

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов
(Москва)

Механизм горения гомогенных нелетучих конденсированных веществ (ГНКВ) неоднократно обсуждался в литературе. В результате экспериментальных исследований А. Ф. Беляева [1], П. Ф. Похила [2] и др. установлено два факта фундаментального значения.

1. Процесс горения начинается с термического разложения исходного вещества в конденсированной фазе, протекает с выделением значительного количества тепла и сопровождается диспергированием, приводящим к образованию аэрозольной смеси (газообразные продукты реакции + частицы исходного вещества).

2. Образовавшиеся в результате термического разложения исходного вещества газообразные продукты способны к дальнейшему экзотермическому превращению. В результате выделения тепла в конденсированной фазе, аэрозольной смеси и газообразных продуктах образуется многозонная структура фронта горения ГНКВ.

При теоретическом анализе многозонного процесса горения в определенной области параметров обычно рассматривают одну, ведущую, стадию. Наиболее строго и полно разобран случай, когда ведущей стадией горения являются газофазные реакции промежуточных продуктов распада исходного вещества; при этом исследованы как закономерности распространения горения [3], так и условия, при которых газофазные реакции являются ведущими [4]. Закономерности горения ГНКВ в условиях, когда определяющей стадией является распад исходного конденсированного вещества, в силу сложности протекающих процессов не получили удовлетворительного описания. Основной недостаток многих исследований связан с упрощенными представлениями о структуре зоны термического разложения исходного вещества, не учитывающими объемный характер образования газообразных продуктов.

В настоящей работе на основе предложенной физической модели явления развита количественная теория горения жидких или плавящихся ГНКВ, а также дана экспериментальная проверка теории на примере горения поливинилнитрата. Некоторые предварительные результаты этой работы изложены в заметке [5].

ТЕОРИЯ

Физическая модель явления и исходные предпосылки. Рассматривается определенный класс ГНКВ, реагирующих при горении в жидкой фазе. Сюда относятся как жидкие, так и плавящиеся во фронте горения вещества. Анализируемая в работе физическая модель явления формулируется следующим образом.

Реакция, определяющая скорость горения, протекает в жидкой фазе. В результате реакции образуются газообразные и конденсированные продукты. Газ выделяется в виде пузырьков, число и размеры которых по мере протекания реакции растут, приводя к образованию пены, которая при дальнейшем разложении вещества разрушается и переходит в аэрозоль (туман).

Полагаем, что реакция между газообразными (и другими) продуктами распада либо отсутствует и процесс завершается в аэрозоле, либо не влияет на скорость горения. В последнем случае газообразные реакции протекают или в режиме самовоспламенения, образуя удаленную зону пламени [4], или реакции в продуктах очень быстрые, так что эффективная скорость реакции определяется первоначальной стадией разложения. Если реакции в газовой фазе являются ведущими, закономерности горения описываются моделью Беляева — Зельдовича [3].

Полагаем, что в зоне реакции исходное жидкое вещество и продукты реакции (газообразные и конденсированные) движутся (расширяются) с одинаковой скоростью как в пене (отсутствие барботажа из-за большой скорости процесса), так и в аэрозоле (отсутствие отставания частиц вследствие их малости). Твердые продукты реакции, если они имеются, неподвижного остова не образуют. Считаем, что давление в пузырьках пены и в аэрозоле близко к внешнему, а работа, затрачиваемая на разрушение пены, мала, поэтому параметры, характеризующие систему, при переходе границы пена — аэрозоль не терпят разрыва. Тогда для пены и аэрозоля можно записать единые выражения физических и кинетических характеристик, усредненные по сечению, параллельному фронту горения.

1. Уравнение состояния

$$\bar{\rho}/\rho_k = \frac{1}{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)}, \quad (1)$$

где $\bar{\rho}$ — плотность среды при данной глубине превращения η ; T — температура; ρ_k — плотность конденсированного вещества; z — доля газообразного продукта разложения; μ — средний молекулярный вес газообразных продуктов; p — давление; R — газовая постоянная.

Эффекты, связанные с растворением газообразных продуктов в исходном веществе, в первом приближении не рассматриваем.

2. Теплоемкость

$$\bar{C} = C_k(1 - \eta z) + C_r \eta z, \quad (2)$$

где C_k и C_r — теплоемкости соответственно конденсированного вещества и газа при постоянном давлении.

