

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. БЕЛЯЕВ и А. Е. БЕЛЯЕВА

**ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ИНИЦИИРУЮЩИХ
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ДАВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 12 XI 1946)

Известно, что в случае бездымных порохов линейная скорость горения зависит от давления по закону $u = A + bp^{\nu}$ (1), причем значение ν обычно близко к единице (1,2). Андреевым показано, что в случае вторичных взрывчатых веществ $u \cong bp$ (3). Тот факт, что скорость горения вторичных взрывчатых веществ меняется с давлением по закону, близкому к линейному, с несомненностью указывает на важнейшую роль газовой фазы и на то, что основная реакция, определяющая скорость горения, идет в газовой фазе.

Отметим, что у подавляющего большинства вторичных взрывчатых веществ газовая фаза создается за счет испарения (4). Нами были проведены опыты по изучению зависимости скорости горения инициирующих взрывчатых веществ от давления. Эти опыты представляли интерес потому, что инициирующие взрывчатые вещества являются нелетучими; это обстоятельство давало основание предполагать, что у этих веществ основная реакция идет в конденсированной фазе (4,5).

Объектами изучения в нашей работе служили гремучая ртуть, тринитротриазидобензол и перекись трициклоацетона. Все эти вещества при атмосферном давлении могут устойчиво гореть. Исследованные вещества запрессовывались под давлением 200 атм. в виде цилиндров, имевших диаметр 3 мм (гремучая ртуть) или 4 мм и высоту 5—7 мм.

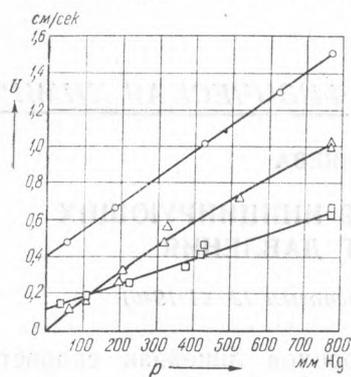
Чтобы исключить проскок пламени по боковой поверхности цилиндров, последняя покрывалась коллодием. Поверх перекиси трициклоацетона запрессовывалось небольшое количество гремучей ртути. Поджигание осуществлялось проволокой, накаливаемой электрическим током. Регистрация скорости производилась путем фотографирования на движущуюся пленку. Применялся теневой метод, непосредственно показывающий исчезновение в процессе горения конденсированной фазы (6).

При проведении опытов цилиндрики взрывчатых веществ помещались под колокол, который эвакуировался до нужного давления. Размеры колокола были достаточно велики (объем ~ 7), навески же малыми, вследствие чего давление под колоколом менялось незначительно. В случае гремучей ртути необходимо ввести поправку на динамическое повышение давления над горячей поверхностью. Величина этого повышения давления была нами установлена экспериментально.

В таблице и на графике (см. рис.) приводятся полученные нами результаты.

В случае тринитротриазидобензола и перекиси трициклоацетона на график нанесены непосредственно значения, приведенные в таблице. В случае гремучей ртути нанесены средние значения и введена поправка на динамическое повышение давления. Данные для гремучей ртути сняты наиболее тщательно и наиболее надежны.

Наши опыты дают основание к выводу, что у способных к устойчивому горению инициирующих взрывчатых веществ зависимость скорости горения от давления имеет тот же вид $u = A + bp$, который установлен Андреевым для вторичных взрывчатых веществ. У перекиси трициклоацетона ход несколько отклоняется от прямолинейного. Отклонение это, однако, невелико и, возможно, связано с ошибкой опыта.



Зависимость скорости горения инициирующих взрывчатых веществ от давления: □ — тринитротриазидобензол, △ — трициклоацетон, ○ — гремучая ртуть

Формальное отличие инициирующих взрывчатых веществ от вторичных состоит в том, что у первых значительно больше величина b и в некоторых случаях весьма значительной также является величина A . Одним из возможных объяснений причины появления не зависящей от давления слагающей скорости (A) может быть следующее: можно предположить, что при горении реакция проникает в микропоры и идет там под несколько повышенным давлением. Если предположить, что это повышение давления в микропорах у гремучей ртути равно ~ 300 мм

рт. ст., то при горении реакция проникает в микропоры и идет там под несколько повышенным давлением. Если предположить, что это повышение давления в микропорах у гремучей ртути равно ~ 300 мм

Зависимость скорости горения от давления

Для гремучей ртути. Диаметр цилиндрика 3 мм, плотность 3,80		Для гремучей ртути. Диаметр цилиндрика 3 мм, плотность 3,80		Для тринитротриазидобензола. Диаметр цилиндрика 4 мм, плотность 1,70		Для перекиси трициклоацетона. Диаметр цилиндрика 4 мм, плотность 1,22	
давление под колоколом, мм рт. ст.	скорость горения, см/сек.	давление под колоколом, мм рт. ст.	скорость горения, см/сек.	давление под колоколом, мм рт. ст.	скорость горения, см/сек.	давление под колоколом, мм рт. ст.	скорость горения, см/сек.
760	1,56	605	1,34	760	0,64	760	1,00
760	1,50	405	1,04	760	0,62	760	1,01
760	1,54	405	0,99	425	0,47	520	0,73
760	1,50	175	0,68	420	0,41	325	0,57
605	1,48	175	0,66	375	0,35	320	0,48
605	1,26	10	0,43	225	0,26	210	0,33
605	1,19	10	0,47	115	0,16	200	0,27
605	1,24	10	0,48	110	0,18	115	0,16
				40	0,15	65	0,11

рт. ст., а у тринитротриазидобензола ~ 150 мм рт. ст., то все наши результаты могут быть описаны формулой $u = b(p_c + p)$. Таким образом, это предположение дает возможность закон $u = A + bp$ свести к закону $u = bp'$. Интересно отметить, что у плавящейся при горении перекиси трициклоацетона $A = 0$.

