

О ГОРЕНИИ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ НАЧАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

А. А. Зенин, О. И. Нефедова

(Москва)

Изучение температурного распределения при стационарном режиме горения баллиститного пороха при различных давлениях, но фиксированной начальной температуре пороха T_0 (20°C) позволило получить ряд сведений о процессах, идущих при горении. Были найдены значения температур поверхности T_n горящего пороха в зависимости от давления (и скорости горения) [1, 2], значения количества тепла, выделяющегося в различных зонах (в том числе в реакционном слое ж-фазы), и подводимых из газовой фазы в конденсированную — в зависимости от давления [1—3]; определены размеры характерных зон горения [1—3], оценены суммарные энергии активации и порядки реакций в различных зонах [1]. Поскольку скорости химических реакций зависят как от температурного распределения, так и от давления, представляло интерес получить указанные характеристики при фиксированных давлениях. Изменение температурного распределения в этом случае можно получить варьированием начальной температуры пороха. Эти измерения представляют особый интерес в связи с резким изменением температурного коэффициента скорости горения с ростом T_0 , полученным в работах [4—6].

В настоящей работе с помощью П-образных термопар из сплавов вольфрама с рением толщиной 3,5 и 7 мк и термопар медь — константан толщиной 5 мк изучено распределение температур при горении пороха Н при давлениях 1 и 20 атм; в первом случае начальная температура пороха изменялась от -196 до 130°C , во втором — от -140 до 140°C . Изучение температурного распределения при горении пороха в столь широком интервале температур проводится впервые.

Методика измерений, выбор толщины и величины плеча термопар, учет потерь тепла термопарой посредством излучения и методика обработки данных были такими же, как в работах [1, 7], методика охлаждения и нагрева образца диаметром 6 мм при $p=20$ атм была такой же, как в работе [5]. При атмосферном давлении теплоизолированная шашка диаметром 25 мм сжигалась в слабой струе азота, которая обтекала шашку снизу вверх для изоляции зоны горения от кислорода воздуха.

Давление 20 атм. Типичные распределения температуры по области горения при $T_0=120$ — 140°C приведены на рис. 1 (кривая T). Здесь же нанесены скорости объемного тепловыделения $\Phi=\Phi(x)$, рассчитанные методом конечных разностей по кривым температуры [1]. Общий характер профиля температуры в изученном интервале T_0 не претерпевает принципиальных изменений. Температуры поверхности T_n , полученные по излому на температурном профиле [1], приведены на рис. 2.