3. Теплопроводность

$$\bar{\lambda} = \lambda_k \frac{V_k}{V_k + V_r} + \lambda_r \frac{V_r}{V_k + V_r} = \lambda_k \frac{1 + \eta z \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)}{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)}. \quad (3)$$

где λ_k и λ_r — коэффициенты теплопроводности соответственно конденсированного вещества и газа; V_k и V_r — соответственно их объемы. Как следует из теории теплообмена в дисперсных средах [6], такое представление соответствует действительности с удовлетворительной точностью (максимальное завышение 10—15%).

4. Кинетическое уравнение (ограничиваемся рассмотрением реакции 1-го порядка)

$$\frac{d\eta}{dt} = K_0 (1 - \eta) \exp(-E/RT), \quad (4)$$

где t — время; K_0 — предэкспоненциальный фактор; E — энергия активации.

Отметим, что использование усредненных значений физических характеристик предполагает размеры «ячеек» дисперсной среды много меньшими ширины фронта горения. В данной задаче, поскольку дисперсное состояние образуется в результате протекания реакции, это приближение выполняется. Предлагаемая модель, являющаяся развитием работ [2, 7], рассматривает конденсированную (пенную) зону и дымогазовую (аэрозоль) как единственную, дисперсную, зону, не предполагая никаких особенностей на границе между пеной и аэрозолем, и не вводит в рассмотрение глубины диспергирования.

В связи с этим следует отметить, что температура на границе пена — аэрозоль (температура поверхности) в данном рассмотрении не является параметром задачи. Поскольку с начальных глубин разложения непрореагировавшее исходное вещество движется с одинаковой скоростью с газообразными продуктами реакции, то эта модель описывает предельный случай максимального расширения (диспергирования).

Приближенное решение задачи. В соответствии с вышеприведенной моделью исходная система уравнений, описывающая горение ГНКВ в координатах, связанных с фронтом, имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_k \frac{d}{dx} \left[\frac{1 + \eta z \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)}{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)} \frac{dT}{dx} \right] + u_m \frac{d}{dx} \{ [C_k (1 - \eta z) + \\ + C_r \eta z] T \} + Q \frac{K_0 \rho_k (1 - \eta)}{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)} \exp(-E/RT) = 0 \\ u_m \frac{d\eta}{dx} + \frac{K_0 \rho_k (1 - \eta)}{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p\mu} - 1 \right)} \exp(-E/RT) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Граничные условия: при $x = \infty$ $T = T_0$, $\eta = 0$; при $x = -\infty$ $\frac{dT}{dx} = 0$, $\eta = 1$,

где x — координата; u_m — массовая скорость горения; Q — тепловой эффект реакции в конденсированной фазе, кал/г; T_0 — начальная температура. В предельном случае $z \rightarrow 0$ расширения не происходит, и система (5) описывает модель безгазового состава [9, 10]. Если во фронте прогрева происходит плавление с теплотой фазового перехода Q_n то это можно учитывать изменением температуры на «холодном» конце

$$T_{0\text{эф}} = T_0 - \frac{Q_n}{C_k}. \quad (6)$$

Температура горения находится из первого интеграла системы (5)

$$T_m = T_0 + \frac{(C_k - C_r) z T_0}{C_k (1 - z) + C_r z} + \frac{Q}{C_k (1 - z) + C_r z}. \quad (7)$$

Подчеркнем, что T_m — это температура в конце дисперсной зоны, а не максимальная температура горения T_r (в случае протекания газофазных реакций в режиме самовоспламенения $T_r > T_m$, например, T_m равно температуре плато при наличии зоны пламени, а Q меньше величины, рассчитанной по продуктам горения). Проинтегрируем один раз первое уравнение системы (5) вблизи «горячей» границы

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{u_m}{\lambda_k} \cdot \frac{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p^\mu} - 1 \right)}{1 + \eta z \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_k \frac{RT}{p^\mu} - 1 \right)} \{ Q(1 - \eta) - T_m [C_r z + C_k(1 - z)] + T [C_r \eta z + C_k(1 - \eta z)] \}. \quad (8)$$

Подставляем (8) во второе уравнение системы (5), исключаем координату

$$u_m^2 = \frac{\lambda_k K_0 \rho_k}{Q} \frac{\int_{T_0}^{T_m} \frac{RT^2}{E} \exp(-E/RT) d(-E/RT)}{\int_0^1 \left\{ 1 - \frac{T_m [C_r z + C_k(1 - z)] - T [C_r \eta z + C_k(1 - \eta z)]}{(1 - \eta) Q} \right\} \times \frac{\left[1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p^\mu} - 1 \right) \right]^2}{1 + \eta z \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_k \frac{RT}{p^\mu} - 1 \right)} d\eta}. \quad (9)$$