Полученная нами зависимость скорости горения от давления для инициирующих взрывчатых веществ в работах по теории горения обычно не предусматривалась. Мюраур полагает (7,8), что в иници-

ирующих взрывчатых веществах реакция передается непосредственно от молекулы к молекуле ценным путем. Очевидно, что эта теория находится в решительном противоречии с полученными нами результатами: малые изменения давления не должны изменять условий распространения цепей в конденсированной фазе. Андреев⁽⁹⁾, на основании своих опытов по горению смеси гремучей ртути с тальком (1:1), пришел к заключению, что зависимость скорости горения гремучей ртути от давления должна быть близкой к линейной. Однако он же в другой работе⁽¹⁰⁾, развивая высказанное ранее нами предположение^(4,5) о причинах различия характера горения инициирующих и вторичных взрывчатых веществ, фактически постулирует независимость скорости горения инициирующих взрывчатых веществ от давления.

Мы не можем в настоящее время дать полное однозначное объяснение полученным результатам. Близкая к линейной зависимость скорости горения от давления, однако, с несомненностью указывает, что при горении инициирующих взрывчатых веществ реакция не ограничивается конденсированной фазой. Первичное разложение происходит в конденсированной фазе, но реакция в газовой фазе играет важнейшую роль.

При изменениях давления условия протекания реакции в газовой фазе должны изменяться, прежде всего, из-за изменения плотности.

Напротив, условия протекания реакции в конденсированной фазе не должны изменяться при малых изменениях давления. Очень трудно поэтому представить, чтобы горение, скорость которого зависит от давления, да еще по закону, близкому к линейному, было связано только с реакцией в конденсированной фазе. Можно предположить, что первичное разложение в конденсированной фазе дает газопромежуточные продукты, реакция которых (в газовой фазе) и определяет скорость процесса в целом и в том числе скорость первичного разложения в конденсированной фазе. Если скорость реакции в газовой фазе зависит от числа столкновений, то скорость горения должна линейно возрастать с давлением⁽¹¹⁾.

Для объяснения большой скорости горения инициирующих взрывчатых веществ (заметим, кстати, что, по имеющимся в нашем распоряжении данным, основная реакция у гремучей ртути идет при сравнительно низкой температуре) можно предположить, что при первичном разложении в конденсированной фазе получают малоустойчивые промежуточные продукты, — возможно, радикалы, реакция которых протекает с весьма большой скоростью.

Полученную нами зависимость скорости горения от давления можно объяснить также при предположении, что основная реакция идет на границе раздела конденсированной и газовой фаз и скорость ее зависит от числа ударов молекул газовой фазы о поверхность конденсированной фазы.

При этом, однако, нужно подчеркнуть, что не может иметь место прямое взаимодействие между конечными газовыми продуктами, находящимися при высокой температуре (область пламени), и конденсированной фазой, как это, например, предполагает Мюраур для вторичных взрывчатых веществ^(7,8). В действительности непосредственно воздействовать на конденсированную форму могут лишь промежуточные продукты, находящиеся при сравнительно низкой температуре. Мы не можем в настоящее время указать, какая из двух изложенных выше гипотез является более достоверной.

Оба изложенных выше варианта схемы горения инициирующих взрывчатых веществ близки к тем схемам, которые предла-

гали для пироксилина и бездымного пороха Зельдович (12) и Левкович и Арш.

Значительную разницу в скорости и характере горения инициирующих взрывчатых веществ и бездымных порохов естественно объяснить тем, что у последних при первичном разложении в конденсированной фазе получают относительно стойкие продукты, дальнейшая реакция которых идет с малой скоростью.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
12 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Серебряков, Гретен, Оппков, Внутренняя баллистика. ² К. К. Андреев и А. П. Бакеев, ДАН, 48, 595 (1945). ³ К. К. Андреев, Сб. статей по теории ВВ, 1940, стр. 39. ⁴ А. Ф. Беляев, ЖФХ, 12, 93 (1938). ⁵ А. Ф. Беляев, и А. Е. Беляева, ДАН, 33, 41 (1941). ⁶ А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, ДАН, 52, 507 (1946). ⁷ Н. Мигаот, Mem. Art. Fr., 1938, 595, 3f. ⁸ Н. Мигаот, Chimie et Ind., 258 (1942). ⁹ К. К. Андреев, ДАН, 51, 29 (1946). ¹⁰ К. К. Андреев, ДАН, 44, 18 (1944). ¹¹ А. Ф. Беляев, ЖФХ, 14, 1009 (1940). ¹² Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 498 (1942).