

- ев, М. С. Плясунов. Сб. «Теория ВВ». Под ред. К. К. Андреева. М., «Высшая школа», 1967.
5. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1968, 4, 3.
 6. К. К. Андреев, П. П. Попова. ЖФХ. 1961, 35, 9.
 7. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1935, 1, 4, 220.
 8. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов. Сб. «Теория ВВ». М., Оборонгиз, 1963.
 9. T. Ishigura, S. Kato, S. Yagui, J. Pharm. Soc. Japan, 1949, 69, 25.
 10. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», 1953, 2.
 11. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22, 1, 91.
 12. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский и др. Докл. АН СССР, 1966, 169, 3.
 13. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 240.
 14. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1945, 50, 2.
 15. А. И. Гольбиндер, В. В. Горячев. ЖФХ, 1961, 35, 8, 1809.
 16. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2.
 17. Э. И. Максимов. Канд. дисс., ФИХФ, 1965.
 18. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Сб. «Теория ВВ». Под ред. К. К. Андреева. М., «Высшая школа», 1967.
 19. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
 20. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. ММИ, 1947.
 21. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
 22. А. Ф. Беляев и Н. Н. Бахман. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
 23. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. Сб. «Теория ВВ». Под ред. К. К. Андреева. М., Изд-во «Высшая школа», 1967.
 24. К. К. Андреев. Сб. статей по теории ВВ. Под ред. К. К. Андреева и Ю. Б. Харитона. М., Оборонгиз, 1940.

УДК 662.215

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ, УГЛЕКИСЛОГО АММОНИЯ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ДОБАВОК НА ГОРЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков, Н. А. Полякова
(Москва)

Введение инертных веществ, понижающих температуру горения и скорость распространения пламени — один из широко применяемых методов исследования горения газов. В работах по горению конденсированных ВВ этот метод также используется, хотя и реже. Ранее он применялся, в частности, для изучения горения тетрила и тэна при 100 ат [1], нитроглицерина и пироксилина при атмосферном давлении [2], гидразина [3] и бездымных порохов [4]. В настоящей работе этот метод использовался для выяснения некоторых особенностей механизма горения тетрила, гексогена, пироксилина и амматола 79/21.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления объемом 3 л в атмосфере азота. ВВ тщательно перемешивали с добавкой и прессовали до высокой (0,9—0,95 от максимально достижимой) плотности в цилиндрические трубки из плексигласа (внутренний диаметр 7, наружный 10, длина 35 мм) или вводили при меньшей (0,4—0,7 от максимальной) плотности в трубки из плексигласа или кварцевого стекла. Воспламенение осуществлялось накаливаемой электрическим током нихромовой проволокой, регистрация процесса производилась с помощью кинокамеры или барабанного фоторегистратора.

В качестве добавок использовали дистиллированную воду, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl (х. ч.), LiF , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , NaF , SiO_2 , меламин и дифениламин (ч. д. а), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, NH_4F , циануровую кислоту, Al_2O_3 .

Пироксилин, тетрил и гексоген. С пироксилином № 1 (13,4% N) были проведены (рис. 1) две серии опытов, в первой из которых (черные точки) о содержании воды судили по тому ее количеству, которое вводили в пироксилин, во второй — с помощью непосредственного определения этого содержания (по потере в весе) в остатке ВВ после набивки трубок или в нескольких трубках, специально для этой цели снаряжавшихся. Поскольку при набивке трубок вода успевает частично удалиться, последний метод более надежен. Характер влияния воды в обоих случаях одинаков с полученным ранее [2] при атмосферном давлении.

Горение смесей на основе тетрила и гексогена изучалось при атмосферном давлении и 50 *ати*. Разбавителями служили вода и углекислый аммоний.

Тетрил в смеси с водой при атмосферном давлении не горел: при 2% воды наблюдалось затухание. При 50 *ати* горение вплоть до 21% H_2O и 20% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ шло устойчиво (для предотвращения расслоения к смеси тетрила с 21% воды добавили 3% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (НКМЦ). Результаты опытов представлены на рис. 2. Скорость горения тетрила заметно растет при увеличении плотности, поэтому кривая для тетрила с углекислым аммонием идет выше, чем для тетрила с водой.

