

14. K. Rdetz, E. Z. Saur. Physik, 1962, **169**, 315.
15. P. S. Swartz. Phys. Rev. Lett., 1962, **9**, 448.
16. B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton. Rev. Mod. Phys., 1963, **35**, 1, 1.
17. C. T. Thompson, J. F. Gerber. Solid State Electronics, 1961, **2**, 259.

КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ГОРЕНИЯ ТЕТРИЛА

В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков

(Москва)

Первая попытка сопоставить с теорией результаты опытов по неадиабатическому горению конденсированных ВВ предпринята нами в [1]. Данные, полученные при изучении горения легколетучего ВВ — метилнитрата, можно описать с помощью теории [2], разработанной для газовых смесей: критический диаметр горения и зависимость скорости горения от диаметра отвечали соотношениям, полученным в предположении независимости критерия Нуссельта от диаметра

$$Pe = u \cdot d_{кр} / \kappa \sim (\beta \cdot \Theta)^{1/2}, \lg(u_{ад}/u) \sim (u \cdot d)^{-2}. \quad (1)$$

В [1, 3] показано также, что для ряда труднолетучих ВВ теория [2] неприменима. Критический диаметр их при одинаковой скорости горения на порядок величины больше, чем у легколетучих ВВ, а скорость горения почти не зависит от диаметра. В [3] высказано предположение, что эти факты объясняются тепловой неустойчивостью горения труднолетучих ВВ. Для веществ с постоянной температурой поверхности влияние тепловой неустойчивости изучено теоретически как в предположении постоянства Nu, так и при следующей из известной формулы Левака зависимости $Nu \sim Re^{2/3}$ [3]. Получено соотношение

$$Pe \sim \left(\frac{\beta \cdot \Theta \cdot e^{\omega_0}}{\omega_0} \right)^b. \quad (2)$$

При $Nu = \text{const}$ $b = 1/2$, при $Nu \sim Re^{2/3}$ $b = 3/4$. Зависимость критического диаметра горения от начальной температуры в обоих случаях сильнее, чем по формуле (1). Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, полученными в [3].

В работе [4] принято, что $Nu \sim Re$ и значение Pe на пределе устойчивости получено в виде

$$Pe = a \cdot \beta \cdot \Theta \cdot e^{\omega} / \omega. \quad (3)$$

В формулах (1) — (3) $d_{кр}$ — критический диаметр горения; $u_{ад}$ — адиабатическая скорость горения; κ — коэффициент температуропроводности ВВ; $\beta = d \ln u / dT_0$; $\Theta = T_r - T_0$; $Ze = \beta(T_1 - T_0)$ — критерий Зельдовича; $r = dT_1/dT_0$ — параметр Новожилова; T_r , T_1 и T_0 — температура пламени, поверхности горящего ВВ и начальная; a — постоянная, полученная Новожиловым из решения двумерной задачи о потере тепла при горении; $\omega = 1 - (\sqrt{Ze} - \sqrt{nr})^2$; $\omega_0 = 1 - Ze$ ($\omega = \omega_0$ при $r = 0$). На пределе колебательной неустойчивости $n = 1/2$ (точнее, 0,52), на пределе экспоненциальной неустойчивости $n = 1$.

Теория хорошо объясняет тот фундаментальный факт, что для основных вторичных ВВ число Пекле на пределе горючести на порядок величины больше, чем для газов [4]. Это явление имеет принципиальное значение, так как малая горючесть бризантных ВВ, существенная для обеспечения безопасности производства и применения этих ВВ, никак не влияет на их рабочие детонационные характеристики.

В [5] проведено сопоставление теории [4] с опытом для пороха Н. Соответствие оказалось неполным: при атмосферном давлении и повышенной (90°C) температуре критический диаметр горения, рассчитанный по (3) при $n=1$, отвечал опыту, а при давлении 5 и 10 ат превышал его в несколько раз. Причины этих расхождений в работе [5] не выяснились. По-видимому, одна из них заключается в том, что устойчивость горения пороха может повышаться за счет образования на его поверхности углеродистых нитей, получающихся в результате обугливания остатков волокон нитроклетчатки [6]. Положительное влияние твердых частиц, находящихся на горящей поверхности, на устойчивость горения отмечалось ранее применительно к горению различных систем [7] и получило количественное выражение в [8]. Показано, что в присутствии слоя твердых частиц предельное значение критерия Зельдовича (Ze^*), при котором стационарный режим горения теряет устойчивость, существенно растет. Представив его в виде