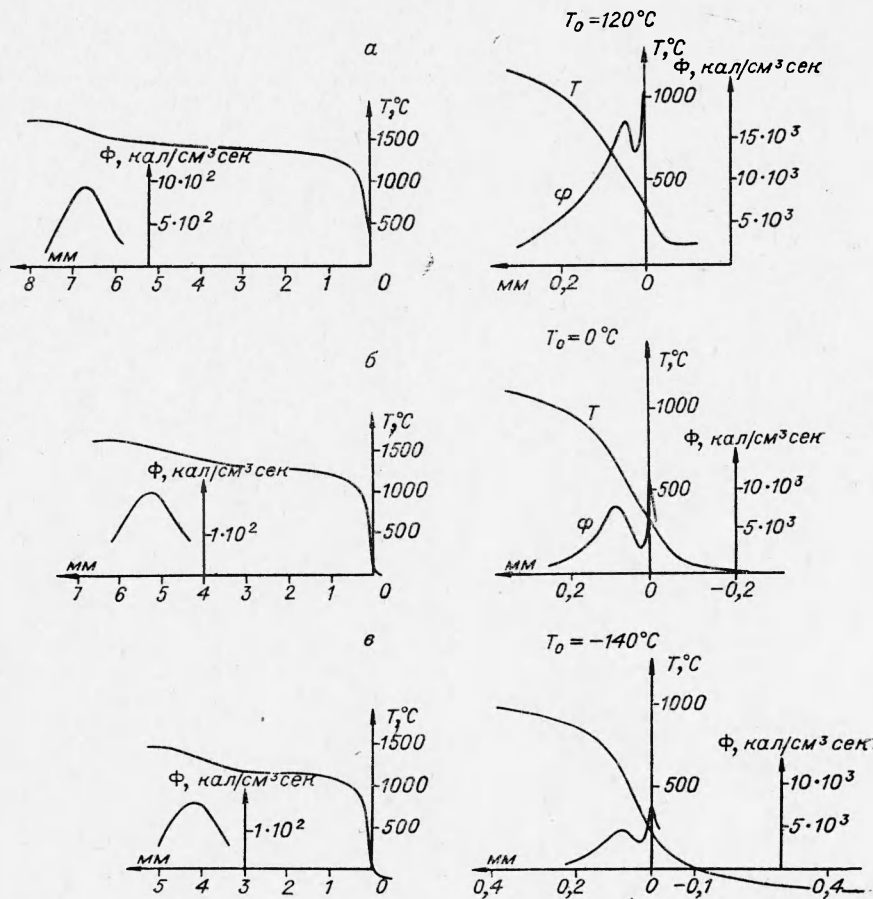


Рис. 1. Типичные профили температуры, порох Н, давление 20 атм, Φ — кривые интенсивности тепловыделения.

а — $T_0 = 120^\circ \text{C}$; б — $T_0 = 0^\circ \text{C}$; в — $T_0 = 140^\circ \text{C}$.

Разброс T_n здесь значительно больше, чем в опытах с фиксированной T_0 , однако можно утверждать, что в среднем T_n растет с ростом T_0 . Характер зависимости при таком разбросе установить, очевидно, невозможно без привлечения дополнительных данных. По экспериментальным точкам можно провести прямую в координатах T_n , T_0 , причем оказывается, что $\frac{dT_n}{dT_0} \approx 0,4$. Отметим, что величина $\frac{dT_n}{dT_0} = 0,4$

была получена для пироксилинового пороха при давлении 10^{-2} мм рт. ст. в работе [6]. Но, если $\frac{dT_p}{dT_0}$

постоянно, тогда эффективная энергия активации реакций в реакционном слое к-фазы (E_k) — переменна. Если предположить постоянство E_k в исследуемом диапазоне T_0 и провести по экспериментальным точкам прямую в координатах $\ln u = f\left(\frac{1}{T_n - K}\right)$,

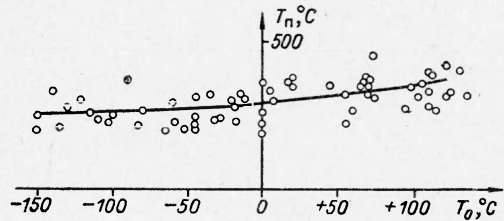


Рис. 2. Зависимость температуры поверхности от начальной температуры, $p = 20$ атм.

то результат можно представить в виде уравнения

$$u = 10^3 \cdot e^{-\frac{13000}{2RT_n}} \quad (1)$$

Такой вид уравнения, связывающего T_n и u , выбран исключительно из соображений простоты. Строго говоря, предэкспоненциальный коэффициент зависит от T_0 , Q_k , q и др.

В общем случае, для нулевого порядка реакции в реакционном слое к-фазы следует пользоваться выражением (см. [8])

$$u^2 = \frac{k \rho_1 \frac{RT_n^2}{E_k}}{2c_1(T_n - T_0) - Q_k} \cdot e^{-\frac{E_k}{RT_n}},$$

а для первого порядка — выражением (см. [9])

$$u^2 = \frac{B}{\rho_1^2} \cdot \frac{RT_n^2}{E_k} \cdot \frac{Q_k + 2c_1 \frac{RT_n^2}{E_k}}{c_1^2(T_n - T_0)^2 - q^2} \cdot e^{-\frac{E_k}{RT_n}},$$

где ρ_1 — плотность; c_1 — теплоемкость к-фазы, k , B — постоянные коэффициенты.

Обе формулы дают близкие результаты: $E_k = 10 - 11$ ккал/моль, что практически совпадает (учитывая большой разброс значений T_n) со значением $E_k = 13$ ккал/моль, полученным по формуле

$$u = A \cdot e^{-\frac{E_k}{2RT_n}}.$$

В случае $E_k = \text{const} \frac{dT_n}{dT_0}$ переменна и изменяется в рассматриваемом интервале T_0 от $\sim 0,1$ до $\sim 1,5$. Есть основания считать $\frac{dT_n}{dT_0}$ переменным с изменением T_0 , поэтому в качестве рабочей гипотезы будем считать $E_k = \text{const}$. В соответствии с этой точкой зрения и проведена кривая на рис. 2 и даны средние значения T_n в табл. 1, в которой представлены основные результаты работы (приведены средние значения измеренных величин, в последнем столбце указаны максимальные среднеквадратичные ошибки σ_{max} ; обозначения даны в тексте).