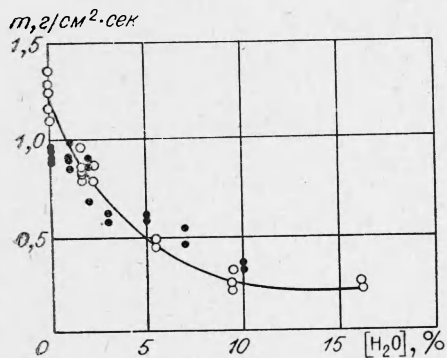


Рис. 1. Влияние воды на скорость горения пироксилина при 20 *ати*.

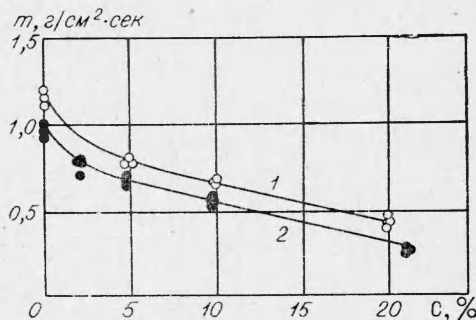


Рис. 2. Влияние углекислого аммония ((1), плотность 1,6 г/см^3) и воды ((2) плотность 1,2 г/см^3) на скорость горения тетрила при 50 *ати*.

Опыты с гексогеном представлены на рис. 3. При атмосферном давлении (опыты в кварцевых трубках на воздухе) зависимость скорости горения от содержания добавки (H_2O) похожа на полученную ранее [2] для желатинированного нитроглицерина, при 50 *ати* — на зависимость, получаемую для пироксилина. При 20% добавки (углекислый аммоний) гексоген при 50 *ати* горел очень плохо: в трех опытах из четырех горение затухло, в одном распространялось нестационарно с сильной пульсацией.

Зависимость скорости горения смесей гексогена с 20 и 30% воды от давления приведена на рис. 4. Кроме воды, для придания смеси однородности и увеличения вязкости в нее введено 3% НКМЦ.

Горение смесей гексогена с водой (10 и 20%), не содержащих НКМЦ, обнаруживало любопытную особенность. При умеренно повышенных

давлениях поджигание приводило к сильной пульсации, резкому выбросу части вещества из трубки и затуханию. При более высоких давлениях (для 10%-ной смеси, начиная с 30—50 *ати*, для 20%-ной смеси — с 50—100 *ати*) возникало горение, идущее, по-видимому, на турбулентном режиме со скоростью, в десятки и сотни раз превышающей наблюдаемую для желатинизированной смеси. В трех опытах при 150 *ати* были получены скорости горения до 1 м/сек (съемка производилась кинокамерой

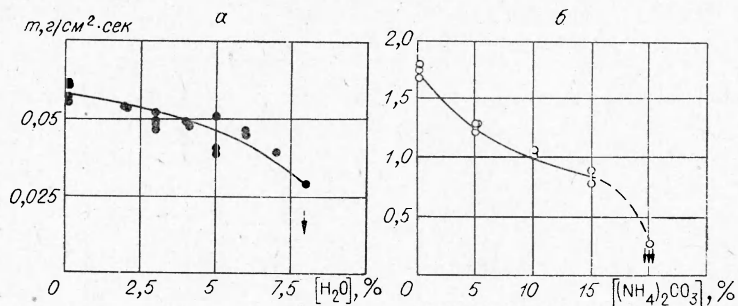


Рис. 3. Влияние воды (а) при атмосферном давлении и углекислого аммония (б) при 50 *ати* на скорость горения гексогена. (Стрелками показано затухание горения).

«Цайтлуа»). Поверхность вещества при этом была неровной, горение сопровождалось начинающимися обычно у стенки проскоками пламени в глубь заряда. Чтобы устранить отслоение массы от стенок, трубки (несколько большего диаметра — 12 мм) были покрыты слоем (1—1,5 мм) смеси, содержащей 3% НКМЦ, а в центральную часть введена смесь без НКМЦ. При 80 и 100 *ати*, когда гексоген с водой горит неустойчиво, в этих опытах горение было медленным и стационарным, однако при 150 *ати* в одном опыте из двух проскок все же произошел.

Рассмотрим результаты опытов с индивидуальными ВВ в свете теории горения [5]. При этом опустим данные, полученные при атмосферном давлении: горение смесей гексогена, с водой происходило в трубках, не погружавшихся в воду, слой у поверхности прогревался за счет подвода тепла по стенке трубки и обеднялся водой. Очевидно, именно с этим связан и широкий диапазон содержания добавки, в котором наблюдалось горение, и характер кривой (рис. 3, а). Подтверждением может служить тот факт, что горение тетрила, температура пламени которого гораздо ниже, чем гексогена, при содержании воды более 2%

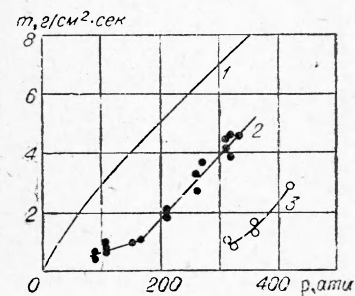


Рис. 4. Влияние давления на скорость горения смесей гексогена с водой и желатинизированной НКМЦ. Содержание воды, %: 1 — 0; 2 — 20; 3 — 30.