$$Ze^* = (1 + \sqrt{n}r)^2, \quad (4)$$

покажем, что увеличение толщины слоя частиц (при $r \neq 0$) может быть сведено формально к увеличению n . Критическое значение n на пределе колебательной неустойчивости при слое, толщина которого (δ_c) значительно превышает характерный размер волны горения (κ/u), вдвое больше, чем при $\delta_c = 0$. На пределе экспоненциальной неустойчивости при горении безгазовых систем ($r=1$, $\delta_c \gg \kappa/u$), согласно [9], $Ze^* = 5,83$. Это отвечает $n=2$, т. е. и на этом пределе введение теплодемпфирующего слоя сводится к удвоению n .

Вопрос о критическом диаметре горения ВВ со слоем порошка на поверхности ранее специально не рассматривался. В рамках приведенных здесь соображений можно принять, что величина $d_{кр}$ определяется по (3), а n зависит от толщины слоя, и при $\delta_c \gg \kappa/u$ на пределах экспоненциальной и колебательной неустойчивости удваивается.

В связи с изложенным представлялась целесообразной дополнительная проверка теории критического диаметра горения. В качестве основного объекта исследования выбран тетрил, являющийся удобным модельным топливом с тепловыделением в конденсированной и газовой фазах. Для изучения влияния теплодемпфирующего слоя к тетрилу добавлялось небольшое количество (5%) сажи. Показано [7], что влияние сажи неспецифично (SiO_2 , $BaSO_4$ и ряд других добавок действуют почти так же), а выбранное ее содержание близко к оптимальному.

Эксперимент. Образцы для сжигания получали порционной заливкой вещества в конические трубки из кварцевого стекла (угол при вершине конуса около 6°, толщина стенок трубки 1—1,5 мм). При помощи кольца из нихромовой проволоки, по которому пропускался электрический ток, трубка нагревалась снаружи. Небольшая порция порошка доводилась до плавления, затем закристаллизовывалась, после чего повторялась операция с новой порцией вещества. Смесь тетрила с сажей (5%) готовилась предварительно смешением компонентов в колбе с несколькими резиновыми пробками. Коническая трубка устанавливалась вертикально в стакане с водой и помещалась в бомбу, заполнявшуюся азотом.

Поверхность образцов после затухания в опытах с тетрилом без добавок имела вид плоского мениска и покрыта вязким темно-коричневым налетом. На стенках оставался слой сажи. После затухания образцов с сажей трубка заполнялась черным прочным слоистым пористым веществом, на поверхности ВВ имелся слой вязкой массы. Скорость горения определялась с помощью барабанного фоторегистратора при сжигании в той же бомбе прессованных образцов диаметром 7 мм в оболочке из плексигласа.

Результаты опытов по определению критического диаметра горения приведены на рис. 1. При атмосферном давлении даны также результаты опытов с добавлением 5% SiO_2 и 10% сажи. Разброс данных при горении тетрила при атмосферном и умеренно повышенном давлении (до ~ 15 ат) весьма велик, при более высоком давлении и при горении смеси с сажей он меньше. Критический диаметр горения смеси с сажей до 10—15 ат в несколько раз меньше, чем без нее. Выше 20 ат критический диаметр горения тетрила с сажей и без нее практически одинаков.

Зависимость скорости горения от давления приведена на рис. 2. Результаты работ [10, 11] и данные настоящей работы для чистого тетрила и смеси его с сажей до 20 ат ложатся на одну и ту же кривую¹. Данные [12] (7, 10 и 20 ат) и одна точка из работы [13] (20 ат) лежат выше ее. При более высоком давлении данные всех авторов для чистого ВВ согласуются между собой. При давлении 50—90 ат (особенно при 72 ат) точки для смеси тетрила с сажей выпадают из общей зависимости. До выяснения причин отмеченных различий проведем кривую так²,

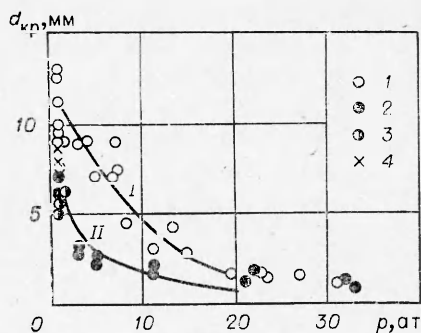


Рис. 1. Зависимость критического диаметра горения тетрила от давления; кривые проведены по формуле (3): $n=1$ (I) и $n=2$ (II).