Из работы [1] известна зависимость $u = f(T_n)$ при изменяющемся от опыта к опыту давлении и $T_0 = \text{const}$. Считая, что с давлением E_k не изменяется, нетрудно получить эффективный порядок реакций в к-фазе ν_k (по формуле $u = A p^{\frac{\nu_k}{2}} e^{-\frac{13000}{2RT_n}}$). Он оказывается равным $\sim 0,5$, что говорит о существенной роли тепловыделения в газофазных реакциях в реакционном слое к-фазы (если справедливы сделанные допущения).

Размеры зон прогрева и химических реакций в к-фазе, также как и в опытах с $T_0 = \text{const}$ [1], примерно в 1,5 раза превышают михельсоновскую ширину.

Расстояние L от поверхности до зоны пламени (до T_r) увеличивается с ростом T_0 от ~ 5 мм при $T_0 = -130^\circ\text{C}$ до ~ 9 мм при

Таблица 1

Определяемые величины	Единицы измерения	$T_0, ^\circ\text{C}$						σ_{max}	
		-150	-100	-50	0	+50	+100		+140
u	см/сек	0,18	0,19	0,215	0,26	0,35	0,49	0,76	$\pm 0,01$
$T_{\text{п}}$	$^\circ\text{C}$	250	260	270	300	340	360	380	± 20
L	мм	4,5	5,5	6,3	7,0	8,0	8,8	9,5	$\pm 0,6$
T_2	$^\circ\text{C}$	850	1080	1070	1050	1030	1010	990	
T_1	"	700	920	900	860	830	800	770	
φ_n	$10^{-4} ^\circ\text{C}/\text{см}$	7,0	6,4	6,0	5,6	5,2	4,8	4,4	
$T_{\text{Г}}$	$^\circ\text{C}$	1500	1550	1600	1650	1690	1740	1780	± 50
$T_{\text{Г}}$	"	1160	1200	1260	1320	1360	1400	1440	
$Q_{\text{к}}$	кал/г	120	110	100	90	80	75	70	± 10
$Q_{\text{д}}$	"	310	320	330	335	345	355	360	± 20
q	"	30	27	25	20	16	10	5	± 3
δ	%	23	23	22	21	19	13	7	
β	$10^3 \frac{1}{^\circ\text{C}}$	0,5	2,0	3,5	5,0	7,0	9	~ 15	

$T_0 = +120^\circ\text{C}$ (рис. 3, табл. 1). Подобное увеличение было отмечено для ВВ методом фотографирования К. К. Андреевым и М. С. Плюсовым [10].

Зависимость L от T_0 является новым доводом в пользу того, что зона горячего пламени не может определять скорость горения пороха, а сам процесс распространения этой зоны является не собственно горением, а догоранием, скорость которого определяется предыдущими стадиями горения, что отмечалось в работах [11, 12] из других соображений.

Зависимость расстояния между плоскостью максимума тепловыделения в пламени и поверхностью от T_0 аналогична $L = f(T_0)$ — соответствующая прямая лежит лишь на 0,5 мм ниже. Расстояние до заранее выбранной температуры в зоне пламени (например, до $T = 1400^\circ\text{C}$) также повышается с ростом T_0 .

То же явление, т. е. увеличение в среднем расстояния от поверхности до заранее выбранной температуры с ростом T_0 на профилях температур или, другими словами, уменьшение температуры, взятой на фиксированном расстоянии от поверхности, наблюдается и для дымовой газовой зоны в большей части исследованного интервала T_0 . В табл. 1 это явление иллюстрируется значениями температур, достигаемых на расстояниях 0,2 мм (T_2) и 0,1 мм (T_1) от поверхности — уменьшение

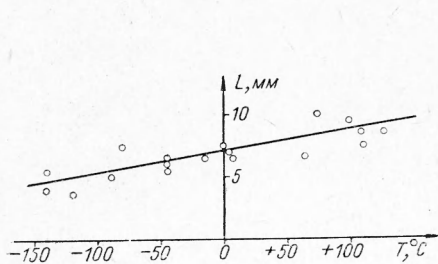


Рис. 3. Расстояние от поверхности до пламени, как функция начальной температуры, $p=20$ атм.