не распространяется. Затухает и смесь гексогена с 2% воды, если трубка при горении находится в стакане с водой. Зависимость скорости горения от содержания добавки для желатинизированного нитроглицерина [2], по-видимому, объясняется так же.

Скорость горения гексогена и тетрила при 50 *ати* достаточно велика и подвод тепла по стенкам на процесс существенно не влияет. Согласно [6], скорость горения тетрила при 50 *ати* определяется реакцией в конденсированной фазе, температура которой равна температуре кипения вещества при данном давлении.

Используя обычно формулу теории горения [5], получим

$$\frac{m_0}{m} \approx \left[1 + \frac{q}{c_p (T_k - T_0) + L} \right] \exp \left(\frac{E \Delta T}{2RT_k^2} \right), \quad (1)$$

где m_0 — скорость горения ВВ без разбавителя; m — скорость горения смеси; T_k и T_0 — температура поверхности и начальная температура ВВ; L — теплота плавления ВВ; q — количество тепла, поглощенное добавкой; E — энергия активации; T — снижение температуры поверхности в результате введения добавки; c_p — теплоемкость ВВ.

На рис. 5 приведены результаты опытов с тетрилом, гексогеном и пироксилином. Кроме данных, полученных в настоящей работе, на графики нанесены также результаты, приведенные в работах [1 и 2]. Точки для всех веществ укладываются на прямые вида $m_0/m = 1 + Ac$. Для двух первых веществ $A=0,08$, для пироксилина 0,4.

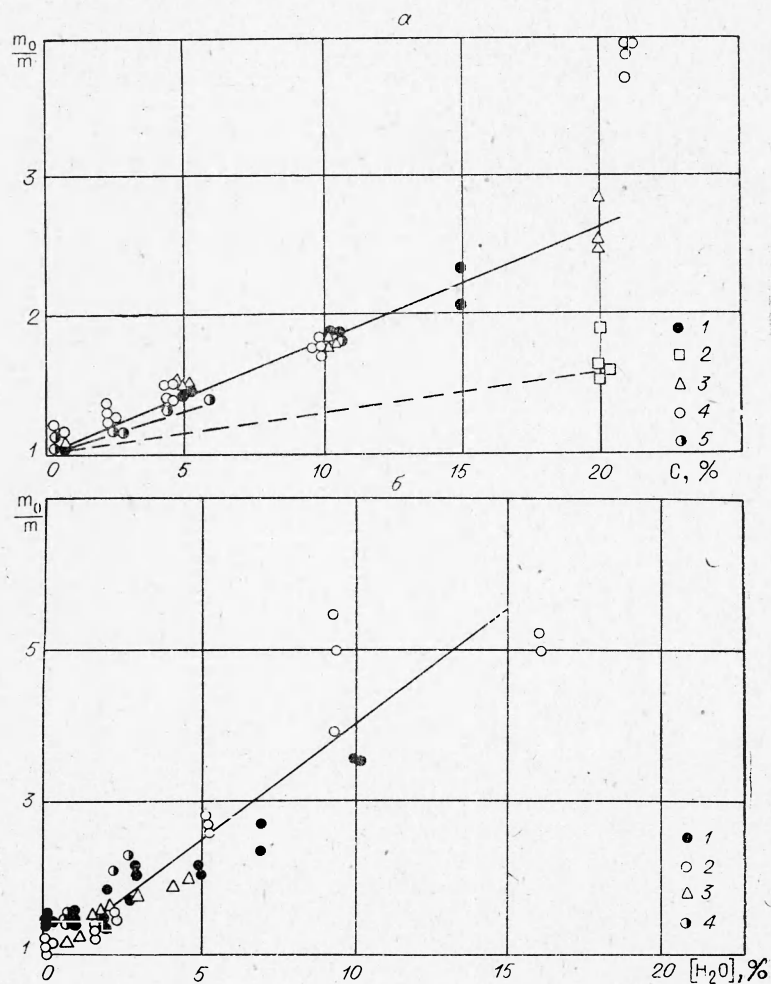


Рис. 5. Влияние воды и углекислого аммония на скорость горения тетрила, гексогена и пироксилина:

а) 1 — гексоген с карбонатом аммония, 50 *ати*; 2 — гексоген с водой (и НКМЦ), 300 *ати*; 3 — тетрил с карбонатом аммония, 50 *ати*; 4 — тетрил с водой, 50 *ати*; 5 — тетрил с водой, 100 *ати* [1]. б) Пироксилин с водой: 1 и 2 — две серии опытов при 20 *ати*, 3, 4 — атмосферное давление, температура 95 и 20° С [2].