Полагая $T = T_m$ во всех членах, кроме экспоненты, а также $C_r \approx C_k$, что равносильно использованию приближений Зельдовича — Франк-Каменецкого [8], получаем

$$u_m^2 = \frac{\lambda_k K_0 \rho_k}{Q} \cdot \frac{RT_m^2}{E} \exp(-E/RT_m) \frac{1}{\frac{a}{b} \left(2 - \frac{a}{b} + \frac{a}{2} \right) + \frac{(b-a)^2}{b^3} \ln(1+b)}, \quad (10)$$

где

$$a = \left(\rho_k \frac{RT_m}{p^\mu} - 1 \right) z, \quad b = \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_k \frac{RT_m}{p^\mu} - 1 \right) z.$$

Для низких давлений формулу (10) можно упростить в силу выполнения следующих неравенств: $\rho_k \frac{RT_m}{p^\mu} \gg 1$, $\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_k \frac{RT_m}{p^\mu} \gg 1$, $\frac{z}{2} \rho_k \times \frac{RT_m}{p^\mu} \gg \left[2 - \frac{\lambda_k}{\lambda_r} \right]$; тогда

$$u_m^2 = \frac{2\lambda_r K_0 \rho_k T_m}{QEz} \exp(-E/RT_m). \quad (11)$$

Из (11) видно, что при низких давлениях массовая скорость горения пропорциональна корню квадратному из давления ($v = \frac{du}{u} / \frac{dp}{p} = 0,5$) и не зависит от плотности исходного вещества.

При высоких давлениях, как видно из формулы (10), показатель ν растет с увеличением давления при $\frac{\lambda_k}{\lambda_r} > 1$ и $z \rightarrow 1$ и падает при $\frac{\lambda_k}{\lambda_r} \ll 1$ и $z \rightarrow 0$. Однако эти тенденции в изменении в реальных условиях выражены слабо; также несильно должна проявляться зависимость u_m от плотности с увеличением давления.

Численные расчеты. Структура фронта горения. Приближенное решение (10) будет тем точнее, чем уже зона реакции по сравнению с зоной изменения температуры. С целью проверки справедливости принятых допущений в условиях сильного изменения объема, а также с целью анализа структуры фронта горения система (5) решалась численно на электронно-счетной машине. При расчетах использовались безразмерные величины. Система уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left[\frac{1 + \eta z \left(\frac{1 - \beta\vartheta}{\Lambda\pi} - 1 \right)}{1 + \eta z \left(\frac{1 - \beta\vartheta}{\pi} - 1 \right)} \frac{d\vartheta}{d\xi} \right] + \frac{d}{d\xi} \left[\left(1 - \eta z \frac{c-1}{c} \right) \vartheta \right] - \\ - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\Lambda\sigma(1-\eta)}{2\pi\beta\Omega^2} \frac{\exp\left(-\frac{\vartheta}{1-\beta\vartheta}\right)}{1 + \eta z \left(\frac{1 - \beta\vartheta}{\pi} - 1 \right)} = 0 \\ \frac{d\eta}{d\xi} + \frac{\Lambda\sigma(1-\eta)}{2\pi\beta\Omega^2} \frac{\exp\left(-\frac{\vartheta}{1+\beta\vartheta}\right)}{1 + \eta z \left(\frac{1 - \beta\vartheta}{\pi} - 1 \right)} = 0 \end{aligned} \right\} (5, a)$$

Граничные условия: при $\xi = \infty$, $\eta = 0$, $\frac{d\vartheta}{d\xi} = 0$ ($\vartheta = \vartheta_0$), при $\xi = -\infty$ $\eta = 1$, $\vartheta = 0$.

Безразмерные переменные и параметры:

$$\vartheta = \frac{E}{RT_m^2} (T_m - T), \quad \vartheta_0 = \frac{E}{RT_m^2} (T_m - T_0), \quad \xi = \frac{u_m c_k}{\lambda_k} x, \quad \Lambda = \frac{\lambda_k}{\lambda_r},$$

$$C = \frac{c_k}{c_r}, \quad \beta = \frac{RT_m}{E}, \quad \pi = \frac{\rho^* \mu}{\rho_k RT_m}, \quad \sigma = \frac{Q}{c_k T_m},$$

$$\Omega^2 = \frac{u_m^2 Q E z}{2\lambda_r \rho^* \mu T_m} \exp(E/RT_m).$$

Безразмерная скорость должна быть функцией шести параметров $\Omega = \Omega(\pi, \sigma, \beta, \Lambda, c, z)$; однако выражение для Ω выбрано так, что при выполнении условий формулы (11) $\Omega = 1$. Диапазон изменения параметров при расчетах:

$$\beta = 0,015 \div 0,10;$$

$$\sigma = 0,33 \div 0,9; \quad \pi = 10^{-7} \div 1; \quad \Lambda = 1 \div 80; \quad c = 1; \quad z = 1.$$