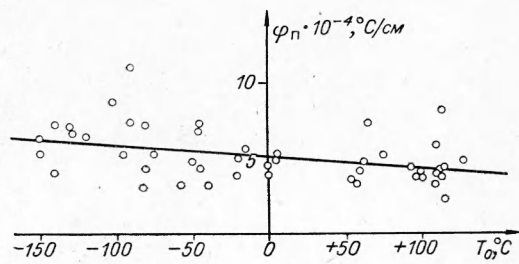


Рис. 4. Градиент температуры у поверхности со стороны газовой фазы, как функция начальной температуры, $p=20$ атм.

температур наблюдается в интервале $T_0 = -80^\circ\text{C} \div +140^\circ\text{C}$. Отмеченная закономерность означает, очевидно, что распределение температуры в дымогазовой зоне становится более пологим с увеличением скорости горения (исключение составляет верхняя часть дымогазовой зоны при $T_0 < -80^\circ\text{C}$).

Уменьшение крутизны профиля температуры с увеличением T_0 и скорости горения наблюдается вплоть до поверхности. Этот факт иллюстрируется рис. 4 (см. также табл. 1). Результаты опыта могут быть описаны уравнением (полученным методом наименьших квадратов)

$$\varphi_n = (5,07 - 0,0073 T_0 \text{ } ^\circ\text{C}) \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{см}.$$

Отрицательный наклон кривой определяется со среднеквадратичной ошибкой 35%.

Температура пламени T_r растет аддитивно T_0 , средняя температура темной зоны T_T несколько слабее (см. табл. 1). Следует отметить, что на некоторых осциллограммах в различных местах темной зоны наблюдаются всплески («горбы») температуры в $100\text{--}200^\circ$, однако это явление встречается сравнительно редко.

Количество тепла, выделяющееся в каждой из зон горящего пороха, вследствие суммарно-экзотермических химических реакций находилось по разнице в потоках тепла на входе и выходе из зоны [1] (зона реакций в к-фазе от дымогазовой отделяется, очевидно, поверхностью пороха; за границу раздела дымогазовой зоны и зоны пламени бралось начало темной зоны) (рис. 5).

Среднее значение Q_k падает с ростом T_0 по зависимости

$$Q_k = -a T_0 + b, \tag{2}$$

где $a = 0,2 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$; $b = 95 \text{ кал/г}$.

Среднее значение Q_d растет с ростом T_0 , а сумма Q_k и Q_d практически не зависит от T_0 . Одно из возможных объяснений результатов по тепловыделению заключается в том, что при малых начальных температурах и скоростях горения полупродукты газификации к-фазы имеют большее время пребывания в реакционном слое к-фазы, вследствие чего реакции в них проходят полнее и тепла выделяется больше, чем при больших T_0 и скоростях горения. Если состав продуктов не зависит от T_0 , то сумма $Q_k + Q_d$ должна оставаться постоянной, что и наблюдается. Тепловыделение в пламени, так же как и общее (660 кал/г), не зависит от T_0 и равно $230 \pm 30 \text{ кал/г}$. По найденным распределениям температуры можно найти количество тепла, подводимого теплопроводностью из газовой фазы в к-фазу (см. табл. 1) $q = \frac{\lambda}{\rho u} \varphi_n \text{ кал/г}$. Налицо сильное падение q с ростом T_0 . Доля тепла, подводимого в к-фазу из газовой, по сравнению с теплом,

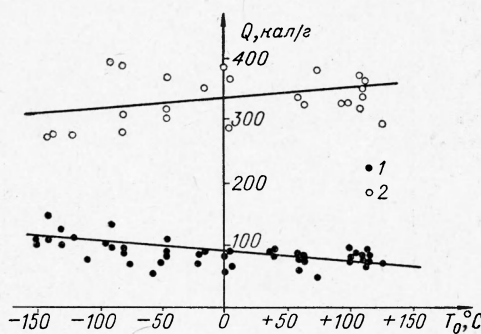


Рис. 5. Зависимость от начальной температуры ($p=20 \text{ атм}$) количества тепла, выделяющегося:

1 — в реакционном слое к-фазы (Q_k); 2 — в дымогазовой зоне (Q_d).

