

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Теория взрывчатых веществ. Сб. статей. М., «Высшая школа», 1957.
2. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1960, 131, 2.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
4. Л. С. Лейбензон. Движение прогретых жидкостей и газов в пористой среде. М., МГИ, 1947.
5. А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. ФГВ, 1966, 2, 3.
6. В. Э. Анников, Б. Н. Кондрикков. Теория взрывчатых веществ. Сб. статей. М., «Высшая школа», 1967.
7. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.

УДК 662.216.5+662.232.1

### О ТЕМПЕРАТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ БЕСПЛАМЕННОМ ГОРЕНИИ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА

В. В. Александров, С. С. Хлевной

(Новосибирск)

Ранее было обнаружено [1], что температура поверхности  $T_n$  горящего пороха не зависит от начальной температуры. Этот факт послужил основой для предположения об определяющей роли кипения летучих компонентов нитроглицерина (НГЦ) и динитротолуола (ДНТ) при горении пороха [2].

По измеренным температурам поверхности при повышенных давлениях и начальных температурах была оценена средняя теплота испарения летучих из пороха  $L \approx 26$  ккал/моль [2]; связь между температурой поверхности и давлением описывается соотношением

$$p = 6,1 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-26 \cdot 10^3 / RT_n) \text{ атм}, \quad (1)$$

Расчет по этой формуле температуры поверхности для беспламенного горения пороха в вакууме ( $p \leq 20-30$  мм рт. ст.) дает  $T_n \leq 194 \div 198^\circ \text{C}$ , в то время как в опытах наблюдается температура  $T_n = 300 \div 310^\circ \text{C}$  (практически совпадающая с  $T_n$  беспламенно горящего пироксилинового пороха [3]), а также  $T_n = 300-350^\circ \text{C}$  [4].

Несоответствие измеренных и вычисленных по формуле (1) температур  $T_n$  при пониженных давлениях послужило поводом для более детального изучения влияния некоторых факторов, в том числе испарения летучих компонентов пороха, на его беспламенное горение.

Ниже излагаются результаты экспериментов, на основе которых делается попытка объяснить отмеченное выше несоответствие.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Таблетки и пленки нитроглицеринового пороха заметно теряют в весе при помещении в вакуум. Скорость потери веса возрастает с температурой. Так, при  $23^\circ \text{C}$  и непрерывной откачке от атмосферного давления

до  $p \approx 4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. в течение 30 мин потери веса для пленки толщиной  $\sim 2$  мк составили 13,6%. При 70—75° С и давлении 0,1—0,15 мм рт. ст. вес такой же пленки за 30 сек уменьшился на 20%.

Были измерены потери веса пленок пороха в вакууме при последовательных импульсных нагревах электрическим током до заданной температуры методом, описанным в [5, 6]. Перед каждым нагревом осуществлялось вакуумирование до  $p = 0,1$  мм рт. ст. В ходе опыта давление повышалось не более чем на 0,1 мм рт. ст. Чтобы исключить возможность разложения пороха, по окончании нагрева ток выключался, после чего пластины с пленками остывали из-за теплоотдачи в окружающую среду.

На рис. 1 приведены результаты одной из серий опытов для пленки толщиной  $\approx 1$  мк. Штриховая линия соответствует начальному содержанию НГЦ и ДНТ в порохе. С увеличением числа нагревов до заданной температуры убыль веса пороха замедляется и через 8—10 нагревов наступает «насыщение» кривой — вес не уменьшается. Чем больше температура нагрева, тем при меньшем весе пороха наблюдается эффект «насыщения». Эти факты позволяют сделать предположение, что при нагреве из пороха испаряются летучие и при данной температуре нагрева это происходит до тех пор, пока в порохе не будет достигнуто некоторое равновесное содержание НГЦ и ДНТ. Ступенчатая форма кривой с характерными плато показывает, что порох действительно не разлагается; лишь при  $T \geq 210^\circ \text{C}$  эффект насыщения отсутствует — начинает сказываться разложение нитроклетчатки (НКЛ). Как видно из рис. 2, при температуре  $\approx 210^\circ \text{C}$  летучие в порохе должны отсутствовать.