Результаты численных расчетов, часть которых приведена в табл. 1, указывают на достаточно хорошую точность приближенного описания

Таблица I

π	β	σ	Λ	$\Omega_{(10)}$	$\Omega_{\text{исл}}$	Расхождение $\Omega_{\text{числ}}$ и $\Omega_{(10)}$, %
$1,36 \cdot 10^{-3}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	0,748	1	0,99990	1,065	5,5
$1,36 \cdot 10^{-4}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	0,748	1	0,99999	1,075	6,5
$1,36 \cdot 10^{-2}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	0,748	1	0,9930	1,04	4,5
$0,72 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	0,795	1	0,9990	1,13	13
$3,06 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	0,563	1	0,9990	1,01	1
$1,36 \cdot 10^{-1}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	0,748	1	0,936	0,955	2
$2,13 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,39	1	0,9990	1,13	13
$1,36 \cdot 10^{-2}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	0,748	16	1,17	1,30	10,0
$0,805 \cdot 10^{-3}$	$8,72 \cdot 10^{-2}$	0,885	1	0,9992	1,005	0,5

Примечание. $\Omega_{11}=1$.

явления. Для увеличения точности расчетов в приближенную формулу (10) можно внести поправку, полученную в результате обработки расчетных данных

$$\Omega_{\text{числ}} = \Omega_{(10)} [1 + 3 \cdot 10^2 \beta^2 (1 - \sigma)^2]. \quad (12)$$

Точность формулы (12) — $\sim 3\%$.

На рис. 1 приведена структура профиля фронта горения для параметров $z=1$, $\Lambda=1$, $\beta=5,16 \cdot 10^{-2}$, $\sigma=0,75$, $c=1$ при $\pi_2=1,36 \cdot 10^{-2}$, $\pi_1=1,36 \cdot 10^{-1}$ (здесь q — тепловыделение в единице объема).

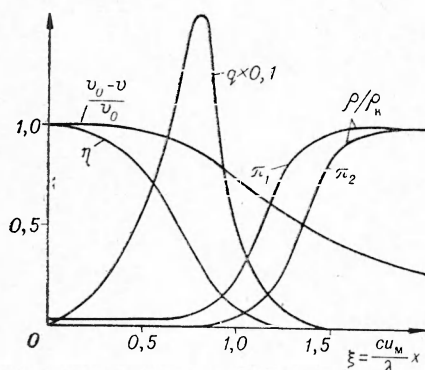


Рис. 1.

Сильное изменение объема в процессе разложения вещества, как и ожидалось, оказало существенное влияние на структуру фронта горения.

Наиболее характерным является следующее.

1. Ширина фронта горения ξ_t (определяется по величине проекции касательной, проведенной в точке перегиба кривой $\vartheta(\xi)$, на ось ξ) равна $\sim 1,5$.

2. Ширина зоны тепловыделения ξ_q (определяется как интервал по ξ , на протяжении которого скорость тепловыделения падает в e раз в обе стороны от максимального значения) составляет примерно половину ξ_t , но достаточно узка по изменению температуры ($\vartheta_q \approx 4$). Максимум тепловыделения соответствует значениям $\eta_m \approx 0,4$ и $\vartheta_m \approx 2$. Узость температурного интервала зоны тепловыделения оправдывает применение допущений, сделанных при приближенном решении задачи.

3. Ширина зоны изменения плотности ξ_p , наличие которой является специфичной для данной модели, составляет примерно треть часть ширины фронта горения (ξ_p определяется аналогично ξ_t). Максимуму скорости тепловыделения соответствуют очень низкие значения плотности вещества — $\bar{\rho}_m \approx 2,5\rho_r$, где $\rho_r = \frac{p \mu}{RT_m}$ — плотность газа.