содержащимся в к-фазе, также уменьшается с ростом T_0 (см. табл. 1), что свидетельствует об усилении с ростом T_0 роли тепловыделения в к-фазе в создании скорости горения.

Эффективные энергии активации газовых зон могут быть оценены по формуле

$$E = \Phi_{\max} \frac{RT_{\text{кон}}^2}{\int \Phi dT},$$

где $T_{\text{кон}}$ — конечная температура рассматриваемой зоны и интеграл берется по рассматриваемой зоне. Эффективные порядки реакций могут быть оценены по формуле

$$\nu = E \frac{T_{\text{кон}} - T_m}{RT_m T_{\text{кон}}},$$

где T_m — температура, соответствующая Φ_{\max} взятой зоны. Не обнаруживается существенного систематического изменения E и ν дымогазовой зоны и зоны пламени с изменением T_0 . Полученные значения кинетических коэффициентов примерно совпадают с полученными ранее E и ν в опытах с $T_0 = \text{const}$ [1] и равны $E_d \approx 7 \text{ ккал/моль}$, $E_{\text{пл}} = 40 \text{ ккал/моль}$, $\nu_d \approx 1,6$ (при $T > T_m$).

Важным для понимания процесса горения является вопрос о зависимости температурного коэффициента скорости горения от T_0 . Зависимость скорости горения пороха u от T_0 , измеренная в настоящей работе,

Таблица 2

Определяемые величины	Единицы измерения	$T_0, ^\circ\text{C}$				
		-196	-100	0	+50	+100
u	мм/сек	0,22	0,28	0,60	1,02	1,95
$T_{\text{н}}$	$^\circ\text{C}$	190	200	210	240	290
$T_{\text{г}}$	"	830	860	880	890	9,0
$\varphi_{\text{п}}$	$10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C/см}$	0,6	0,6	0,6	0,8	1,2
$Q_{\text{к}}$	ккал/г	105	85	70	60	55
$Q_{\text{г}}$	"	290	290	290	280	270
α	"	16	13	9	7	5
δ	%	13	12	11	10	8
β	$10^3 \frac{1}{^\circ\text{C}}$	1,0	3,0	9,8	12,5	14,3

несколько отличается от результатов работы [5], что может быть вызвано, во-первых, изменением свойств пороха от партии к партии и, во-вторых, измерение начальной температуры в данной работе проводилось более тщательно. Как и в работах [4, 5], температурный коэффициент скорости горения $\beta = \left(\frac{\partial \ln u}{\partial T_0} \right)_p$ сильно увеличивается от низких температур к высоким (табл. 1, 2), и экспериментальную кривую $\lg u = f(T_0)$, по-видимому, можно аппроксимировать не двумя прямыми отрезками, а плавной кривой, что означает плавное изменение β во всем интервале изменения T_0 . Зависимость β от T_0 в изученном интервале T_0 можно представить в виде следующих формул:

$$\beta = 3,4 \cdot 10^{-5} T_0 + 5,2 \cdot 10^{-3}$$

или

$$\beta = 22,4 \cdot 10^{-10} \cdot T_0^{2,6}.$$

На основе анализа баланса тепла и зависимости u от T_0 сделаем вывод, что скорость горения определяется тепловыделением в двух ста-

дях горения — в реакционном слое конденсированной фазы и в дымогазовой фазе. Точка зрения о ведущей роли сразу двух этих стадий высказывалась ранее в работах [2, 13].

Ранее была предложена гипотеза [11] о переходе ведущей роли от пародымогазовой стадии горения при низких температурах к стадии горения в реакционном слое конденсированной фазы при высоких T_0 . Эта гипотеза базировалась на положениях работы [4] о том, что температурный коэффициент скорости горения резко изменяется в узком диапазоне температур. В настоящей работе показано, что во всем исследованном диапазоне начальных температур существенны обе эти стадии горения. Заметим, что при повышении начальной температуры доля потока тепла из пародымогазовой фазы в конденсированную от полного тепла, необходимого для сгорания конденсированной фазы, уменьшается с 23% при $T_0 = -150^\circ\text{C}$ до 7% при $T_0 = +140^\circ\text{C}$, что указывает на действительное возрастание роли реакций в конденсированной фазе с ростом T_0 [5, 11].