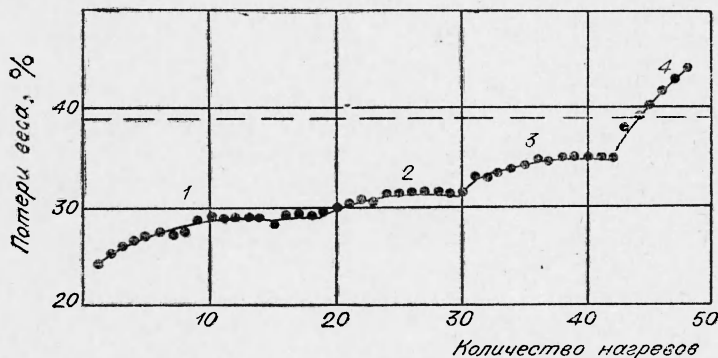


Рис. 1. Потеря веса пленкой нитроглицеринового пороха при последовательных импульсных нагревах в вакууме.  
 $T, ^\circ \text{C}$ : 1 — 100—105; 2 — 130—135; 3 — 165—170; 4 — 210—215.

Если потери веса, о которых шла речь выше, связаны с испарением, тогда они должны сопровождаться понижением температуры в силу эндотермичности процесса испарения. Это в действительности наблюдалось в сравнительных опытах с нитроклетчаткой и нитроглицериновым порохом на импульсной калориметрической установке в режиме монотонного нагрева (рис. 3). При таком нагреве в НКЛ не происходит никаких превращений и отрицательная величина полезного сигнала связана целиком с эффектом дополнительной теплоемкости, вносимой НКЛ в основном нагреве [6]. Значительная разность между полезными сигналами для нитроглицеринового пороха и НКЛ обязана в основном испарению летучих из пороха, так как ее нельзя объяснить ни различием в теплоемкостях веществ (которое по нашим измерениям составляет

10—15%), ни разложением пороха, в этих условиях практически отсутствующим.

Факт испарения летучих из пороха подтверждается также опытами с однократным нагревом пленок (рис. 4). Сравнение их с опытами по многократному нагреву (см. рис. 1) показывает, что потери веса при первом нагреве пленки всегда больше, чем при последующих. Они возрастают с повышением температуры и при  $T \approx 210^\circ\text{C}$  равны содержанию НГЦ и ДНТ в исходном порохе. Повышенная потеря веса в первом нагреве наблюдалась также при нагревании пленок НКЛ и была обусловлена испарением остаточного ацетона [6].

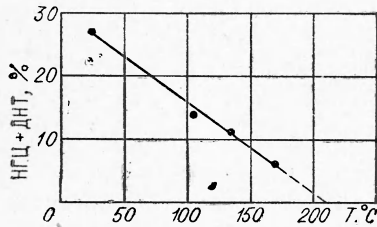
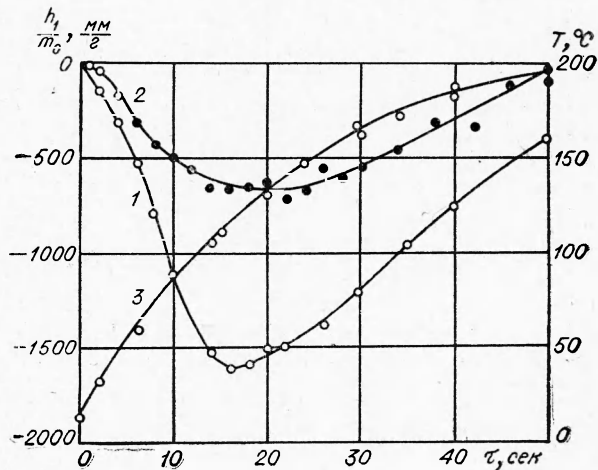


Рис. 2. Зависимость равновесного содержания НГЦ—ДНТ в порохе от температуры в условиях вакуума ( $p = 0,1 \div 0,2$  мм рт. ст.).

Рис. 3. Результаты сравнительных опытов, проведенных на импульсной калориметрической установке [6] в режиме монотонного нагрева в вакууме ( $p = 0,1 \div 0,2$  мм рт. ст.).

Удельный полезный сигнал, отнесенный к начальной массе пороха (1) и НКЛ (2); температура (3).