Все приведенные цифры, относящиеся к структуре фронта горения, справедливы для больших z и $\Lambda \approx 1$. Увеличение π при постоянных

ξ_T , ξ_q и ξ_p смещает последнюю в сторону более высоких температур. Избыток энтальпии во фронте горения составляет

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} C_k (T - T_0) \frac{\rho_k (1 - \eta)}{1 + \eta z \left(\rho_k \frac{RT}{p \mu} - 1 \right)} dx, \quad (13)$$

т. е. зависит от распределения плотности во фронте горения. Это выражение можно представить в виде

$$q = \frac{\lambda_k}{u_m} \rho_k (T_m - T_0) \cdot \varphi(\pi). \quad (14)$$

Функция $\varphi(\pi)$ увеличивается с ростом давления от 0 до 1. (Например, из расчета $\varphi(1,36 \cdot 10^{-3}) = 0,52$, $\varphi(1,36 \cdot 10^{-2}) = 0,70$.) При $\varphi(\pi) = 1$ выражение (14) является интегралом профиля Михельсона.

Таким образом, в результате теоретического анализа получены выражения, которые позволяют не только сформулировать качественные закономерности горения, но и произвести абсолютный расчет скорости горения. В связи с тем, что в литературе отсутствуют полные экспериментальные исследования, которые позволили бы обсудить правильность предложенной теории, были предприняты подробные исследования закономерностей горения ГНКВ на примере поливинилнитрата.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поливинилнитрат как объект исследования. Для проверки теории был выбран поливинилнитрат (ПВН), являющийся высокомолекуляр-

ным нитроэфиром $\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ | \\ \text{O NO}_2 \end{array} \right)_n$. Ожидалось, что ПВН дол-

жен соответствовать сформулированной модели, так как он нелетуч (как высокомолекулярное соединение) и размягчается уже при низких температурах ($\sim 100^\circ\text{C}$), так что в условиях горения должен распадаться в жидкой фазе. В случае, если определяющей стадией распада является отрыв NO_2 -группы, как для низкомолекулярных нитроэфиров, то термическое разложение ПВН должно описываться кинетическим уравнением 1-го порядка. Кроме этого, для ПВН были известны кинетические параметры (E и QK_0), необходимые для абсолютного расчета скорости горения.

Образцы для опытов готовились прессованием порошкообразного ПВН под давлением $p = 8000 \text{ кг/см}^2$ до плотности $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$. Диаметр образцов составлял 8 мм, длина — 20 мм. Для получения образца требуемой высоты таблетки склеивались ацетоном. Опыты производились в инертной атмосфере. Скорость горения определялась по фоторегистрациям собственного свечения горящего образца или же света, проходящего от постороннего источника (напросвет). Каждое приведенное значение скорости является средним из 3—5 опытов.

Качественные исследования механизма горения поливинилнитрата. Прежде всего были проделаны опыты с целью выяснения физической картины горения ПВН.

Горящие при атмосферном давлении образцы ПВН для быстрого торможения процесса во фронте горения гасились охладителем (водой),

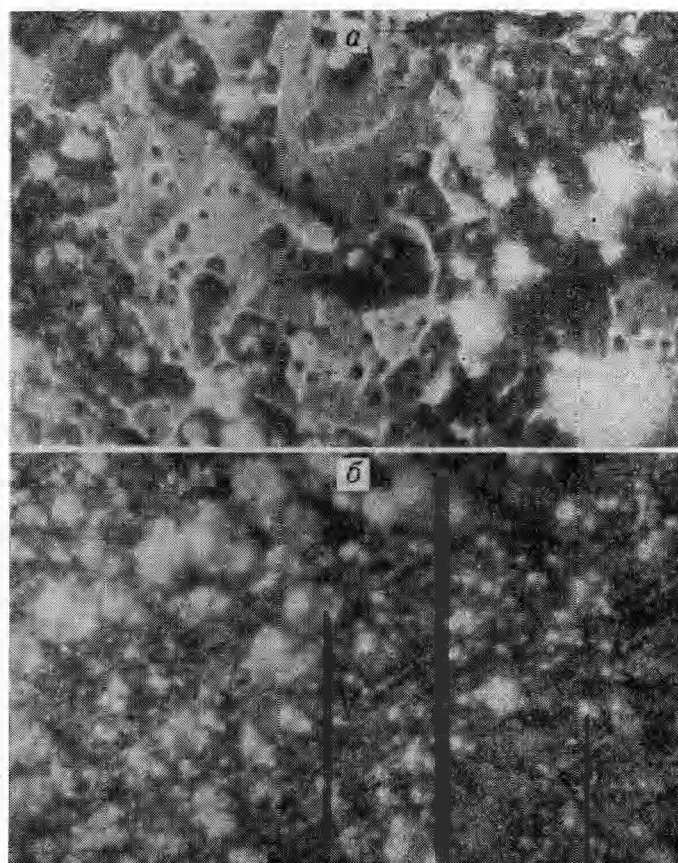


Рис. 2.