Атмосферное давление. Общий характер профилей температуры существенно изменяется при изменении T_0 (рис. 6). В интервале $T_0 = 130 \div 60^\circ\text{C}$ температурные распределения имеют обычный гладкий вид, лишь зоны горения сильно растянуты. При $T_0 < 50^\circ\text{C}$ на профилях температуры появляются пульсации амплитудой $100\text{--}300^\circ$, растущей, в среднем, с уменьшением T_0 , и частотой ~ 2 гц. В некоторых опытах на эти пульсации накладываются колебания частотой $10\text{--}20$ гц и амплитудой $20\text{--}30^\circ$. Горение при $T_0 < 50^\circ\text{C}$ происходит неравномерно, с остановками, о чем свидетельствуют плато, появляющиеся на распределениях температуры в к-фазе. Причины пульсаций пока не выяснены. Укажем на некоторые из возможных причин.

В процессе горения при $p = 1$ атм и низких T_0 в газовой фазе образуется густая трехмерная сетка из углеродистых нитей, исходящих из поверхности. В микроскоп видно, как от поверхности отслаиваются и постепенно чернеют желтые волокна нитроцеллюлозы. Возможно, движущиеся от поверхности обугливающиеся волокна с более высокой температурой и вызывают местные колебания температуры.

Чрезвычайно малые скорости горения при низких начальных температурах (до $0,25$ мм/сек) означают существование толстого (~ 200 мк) прогретого до $\sim 200^\circ\text{C}$ слоя под поверхностью, который может периодически взрываться по тепловому механизму [14]. Следствием таких взрывов могут быть визуально отмечаемые струи, которые возникают и перемещаются по поверхности горящего пороха. Периодически повторяющиеся взрывы могут быть причиной колебания температуры в газовой фазе.

Заметим, что пульсации температуры в газовой фазе при низких скоростях горения уже наблюдались ранее при исследовании горения

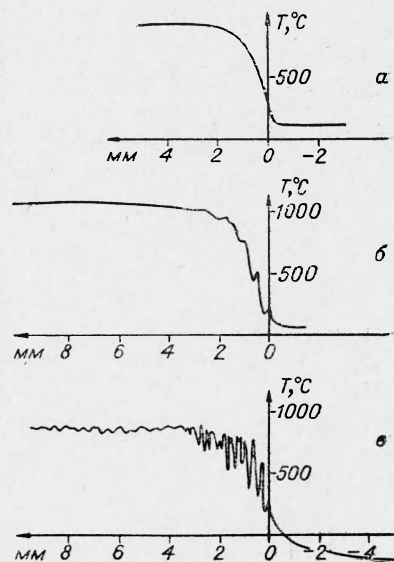


Рис. 6. Типичные профили температуры, порох Н, давление 1 атм.

а — $T_0 = 120^\circ\text{C}$; б — $T_0 = 50^\circ\text{C}$;
в — $T_0 = -196^\circ\text{C}$.

перхлората аммония ($p > 150$ атм, $T_0 = 20^\circ\text{C}$ [15]), также горящего с выделением тепла в к-фазе.

Протяженность зоны переменной температуры в газовой фазе (дымогазовая зона) при $p = 1$ атм составляет в среднем 4 мм. Такая широкая зона может оказаться неустойчивой (из-за больших чисел Рейнольдса), что также приведет к пульсации температуры.

Температура поверхности в области гладких профилей определялась как и при $p = 20$ атм, в области пульсирующих профилей — по

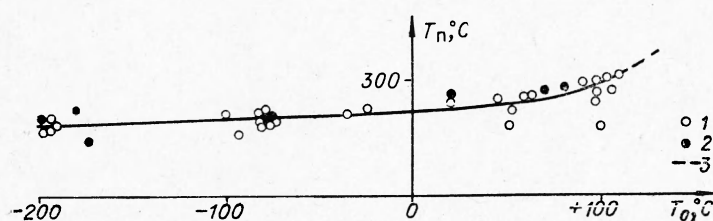


Рис. 7. Зависимость температуры поверхности от начальной температуры, $p = 1$ атм.