Представив член в квадратных скобках уравнения (1) в виде:

$$1 + \frac{q_1 c}{c_p (T_k - T_0) + L} = 1 + ac,$$

найдем, чему равно a , и сравним результат с предсказываемой теорией. Рассчитаем величину q_1 (количество поглощенного тепла, приходящееся на 1% добавки) для воды, предположив, что испарение не влияет на температуру реакционного слоя конденсированной фазы (если такое влияние и имеется, на величине q_1 оно скажется слабо):

$$q_1 = 0,01 [\Delta H - c_p (T_k - T_0) - L], \quad (2)$$

где ΔH — разность теплосодержаний водяного пара при данном давлении и $T = T_k$ и воды при $T = T_0$. Аналогичный расчет проведем для карбоната аммония.

Исходные данные и результаты расчетов приведены в таблице. Из них следует, что для тетрила и гексогена величина a , полученная расчетом, близка к величине A , полученной из опыта. Разница будет еще

Параметры	Тетрил	Гексоген	Пироксилин
p , кг/см ²	51	51	21
T_k , °С	437	487	330
c_p , кал/г·град	0,23	0,24	0,29
L , кал/г	19,5	29,3	—
$c_p (T_k - T_0) + L$, кал	115,4	141,3	90,0
$H_{п, T = T_k}$, кал	785,4	813,9	739,1
$H_{в, T = T_0}$, кал	21,0	21,0	20,4
ΔH , кал	764,4	792,9	718,7
q_1 , кал/%	6,49	6,52	6,29
$a \cdot 10^2$ для воды	5,6	4,6	7,0
для карбоната аммония	5,1	4,2	—
$A \cdot 10^2$	8	8	40

Примечание. $H_{п, T = T_k}$ — теплосодержание водяного пара при данном давлении и $T = T_k$, $H_{в, T = T_0}$ — теплосодержание воды при $T = T_0$; $\Delta H = H_{п, T = T_k} - H_{в, T = T_0}$.

Иная картина наблюдается при горении пироксилина. Снижение скорости здесь гораздо больше, чем в двух предыдущих случаях, и, очевидно, связано с понижением температуры реакционной зоны. При расчете по формуле (1) величина ΔT для 5—20% добавки получается порядка нескольких десятков градусов.

Амматол 79/21. Изучалось влияние добавок на горение амматола, изготовленного на реактивной (х. ч.) аммиачной селитре (аммонит № 6) и на водоустойчивой селитре марки ЖВ, содержащей 0,2—0,3% Fe₂(SO₄)₃ и 0,3—0,4% смеси жирных кислот и парафина (аммонит № 6ЖВ). Соли железа катализируют горение аммонита [8], и он горит более стабильно. Опыты с аммонитом № 6ЖВ проводились при 200 атм (рис. 6). Углекислый аммоний и вода снижают скорость горения примерно одинаково, фторид аммония действует сильнее: 10% его уменьшают скорость горения несколько сильнее, чем 20% углекислого аммония,

¹ Дополнительным фактором, приводящим к снижению скорости, может быть уменьшение плотности ВВ в зоне реакции в результате испарения воды и вспенивания ВВ [7].

при 20% NH_4F горение не распространялось. Введение диаммоний-фосфата на скорость горения аммонита почти не повлияло. Любопытное действие оказывал фторид натрия: при малом (5%) содержании он значительно увеличил скорость горения, при большом (20%) заметно уменьшил ее.