Вывод об испарении летучих из нитроглицеринового пороха может быть подкреплён результатами масс-спектрометрического изучения зажигания пороха близкого состава (НКЛ — 55,5%, НГЦ — 27,5%, триацетин — 15%, этилцентралит — 2%) с помощью лучистой энергии, при пониженных давлениях ( $p = 10\text{—}15$  мм рт. ст.) [7, 8], где при  $160\text{—}170^\circ\text{C}$  и выше, вплоть до воспламенения, наступающего при  $T \approx 230^\circ\text{C}$ , регистрируются масс-спектры испаряющихся триацетина [8] и НГЦ [9]. Заметим, что масс-спектр последнего ошибочно принят авторами [7, 8] за спектр радикала  $\text{NO}_3$ ; на это справедливо указал Филлипс [10].

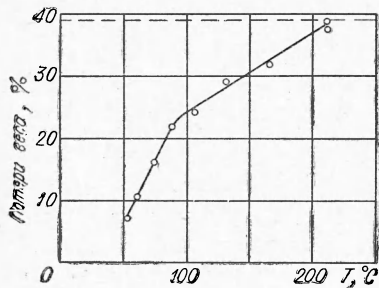


Рис. 4. Зависимость потери веса пленками пороха от температуры при однократных импульсных нагревах в вакууме.

Количественные данные о величине эндотермического эффекта испарения летучих были получены в калориметрических опытах, проведенных при температурах  $70\text{—}170^\circ\text{C}$  в режиме импульсного нагрева. Он оказался равным  $120$  кал на  $1$  г убыли веса, или  $26$  ккал/моль; величина эффекта согласуется с оценкой в [2].

Калориметрические опыты подтвердили сильное сокращение продолжительности испарения с ростом температуры при уменьшении толщины пленок пороха. Так, время, при котором зарегистрирована половина эндотермического эффекта

в случае пленок толщиной 4—5 мк, уменьшилось с  $\sim 15$  сек при  $T \approx 150^\circ\text{C}$  до  $\sim 0,5$  сек при  $T \approx 205^\circ\text{C}$ . Для пленок толщиной  $\approx 1$  мк при  $T = 200\text{—}210^\circ\text{C}$  время проявления половины эндоэффекта  $\sim 0,1\text{—}0,2$  сек.

Влияние толщины можно рассматривать как указание на то, что скорость испарения зависит от диффузии летучих в порохе.

Коэффициент диффузии летучих в порохе при различных температурах рассчитывался по убыли веса таблеток (диаметр таблеток 3 мм,  $h_1 = 8$  и 5 мм,  $h_2 = 16$  мм) за 30 мин в вакууме ( $p = 0,1$  мм рт. ст.). Конструкция печи и условия были взяты такими же, как в [3]. Температура образца измерялась двумя термopарами нихром—константан диаметром 0,1 мм с помощью самописца ЭПП-09. Время установления режима по температуре и давлению не превышало 3—5 мин.

Опыты показали, что потери веса с единицы поверхности не зависят от размера таблетки. Это позволило использовать для расчета коэффициента диффузии решение первой краевой задачи для полупространства [11], из которого получается формула

$$D = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{\tau \cdot n_0^2} \Delta^2 = 7,010^{-4} \cdot \Delta^2 \text{ см}^2/\text{сек},$$

где  $\Delta$  — потеря веса с единицы поверхности, г/см<sup>2</sup>;  $\tau$  — время, сек;  $n_0$  — начальная концентрация летучих в порохе, г/см<sup>3</sup>. Результаты опытов представлены в таблице и могут быть описаны формулой

$$D = 1,8 \cdot \exp(-13,6 \cdot 10^3/RT) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Экстраполяция по этой формуле в область высоких температур показывает, что даже при температуре 300—310°С коэффициент диффузии НГЦ и ДНТ в порохе на два порядка ниже, чем температуропроводность ( $D \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек,  $a = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек). Следовательно, при беспламенном горении пороха ширина зоны диффузии

$x_d = \frac{D}{u}$  должна быть значительно меньше

зоны прогрева  $x_r = \frac{a}{u}$ , т. е. диффузия НГЦ и ДНТ происходит преимущественно при температуре поверхности пороха. Ее эффективная ширина  $x_d \approx 3$  мк (скорость беспламенного горения  $u = 0,5$  мм/сек [3]).

Таким образом, на основании изложенного выше можно полагать, что вследствие испарения ДНТ и НГЦ на поверхности реакционной зоны в конденсированной фазе беспламенно горящего нитроглицеринового пороха существует подслой, состоящий практически из нитроклетчатки. Благодаря этому возможен перегрев поверхности пороха выше температуры кипения летучих в порохе. Такой вывод согласуется с опытным фактом совпадения температур поверхности беспламенно горящих пироксилинового и нитроглицеринового порохов.