1 — точки, полученные по излому на профиле; 2 — точки, полученные термопарами с грузом; 3 — средние значения T_n , взятые из [16].

началу пульсаций. Проводились также измерения T_n с помощью термопар с грузиками [2] (рис. 7, табл. 2). Разброс значений такой же, как и при $p = 20$ атм. Несколько более стабильные значения дают измерения термопарами с грузиками. Как и при давлении 20 атм T_n в среднем растет с ростом T_0 . Вопрос об определении E_k осложняется не только разбросом значений T_n , но и слишком узким интервалом температур T_0 неппульсирующего горения. С учетом значений T_n работы [16] E_k можно оценить примерно в 10—15 ккал/моль, что не противоречит значению E_k при $p = 20$ атм.

Дальнейшая обработка экспериментальных данных возможна, строго говоря, только для режимов с $T_0 > 50^\circ\text{C}$, однако представляет интерес найти средние значения φ_n , Q_k , Q_d и q также и при $T_0 < 50^\circ\text{C}$, осреднив предварительно профили температуры (см. табл. 2).

Хотя градиент температуры φ_n , в целом растет с ростом T_0 (в отличие от табл. 1), величины Q_k , q , δ имеют тот же характер зависимости от T_0 , что и при $p = 20$ атм (падение с ростом T_0). Конечная температура газовой фазы T_g растет с ростом T_0 , однако недостаточно быстро, с чем и связано некоторое уменьшение тепловыделения в газовой фазе Q_g . Общее тепловыделение при горении уменьшается с ростом T_0 , что связано, по-видимому, с недогоранием, вызванным растянутостью газовой фазы, особенно заметным при больших скоростях горения. Зависимость u от T_0 при атмосферном давлении близка к данным работы [4], а зависимость $\beta = \beta(T_0)$ имеет s-образный характер, пределом которой является одноступенчатая функция [4].

ВЫВОДЫ

1. При стационарном режиме горения пороха Н получены профили температуры в зоне горения и температуры поверхности при давлении 1 и 20 атм в широком диапазоне начальных температур T_0 от -196 до $+140^\circ\text{C}$.

2. При $p = 20$ атм в исследованном диапазоне T_0 профиль температуры не изменяет своего вида. Пламя удаляется от поверхности, а профиль температуры становится более пологим с ростом T_0 .

3. При $p = 1$ атм вид профиля неодинаков: при $T_0 > 50^\circ\text{C}$ он гладкий, при $T_0 < 50^\circ\text{C}$ на профиль накладываются пульсации амплитудой до 300°C и частотой 1—2 гц, а горение протекает с задержками. Обсуждаются возможные причины пульсаций.

4. При давлении в 1 и 20 атм тепловыделение в к-фазе и теплоподвод из газовой фазы в к-фазу монотонно падают с ростом T_0 , причем доля тепловыделения в к-фазе увеличивается. Температурный коэффициент скорости горения плавно растет с ростом T_0 . Эффективный порядок реакций в к-фазе, оцененный в некоторых предположениях, близок к 0,5.

Поступила в редакцию
3/VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зенин. Канд. дисс., ИХФ АН СССР. М., 1962.
2. П. Ф. Похил. Докт. дисс., ИХФ АН СССР. М., 1954.
3. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашениа. Докл. АН СССР, 1960, 135, 4.
4. А. И. Коротков, О. И. Лейпунский. Сб. «Физика взрыва», 1953, № 2.
5. П. Ф. Похил, О. И. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, 145, 4.
6. А. Д. Марголин, О. И. Нефедова, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1964, 3, 149.
7. А. А. Зенин. ПМТФ, 1963, 5, 126.
8. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 3, 635.
9. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3, 43.
10. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., изд-во «Высшая школа», 1966.
11. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, 141, 5, 1131.
12. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 3, 560.
13. А. Д. Марголин. ЖФХ, 1964, 38, 6, 1599.
14. I. D. Huntington. Far. Soc., 1954, 50, 942—52.
15. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. ПМТФ, 1964, 3, 154.
16. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 1.