1 — без добавок; 2 — 5% сажи; 3 — 10% сажи; 4 — 5% SiO_2 .

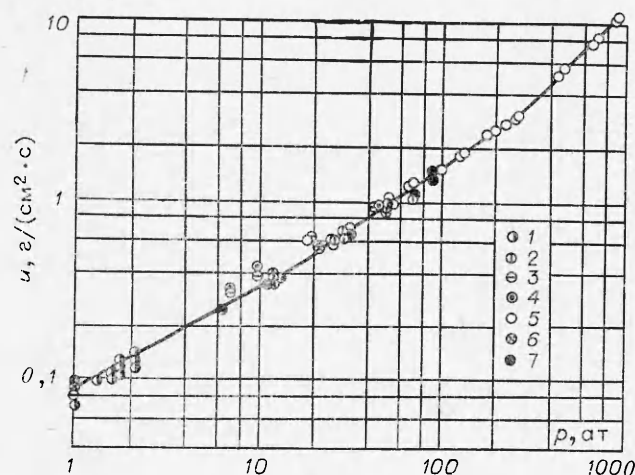


Рис. 2. Зависимость скорости горения тетрила от давления. 1 — [10]; 2 — [11]; 3 — [12]; 4 — [12] (с добавлением 5% сажи); 5 — [13]; 6, 7 — результаты настоящей работы (7 — с добавлением 5% сажи).

как показано на рис. 2. Эту кривую можно составить из трех прямолинейных участков: 1—13 ат — $u=0,086p^{0,56}$, 13—250 ат — $u=0,06p^{0,70}$ и 250—4000 ат — $u=0,011p$.

Сравнение теории с опытом. Зависимость скорости горения тетрила от начальной температуры определялась в [11, 14]. По данным [14] при атмосферном давлении $\beta=4,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, при 20 ат $\beta=3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

¹ За исключением опытов [10] в узких трубках.

² Интересно, что кривая $u(p)$ для пороха Н практически совпадает с проведенной на рис. 2 в интервале 1—50 ат и лишь немного (на 5—10%) ниже ее при 50—1000 ат.

При 12 ат по [11] $\beta = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Интерполяция результатов [14] дает ту же величину. При 25—30 ат в [11] отмечено резкое снижение β , однако разброс значений $u(T_0)$ велик, и надежность этих данных вызывает сомнения. В настоящей работе при расчете $d_{кр}$ использовались только значения β , полученные в интервале 1—20 ат, которые в [11] и [14] совпадают друг с другом. Зависимость $\beta(p)$ для смеси тетрила с сажей принята такой же, как для чистого ВВ.

Величина $r = dT_1/dT_0$ рассчитывалась по формуле [15]

$$r = [1 + Q_{\kappa}/RT_1 \cdot (T_r/T_1\chi - 1)]^{-1}, \quad (4)$$

где Q_{κ} — теплота испарения тетрила. При расчете по формуле $r = S(Ze - 1)$, $S = RT_1^2/E_1(T_1 - T_0)$, приведенной в [4], получаются практически те же величины.

Температура поверхности T_1 при горении тетрила измерена в [12]. Показано, что в пределах ошибки измерения она совпадает с рассчитанной по формуле Клаузиуса — Клапейрона:

$$T_1 = T_1^0 \left[1 - \frac{\ln(p/p_0)}{Q_{\kappa}/RT_1^0} \right]^{-1}. \quad (5)$$

Температура первого пламени $T_r = T_0 + Q_1/c$ (где Q_1 — теплота реакции в конденсированной фазе), согласно [12], при атмосферном давлении равна 1170 К, при 7 ат — 1270 К. При дальнейшем повышении давления появляется второе пламя, T_r быстро растет, но, очевидно, это не связано с увеличением Q_1 . Уместно принять $T_r = \bar{T}_r = (1170 + 1270)/2 = 1220 \text{ K}$, $\Theta = T_r - T_0 = 930 \text{ K}$, $T_0 = 290^\circ \text{ K}$. Примем также $\chi = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [12], $Q_{\kappa} = 26000 \text{ кал/моль}$, $T_1^0 = 583 \text{ K}$ (при $p_0 = 1 \text{ ат}$) [16]. Расчет проводился по формуле (3).