и поверхность затушенного образца рассматривалась под микроскопом. На поверхности были видны пузырьки газа¹, что указывает на наличие вспенивания в фронте горения ПВН (рис. 2, а).

При горении ПВН в вакууме давление в пузырьках пены из-за поверхностного натяжения может значительно превышать внешнее, и свойства пены и аэрозоля будут различаться. Хотя этот случай не рассматривался выше, опыты по горению в вакууме могут быть полезны для обнаружения разрушения пены и наличия аэрозольного состояния при горении ПВН, так как в результате адиабатического расширения газа при разрушении пены будет происходить резкое охлаждение вещества и закалка продуктов разложения. Действительно, при горении ПВН в вакууме (с начальной температурой 50°С) образуется дым, подобный тому, который наблюдался при горении в этих условиях гремучей ртути, пироксилина и других веществ [1, 2], и осадок которого способен гореть (рис. 2, б).

Добавка в ПВН вещества, стабилизирующего пену, не влияла на скорость горения при давлениях выше атмосферного, но оказывала влияние на горение в вакууме (например, добавка 3% сапонины сни-

¹ Б. Л. Кроуфорд с сотр. [7] наблюдал пузырьки на поверхности потушенных образцов нитроглицеринового пороха, но вспенивание в этом случае могло быть результатом не разложения исходного вещества, а кипения летучего компонента.

жала при 20° предельное давление горения с $p=0,5$ атм до 20 мм рт. ст.). Это говорит о том, что при умеренных давлениях положение границы пена — аэрозоль не влияет на горение.

Изменение направления горения образца (сверху вниз и наоборот) не влияло на скорость горения; это показывает, что сила тяжести не влияет на процессы расширения в пене и аэрозоле.

Величина конденсированного остатка незначительна и при атмосферном давлении составляет $\cong 3\%$.

Газообразные продукты первичного разложения ПВН способны к дальнейшему экзотермическому превращению, что приводит к появлению зоны пламени на расстоянии примерно 2,5 см от фронта горения при давлении 10 атм ($h = \frac{270}{p^2}$). Введение посторонних тел в пламя влияло на него, но не сказывалось на скорости горения; по-видимому, зона пламени имеет «взрывную» природу аналогично зоне пламени при горении пироксилина [14].

Эти опыты указывают на то, что картина горения ПВН соответствует предлагаемой модели.

Закономерности горения поливинилнитрата. Была исследована зависимость скорости горения ПВН от давления (p), начальной температуры (T_0) и плотности исходного вещества.

На рис. 3 представлена зависимость $u(p)$ при комнатной температуре и $\rho=1,5$ г/см³.

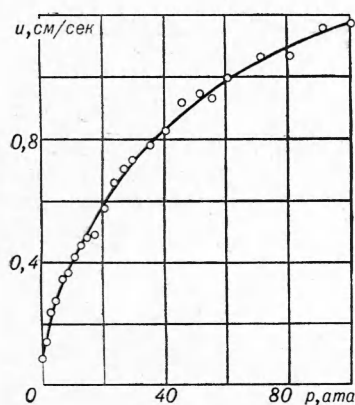


Рис. 3.

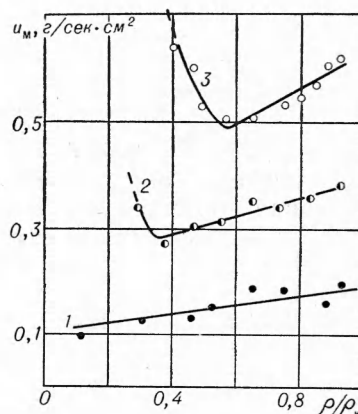


Рис. 4.

В изученном диапазоне давлений скорость горения может быть выражена эмпирической зависимостью

$$u = 0,14p^{0,47}, \quad (15)$$

где u — скорость, см/сек, p — давление, атм.

Массовая скорость горения (рис. 4) при давлении $p=1$ атм и комнатной температуре слабо растет с увеличением плотности (прямая 1). С увеличением давления и плотности рост скорости горения становится сильнее (прямая 2, $p=5$ атм, прямая 3, $p=11$ атм). При малых плотностях ($\frac{\rho}{\rho_k} < 0,35$ при $p=5$ атм и $\frac{\rho}{\rho_k} < 0,45$ при $p=11$ атм) наблюдается резкое увеличение u_m с уменьшением ρ , которое обычно связывают с нарушением послойного горения.