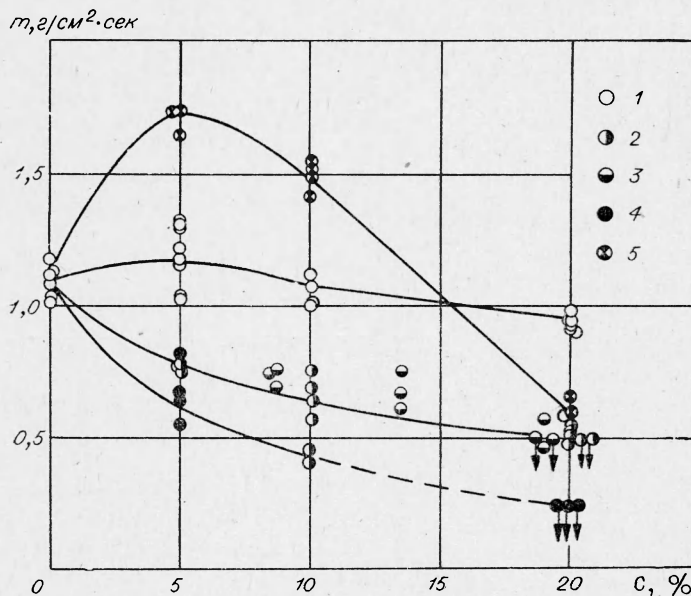


Рис. 6. Влияние $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (2), воды (3), NH_4F (4) и NaF (5) на скорость горения аммонита № 6ЖВ при 200 *ати*.

Были проведены также опыты по влиянию давления на скорость горения смеси аммонита № 6ЖВ с различными солями аммония (20%). При 200—350 *ати* сильнее всего снижает скорость горения углекислый аммоний. Ниже 200 *ати* горение этой смеси не распространялось. Заметно слабее и почти одинаково влияют на горение оксалат, сульфат и кислый фосфат аммония. Наконец, хлорид аммония не влиял на скорость горения аммонита при высоком давлении и несколько уменьшал ее при более низком (50—100 *ати*). Сходные результаты приведены в работе [9].

Примерно так же влияют соли аммония и на способность аммонита к горению. При 200 *ати* критический диаметр горения в кварцевых трубках, погруженных в воду, составлял для смесей с 20% карбоната, оксалата, сульфата, кислого фосфата и хлорида соответственно: 6,5; 4,8; 3,7; 3,7 и 2,2 *мм*. Аммонит без добавок и с 20% NaCl (предохранительный аммонит ПЖВ-20) имел d_* соответственно 3,3 и 1,6 *мм*.

На горение аммонита № 6 (рис. 7) углекислый аммоний влиял также, как на горение аммонита № 6ЖВ, а бикарбонат калия — примерно так же, как фторид натрия на аммонит № 6ЖВ (снижение скорости в случае бикарбоната было более слабым).

Ранее одним из авторов совместно с В. П. Лушкиным [10] при изучении горения аммонита в манометрической бомбе было обнаружено значительное ингибирующее действие циануровой кислоты и меламина. Это действие проявилось и при горении аммонита в бомбе постоянного давления. Циануровая кислота уменьшала скорость горения так же, как карбонат аммония, мелиамин — заметно сильнее. Аналогично меламину действовал дифениламин [9].

Влияние солей аммония в условиях наших опытов, по-видимому, в основном тепловое. При распаде карбоната при 20°С и атмосферном давлении поглощается около 510 кал/г, примерно столько же тепла поглощается при испарении воды, при распаде фторида аммония поглощается около 1000 кал/г. Угнетающее действие последнего соответственно вдвое больше, чем первого¹.

Имеются, однако, и очевидные несоответствия. Так, при разложении хлорида, сульфата и кислого фосфата аммония поглощается 790, 500 и 360 кал/г соответственно. Влияние же этих веществ на скорость горения

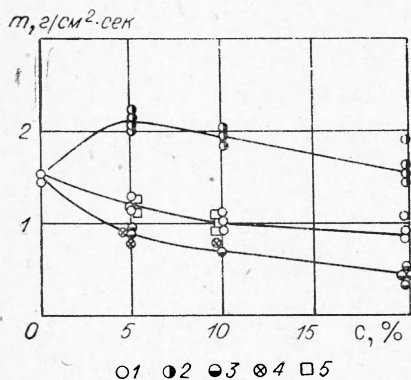


Рис. 7. Влияние (NH₄)₂CO₃ (1), KHCO₃ (2), дифениламина (3), меланина (4) и циануровой кислоты (5) на скорость горения амонита № 6 при 300 атм.

при давлении выше 150 атм слабое и примерно одинаковое для всех солей. Кроме того, как это видно на примере диаммонийфосфата (рис. 6), скорость очень слабо меняется с изменением содержания добавки. По-видимому, при высоком давлении идущая с поглощением тепла диссоциация этих солей подавляется и тепло в зоне реакции не поглощается. При понижении давления диссоциация проходит более полно и эффективность добавки может возрасти.