От одномерной теории существенно неоднородного процесса трудно требовать соответствия опыту с точностью большей, чем до коэффициента порядка единицы. Следует принять во внимание также, что в настоящих опытах температура на внутренней поверхности кварцевой трубки не измерялась. Можно предположить, что она выше, чем T_0 . В связи с этим коэффициент a в формуле (3) в принципе должен быть меньше, чем полученный при $T_{ст} = T_0$. Он выбран равным³ 1,9 (согласно [4], средняя величина $a \approx 2,9$).

Значения n взяты на пределе экспоненциальной неустойчивости: для чистого вещества и смеси с сажей соответственно 1 и 2. Легко видеть, что при $n = 1/2$ при атмосферном и умеренно повышенном давлении $\omega > 1$: горение даже в адиабатических условиях идет за пределом колебательной неустойчивости. Этот вывод отвечает первоначально сделанному в работе [4].

Для чистого ВВ теория согласуется с опытом во всем интервале давлений (1—20 ат), для которого имеются надежные значения β . Для смеси с сажей при давлении 1—11 ат согласие теории с опытом хорошее. Отчетливо проявляется эффект теплодемпфирующего слоя. При более высоком давлении расчет (при $n = 2$) дает заниженные результаты. Возможно, это связано с тем, что при высоком давлении слой сажи сгорает под действием высокотемпературного второго пламени [17].

Интересно, что, если ввести в исходные значения Ze погрешность в пределах 1—3% от их номинальной величины, $d_{кр}$ для чистого ВВ в интервале 1—15 ат получится с таким разбросом (15—25%), какой наблюдался на опыте (см. рис. 1). На критический диаметр горения сме-

³ Примерно такая же величина получится, если, следуя рекомендации Б. В. Новожилова, не учитывать отвод тепла от газовой фазы.

си с сажей, находящейся дальше от предела устойчивости, малые колебания исходных параметров влияют гораздо слабее.

Таким образом, теория критического диаметра горения [4] сама по себе и с учетом влияния теплодемпфирующего слоя порошкообразной добавки [8] хорошо согласуется с экспериментальными данными. Критический диаметр горения тетрила в смеси его с сажей, рассчитанный по формуле (3), совпадает с полученным на опыте при $n=1$ (характеризующем режим затухания и влияние стабилизатора горения) для чистого вещества и при $n=2$ для смеси с сажей (оба значения отвечают пределу экспоненциальной неустойчивости). Коэффициент a в формуле (3) равен 1, 9, т. е. примерно в 1,5 раза меньше рассчитанного в работе [4].

Поступила в редакцию 15/XII 1977,
после доработки — 18/IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1968, 4, 3.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
3. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1969, 5, 1.
4. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5.
5. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский и др. ФГВ, 1976, 12, 2.
6. А. А. Зенин, О. И. Нефедова. ФГВ, 1967, 3, 1.
7. Б. Н. Кондриков. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972.
8. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1976, 12, 3.
9. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5, 51.
10. К. К. Андреев. ЖФХ, 1946, 20, 467.
11. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. — В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1967.
12. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 1.
13. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
14. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня. ПМТФ, 1963, 6, 114.
15. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1971, 7, 4.
16. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22, 1, 91.
17. D. Hewkin, J. Hicks a. o. J. Comb. Sci. and Technol., 1971, 2, 307.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛОГАРИФМИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Ю. М. Григорьев, З. Г. Вакина

(Черноголовка)

Современная теория воспламенения металлов [1, 2] базируется на совместном рассмотрении процессов выделения тепла вследствие гетерогенной реакции окисления и его отвода из зоны реакции. Применительно к термически безградиентным процессам математическая постановка задачи о воспламенении образца металла правильной геометрической формы сводится к уравнениям теплового баланса и кинетики окисления

$$c_p \rho \frac{d}{2(s+1)} \frac{dT}{dt} = q - \alpha (T - T_0), \quad (1)$$

$$q = q(q, T, a_i, b_i), \quad (2)$$

$$t=0 \quad T=T_n, \quad q=0. \quad (3)$$