Изучение температурной зависимости скорости горения было проведено в диапазоне температур $0-90^\circ\text{C}$ при давлениях 1, 6, 11 атм и

$\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ (кривые 1, 2, 3, рис. 5). (Образец помещался внутрь специального термоблока.) Для всех трех давлений температурный коэффициент скорости горения практически совпадает: $\alpha = \frac{1}{u} \frac{du}{dT_0} = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$.

Измерение температуры горения производилось с помощью термопар при давлении 1 атм и комнатной температуре. Использовались провальцованные, имеющие П-образную форму [15] термопары: хромель-алюмелевая ($\sim 70 \text{ м}$) и медь-константовая ($\sim 15 \text{ м}$). Поскольку запись

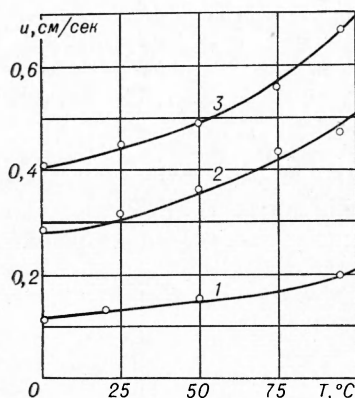


Рис. 5.

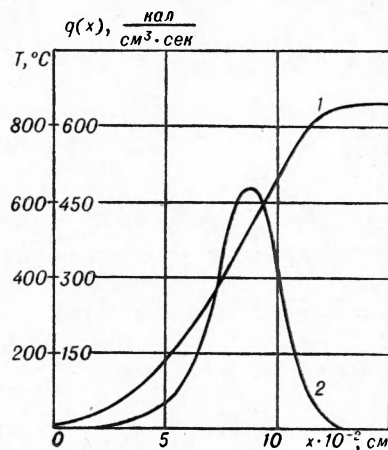


Рис. 6.

показаний велась на шлейфном осциллографе, имеющем низкоомный вход, каждая термопара перед вклейкой в образец градуировалась. Максимальная температура менялась от опыта к опыту в пределах $800\text{--}850^\circ\text{C}$. Ширина фронта горения по записи температуры составляет $600\text{--}700 \text{ м}$ (рис. 6, кривая 1). Характер кривых похож на те, что наблюдались при горении пироксилина [13]. При записи наблюдались колебания сигнала, но каких-либо регулярных изломов или перегибов заметить не удалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем перейти к сравнению экспериментальных и теоретических результатов, приведем значения необходимых для расчета исходных данных. Кинетика термического разложения изучалась Ю. М. Григорьевым методом воспламенения сферических частиц в нагретом газе [11, 12] при температурах $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Значения кинетических констант $QK_0 = 10^{16,70} \text{ кал/г} \cdot \text{сек}$, $E = 37000 \text{ кал/моль}$. Теплопроводность и теплоемкость ПВН определялись методом регулярного режима при комнатной температуре и $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$, $\lambda_k = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$, $C_k = 0,29 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Величина z в соответствии с непосредственными измерениями веса конденсированного остатка после горения при $p = 1 \text{ атм}$ равна $z \approx 0,97$. Исходя из факта существования зоны пламени, где обычно реагируют NO и CO, схема реакции в жидкой фазе полагалась следующей:

$$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ | \\ \text{ONO}_2 \end{array} \right) \rightarrow \text{CO} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{C}.$$

Расчет параметров газообразных продуктов реакции в соответствии с этой схемой дает: $\mu = 22$, $\lambda_r = 1,7 \cdot 10^{-4}$ кал/см · сек · град и $C_r = 0,34$ кал/г · град (при $T_0 = 750^\circ\text{C}$). Величина теплового эффекта реакции разложения конденсированной фазы рассчитывалась из наших опытов по измерениям T_m согласно (7), $Q \approx 300$ кал/г.

Исходя из этих данных, проводились расчеты показателя ν по формуле (10) в зависимости скорости горения от давления, температурного коэффициента α и абсолютной величины скорости горения. Сравнение расчетных и экспериментальных данных представлено в табл. 2. Совпадение результатов можно считать хорошим. Интересно отметить, что обычно зависимость скорости горения конденсированных веществ от давления связывают с ролью реакции в газовой фазе.