В заключение проведем сопоставление экспериментальной скорости беспламенного горения нитроглицеринового пороха с вычисленной по

Экспериментальные данные определения коэффициента диффузии летучих в нитроглицериновом порохе по убыли веса

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta, \text{ мг/см}^2$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$
29	0,46	$2,4 \cdot 10^{-10}$
67	5,1	$2,6 \cdot 10^{-9}$
110*	12,2	$3,05 \cdot 10^{-8}$

\* При более высокой температуре (135, 153°С) образцы меняли форму, цвет, растрескивались.

приближенной формуле Зельдовича [12], которая с учетом испарения летучих имеет вид

$$u_1 = \frac{\sqrt{2\lambda \int (\sum \Phi_i) dT}}{\rho \bar{c} (T_n - T_0) + \rho L [\alpha_2 (1 - \eta_2) + \alpha_3]} = \frac{\sqrt{2\lambda RT_n^2 \sum \left(\frac{\Phi_i}{E_i}\right)}}{\rho \bar{c} (T_n - T_0) + \rho L [\alpha_2 (1 - \eta_2) + \alpha_3]}$$

Здесь  $\Phi_i = \alpha_i z_i Q_i \cdot \exp(-E_i/RT_n)$  — скорость тепловыделения в результате разложения  $i$ -го вещества при температуре поверхности; индексы «1», «2» и «3» относятся к НКЛ, НГЦ и к ДНТ соответственно;  $\alpha_i$  — процентное содержание  $i$ -го вещества в порохе.

Степень разложения НКЛ и НГЦ в порохе вычислялась по соотношению

$$\eta_i = \frac{\bar{c} (T_n - T_0) + L [\alpha_2 (1 - \eta_2) + \alpha_3]}{\alpha_i Q_i} \times \frac{\Phi_i \frac{RT_n^2}{E_i}}{\Phi_1 \frac{RT_n^2}{E_1} + \Phi_2 \frac{RT_n^2}{E_2}}$$

Расчеты выполнены в предположении, что ДНТ и неразложившаяся доля НГЦ испаряются. Разложение ДНТ не учитывается, так как известно, что при беспламенном горении он практически не разлагается [13].

Принято, что  $T_0 = 110^\circ \text{C}$ ,  $T_n = 310^\circ \text{C}$  [3],  $\lambda = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ . Теплоемкость пороха вычислялась по формуле  $c = 0,32 + 9,4 \cdot 10^{-4} (T - 20) \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ , полученной для интервала температур  $20-140^\circ \text{C}$  с помощью микрокалориметра, описанного в [14]. Физико-химические константы для НКЛ  $z_1 = 10^{16,9} \text{ сек}^{-1}$ ,  $E_1 = 42 \text{ ккал/моль}$ ,  $Q_1 = 200 \text{ кал/г}$  [15]; для НГЦ  $z_2 = 4 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ,  $E_2 = 35 \text{ ккал/моль}$  [16]. Тепловой эффект разложения НГЦ в жидкой фазе неизвестен; однако, исходя из данных о близком составе основных продуктов беспламенного горения пироксилина и нитроглицеринового пороха [3], а также из сравнения полных теплот сгорания НКЛ и НГЦ [17], можно предполагать, что он близок к  $300-400 \text{ кал/г}$ .

Вычисленная по этим данным скорость горения пороха  $u_1 = 0,34 \text{ мм/сек}$  близка к экспериментальной (примерно на 30% меньше). Полное соответствие их можно получить, если ввести дополнительный источник тепла  $Q^* = 44 \text{ кал/г}$  от низкотемпературных реакций, описанных в [2]. Принятая величина  $Q^*$  разумно согласуется с данными [2], где термографически измерено  $Q^* = 26 \text{ кал/г}$ .

Если бы беспламенное горение осуществлялось при температуре поверхности, равной температуре кипения летучих ( $T_n \approx 200-230^\circ \text{C}$ ), то скорость была бы в 50—18 раз меньше измеренной.

Поступила в редакцию  
25/V 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, Э. В. Конев и др. ФГВ, 1966, 2, 1, 68.
2. А. А. Ковальский, Э. В. Конев, Б. В. Красильников. ФГВ, 1967, 3, 4, 547.
3. П. Ф. Похил. Докт. дисс., ИХФ АН СССР. М., 1954.

