если описывать зависимость $u(p)$ формулой вида $u = br^v$, то для давлений, близким к 40 ати (значение показателя v для многих смесей оказывается зависимым от интервала давлений), для состава 2 получим $v_{кр} = 0,55$; $v_{см} = 0,75$; $v_m = 0,68$. Для состава 5 получим $v_{кр} = 0,47$; $v_{см} = 0,57$; $v_m = 0,56$.

Напротив, если по мере роста давления Y уменьшается, зависимость $u(p)$ для состава со смешанным окислителем будет слабее, чем

для состава с крупным и мелким окислителем. Так, например, для состава 10 в том же интервале давления получено $v_m = 0,54$; $v_{см} = 0,18$; $v_{кр} = 0,41$. Ослабление зависимости скорости горения от давления для составов со смешанным окислителем, по сравнению с мелкодисперсным и крупнодисперсным, видно также и из рис. 2. Отметим, что ослабление зависимости $u(p)$ наблюдалось для горения стехиометрических смесей ПХА с полимерным горючим [6], где использовался окислитель достаточно широкой фракции ($< 250\mu$), что, возможно, соответствует смешанному окислителю.

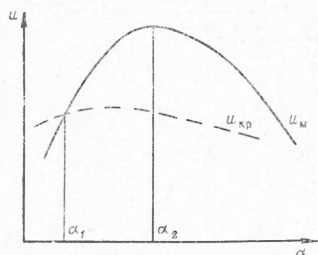


Рис. 1. Зависимость скорости горения от α для составов на основе мелкодисперсного (u_m) и крупнодисперсного ($u_{кр}$) окислителя.

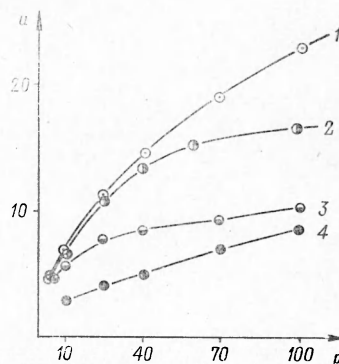


Рис. 2. Зависимость скорости горения желатинизированной смеси перхлората аммония с плексигласом от давления.

Дисперсность окислителя: 1 — $\sim 6\mu$;
2 — 80% ($\sim 6\mu$) + 20% (140—320 μ);
3 — 50% ($\sim 6\mu$) + 50% (140—320 μ);
4 — 140—320 μ .

2. Для составов, сильно забалластированных избытком горючего (см. состав 7, а также 11 и 12), скорости горения составов с мелким и крупным окислителем очень близки между собой. Более того, при некоторых давлениях $u_m < u_{кр}$, т. е. наблюдается аномальная зависимость $u(d)$ (на рис. 1 такая зависимость имеет место левее точки α_1 , т. е. точки пересечения кривых $u_m(\alpha)$ и $u_{кр}(\alpha)$). Это связано с тем, что в крупнодисперсных системах зона газификации и сгорания компонентов очень широка. Соответственно избыточное количество горючего не успевает полностью газифицироваться в зоне влияния, и реакция в ней идет при меньшем избытке горючего, чем для тонкоизмельченных смесей. Состав со смешанным окислителем в этом случае горит со скоростью, близкой к $u_{кр}$.

ВЫВОДЫ

1. Изучено горение модельных смесей полистирола, плексигласа и битума с крупнодисперсным, мелкодисперсным и смешанным (половина крупного + половина мелкого) перхлоратом аммония.

2. Скорость горения составов со смешанным окислителем обычно не равна $\frac{u_{кр} + u_m}{2}$. В зависимости от природы горючего и соотношения между горючим и окислителем, а также от давления $u_{см}$ может приближаться к u_m (и даже превышать ее) или, напротив, приближаться к $u_{кр}$ (и даже быть меньше ее).

3. Скорость горения составов со смешанным окислителем близка к скорости горения однородной смеси горючего с мелким окислителем, заполняющей промежутки между крупными кристаллами окислителя.

Присутствие крупного окислителя лишь незначительно снижает или повышает скорость горения. Однако, если эта однородная смесь сама по себе не способна к горению или горит очень медленно, присутствие крупного окислителя является существенным (в этом случае $u_{см} \leq u_{кр}$).

Поступила в редакцию
27/III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1959, 129, 5, 1079.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1960, 133, 4, 866.
3. T. Fukuda, N. Mase. The 3-rd International Symposium on Rocket and Astronautics. Токуо, 1962, p. 289.
4. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, «Энергетика и автоматика», 1961, 4, 37.
5. Н. Н. Бахман. Ж. физ. хим., 1965, 39, 3, 764.
6. А. П. Глазкова. Ж. физ. хим., 1963, 37, 5, 1119.