Влияние фторидов натрия и лития и бикарбоната калия имеет двойственный характер. С одной стороны, эти соли щелочных металлов катализируют горение, подобно хлоридам натрия или калия [11], с другой стороны, при разложении этих веществ или взаимодействии с аммиачной селитрой тепло поглощается (например, в реакции



поглощается 880 кал/г NaF) и горение угнетается. При малых содержаниях добавки проявляется первая особенность, при больших — вторая.

Имеются, однако, добавки, к ним относятся прежде всего органические амины, при реакциях которых нет оснований ожидать значительного теплоглобления. Тем не менее их ингибирующее действие может быть более сильным, чем воды или солей аммония. Одно из возможных объяснений [9] заключается в том, что органические амины взаимодействуют с окислами азота, являющимися основным активным окислителем в реакционной зоне, и, уменьшая их концентрацию, снижают скорость реакции. Эта роль оснований подтверждается также тем, что при введении вместо специально очищенной окиси алюминия, почти не влияющей на горение, технического продукта, содержавшего значительное количество щелочи, скорость горения аммонита заметно уменьшалась.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Изучалось влияние некоторых добавок, заведомо инертных и в той или иной мере активных на горение пироксилина, терила, гексогена и амматола в бомбе постоянного давления.

¹ Следует отметить, что на скорость горения тетрила фторид аммония влияет гораздо слабее (при 10% добавки скорость уменьшается всего в 1,5 раза). Быть может, фторид аммония или плавиковая кислота оказываются способными в этом случае также к реакциям с выделением некоторого количества тепла.

Показано, что влияние инертных добавок (вода и углекислый аммоний) на скорость горения гексогена и тетрила при 50 *ати* может быть объяснено в рамках теории Я. Б. Зельдовича в предположении постоянства температуры реакционного слоя конденсированной фазы. В случае пироксилина (20 *ати*) температура поверхности при введении добавок, по-видимому, снижается.

2. В случае смесей гексогена с 10—20% воды обнаружена сильная турбулизация горения, приводящая к значительному увеличению скорости. (При 150 *ати* смесь гексогена с 20% воды горела со скоростью до 1 *м/сек.*) Горение сопровождается сильной пульсацией, выбросом части вещества из трубки и затухает при давлениях до 30—50 *ати* для 10%-ной смеси и при 50—100 *ати* — для 20%-ной. Введение в смесь 3% натрийкарбоксиметилцеллюлозы стабилизирует горение и снижает его скорость.

3. Добавление к аммониту № 6ЖВ углекислого аммония и воды привело к примерно такому же падению скорости (200 *ати*), как в случае гексогена и тетрила. Введение фторида аммония повлияло на скорость сильнее. Можно думать, что и в этом случае механизм влияния добавок в основном тепловой. Оксалат, фосфат, сульфат и хлорид аммония снижали скорость горения амматола слабее, чем карбонат.

4. Помимо теплопоглощающих добавок имеются вещества, для которых можно ожидать химического взаимодействия с ВВ или с продуктами его превращения. Сильное ингибирующее действие на горение амматола оказали меламина и дифениламин, несколько более слабое — циануровая кислота. Можно предположить, что эти вещества связывают двуокись азота, являющуюся, по-видимому, основным окислителем в рассматриваемой системе.

Поступила в редакцию
22/VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Сб. «Теория ВВ». М., Оборонгиз, 1963, стр. 413.
2. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
3. P. Gray, J. C. Lee, D. C. Taylor. 6-th Symposium on Combustion, N. Y., 1957, 255.
4. Н. Мигаотг. Bull. Soc. Chim, 1931, 49, 268.
5. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
6. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2.
7. Э. И. Максимов. Канд. дисс., ФИХФ АН СССР, 1965.
8. К. К. Андреев, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1960, 134, 1142.
9. А. П. Глазкова, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1967, 177, 6, 1341.
10. Б. Н. Кондриков, В. П. Лушкин. Инф. вып. № В-158 Института горного дела им. А. А. Скочинского. М., 1965 стр. 6.
11. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801; Сб. Теория ВВ, М., «Высшая школа», 1967, стр. 321.

УДК 662.215.1

О ГОРЕНИИ БЫСТРОГОРЯЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг
(Москва)

Обширные экспериментальные исследования вторичных ВВ и порохов позволили не только объяснить многие закономерности их горения, но и сформулировать основы теории стационарного процесса. В то же