Т а б л и ц а 2

	Расчет	Эксперимент
Показатель давления, ν	0,49	0,47
Температурный коэффициент, α , 1/град.	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$
Скорость горения, u , см/сек при $p = 1$ атм $T_0 = 20^\circ\text{C}$	0,17	0,14

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эта зависимость может быть однозначно связана с физическими процессами расширения, протекающими в зоне разложения, при отсутствии влияния газофазных реакций. В хорошем качественном соответствии находятся и результаты опытов при изменении плотности (при $\frac{\rho}{\rho_k} > \left(\frac{\rho}{\rho_k}\right)_{\min}$).

Слабая зависимость $u_m(\rho)$ при низком давлении и возрастание $\frac{du_m}{d\rho}$ с ростом давления также вытекает из формул (10), (11), хотя при количественном обсуждении результатов следует учитывать изменение температуры горения вследствие влияния исходного газа в порох вещества как инертного разбавителя (особенно при высоких давлениях).

Рассмотрим теперь экспериментально определенную структуру фронта горения. На рис. 6 изображены профили температуры $T(x)$ (кривая 1) и скорости тепловыделения $q(x)$ (кривая 2). Последний определялся двукратным графическим дифференцированием кривой $T(x)$ в соответствии с первым уравнением системы (5)¹. Эта операция в связи с присутствием ей большими ошибками для точных количественных расчетов не представляется оправданной, однако для качественного анализа вполне допустима. Кривые $T(x)$ и $q(x)$ не имеют каких-либо скачков и изломов, которые можно было бы связать с ролью границы пена — аэрозоль. Зону тепловыделения можно рассматривать как еди-

¹ При расчете кривой $q(x)$ использовались средние значения

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda_k + \lambda_r}{2} \text{ и } \tilde{C} = \frac{C_k + C_r}{2}.$$

ную (зона пламени по обсуждавшимся причинам во внимание не принимается), причем ширина зоны тепловыделения составляет примерно половину ширины фронта горения.

Таким образом, экспериментальные исследования как закономерностей горения, так и структуры фронта горения ПВН подтверждают правильность физических представлений и количественной теории горения ГНКВ с жидким реакционным слоем. По такому механизму

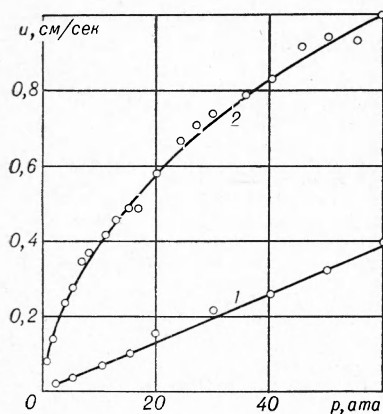


Рис. 7.

должны гореть многие нитрованные полимеры и, по-видимому, ряд неорганических систем.

В заключение представляется интересным провести некоторые сравнения полученных результатов с горением жидкого этилнитрата. Этилнитрат ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$) представляет собой низкомолекулярный нитроэфир, почти аналогичный по химическому составу ПВН. Константа скорости распада паров этилнитрата ($K = 10^{14,74} \exp\left(-\frac{38000}{RT}\right)$, 1/сек) [16], близка по значению с константой скорости распада, полученной Ю. М. Григорьевым ($K = 10^{14,24} \exp\left(-\frac{37000}{RT}\right)$). (Совпаде-

ние констант по-видимому, свидетельствует о том, что в обоих случаях лимитирующая стадия одинакова и связана с отрывом NO_2 -группы.) Тем не менее, несмотря на такое сходство, значения скорости горения в одинаковых условиях и значения показателя ν у этилнитрата (рис. 7, кривая 1) и ПВН (кривая 2) различны. Это связано с тем, что этилнитрат благодаря своей летучести горит в парах по механизму Беляева [17].

Авторы благодарят В. М. Андриюхину и А. А. Ткаченко за помощь в проведении эксперимента.

Поступила в редакцию
14/XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1941, 33, 41.
2. П. Ф. Похил.— Сб.: «Физика взрыва», 1953, 2, 3.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
4. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 143.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 412.
6. А. Ф. Чудновский. Теплообмен в дисперсных средах. М., 1954.
7. R. G. Parr, V. L. Crawford. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 927.
8. Я. Б. Зельдович, А. Д. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
9. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
10. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 4, 24.
11. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 1427.
12. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
13. R. Klein, M. Menster et al. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 877.
14. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 3.
15. А. А. Зенин. Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1962.
16. F. Pollard, H. Marshall, A. Pelder. Trans. Far. Soc., 1956, 52, 59.
17. А. Ф. Беляев. Докт. дисс. ИХФ АН СССР, 1946.