

УДК 536.6 + 662.012

*Г. В. Мелик-Гайказов*

## КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Предложено рассматривать поверхность горения конденсированных веществ при нестационарном горении как плоскую неупорядоченную систему очагов. Свойства подобных систем могут быть описаны в рамках теории протекания. Проанализировано изменение электропроводности реакционного слоя  $\kappa$ -фазы чистого и модифицированного перхлората аммония для пульсирующего горения. Предложен метод расчета скорости горения в экспериментах с быстрым спадом давления, основанный на анализе данных по электропроводности. Показано, что в различных критических условиях наблюдается универсальная зависимость типа критический параметр — адиабатическая скорость горения.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по горению конденсированных веществ, способных к самоподдерживающемуся горению, указывает на то, что в ряде случаев горение может происходить в очагово-пульсирующем режиме [1]. Особенно характерно появление такого режима при горении в критических условиях, когда в частности возможно погасание горящего образца. К таким условиям относятся: горение на критическом диаметре, переход волны горения через границу контакта двух топлив [2], горение при быстром спаде давления [3] и т. д.

В [4] для чистого перхлората аммония (ПХА) в диапазоне  $p \leq 5$  МПа и начальной температуре  $T_0 = 293$  К наблюдались заметные колебания электропроводности  $\sigma$  реакционного слоя конденсированной фазы вплоть до  $p_{кр} = 2,2$  МПа, когда горение затухало. Предложенная в рамках одномерной модели горения связь между электропроводностью и температурой поверхности  $T$ , ПХА при стационарном горении в интервале  $5 \leq p \leq 15$  МПа не могла объяснить измеренные величины пульсации  $\sigma$  в диапазоне  $2 < p < 5$  МПа [4]. Высказано предположение об ячеистости структуры поверхности  $\kappa$ -фазы в этом интервале давлений. В настоящей работе сделана попытка объяснить имеющиеся закономерности пульсирующего горения с точки зрения теории протекания. Обзор методов теории протекания приведен в [5].

Предположим, что поверхность горения твердого топлива в случае очагово-пульсирующего горения — это плоскость, заполненная чередующимися в произвольной последовательности горящими и негорящими участками (ячейками) с размерами, много меньшими линейного размера поверхности горения (решетки). Согласно [4], принимаем, что горящие элементы обладают высокой проводимостью, негорящие — низкой. Экспериментальная зависимость электропроводности подобной системы от концентрации непроводящих элементов исследована в [6] на графитовых бумагах с квадратной перфорацией. На рис. 1 показана зависимость безразмерной электропроводности такой системы  $\sigma/\sigma_0$  от концентрации перфорированных участков  $X$ , взятая из [6].

Обратимся теперь к экспериментам по горению. На рис. 2 приведены примеры колебаний значений  $\sigma$  при горении чистого ПХА и смесей

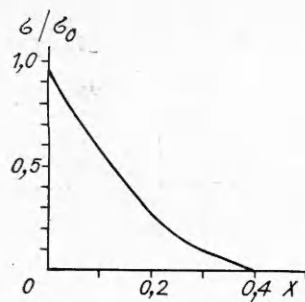


Рис. 1.

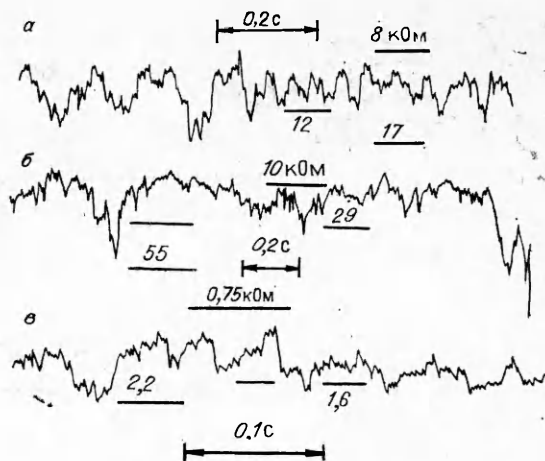


Рис. 2.

на его основе в области давлений, где горение (в нашей терминологии) считается пульсирующим: а) чистый ПХА (состав 1),  $p \leq 5$  МПа; б) ПХА + 0,03 %  $\text{RbClO}_4$  (состав 2),  $p \leq 8$  МПа; в) ПХА + 5 % бензоата натрия (состав 3),  $5 \leq p \leq 15$  МПа. Вне указанных областей давлений пульсации  $\sigma$  (по известным литературным данным) отсутствуют (см. [4, 7]).

На рис. 3 показаны зависимости скоростей горения указанных составов от давления ( $I$  — состав 1,  $I'$  — экстраполяция закона горения ПХА в области  $p > 5$  МПа на область низких давлений, 2 — состав 2, 3 — состав 3). Видно, что наличие колебательного режима горения сопровождается уменьшением средних значений скоростей горения, измеряемых экспериментально по времени сгорания образца известной длины.

Предположим, что пульсации электропроводности вызваны накоплением на поверхности горения негорящих фрагментов. Выразим амплитуду пульсаций  $\sigma$  соотношением  $\xi = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = f(p)$ . В таблице показана зависимость  $\xi(p)$  для рассматриваемых смесей. Свяжем теперь амплитуду пульсаций электропроводности из опытов по горению с долей негорящей поверхности, используя для этого зависимость  $\sigma(X)/\sigma_0$  из [6]. Согласно [6], протекание в системе исчезает ( $\sigma = 0$ ), когда концентрация непроводящих элементов  $X$  достигает критической величины ( $X = X_c$ ). Для данного случая  $X_c = 0,41$  (см. [6]). Режиму непрерывного горения соответствует  $X = 0$ , когда величина  $\sigma$  в экспериментах максимальна. Для экспериментов [6] в этом случае  $\sigma$  равна исходной проводимости перфорированной бумаги ( $\sigma = \sigma_0$ ).

Теперь, считая, что экстраполяция закона горения ПХА (см. рис. 3,  $I'$ ) отвечала бы одномерной модели горения (без пульсаций), введем отношение скоростей горения  $Z = u_{\text{экс}}/u_{\text{т}}$ , где  $u_{\text{т}} = f(p)$  берется по линии  $I$  при  $p > 5$  МПа и по линии  $I'$  при  $p < 5$  МПа. Полученные значения  $Z(p)$  приведены в таблице, откуда следует, что с точностью 8–12 % падение скорости горения коррелирует с долей негорящей поверхности

$$u_{\text{экс}}/u_{\text{т}} = (X_c - X)/X_c = f(\xi). \quad (1)$$

Случаю погасания ( $u_{\text{экс}} = 0$ ) отвечает загасание 41 % площади горящей поверхности ( $X = X_c$ ). При этом пространственное распределение очагов может быть произвольным. Агрегат, образованный контактом между двумя и более ячейками одного свойства, называется кластером [5], таким образом, бесконечный кластер, образованный

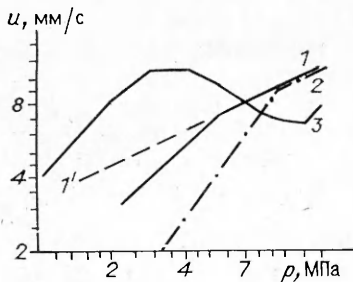


Рис. 3.

совокупностью горящих очагов, при погасании разрушается.

В теории протекания существуют следующие выражения, справедливые вблизи порога протекания [5]:

$$\begin{aligned} R/l &\sim (X_c - X)^{-\nu}, \\ S &\sim (X_c - X)^{-\theta}, \\ \sigma &\sim (X_c - X)^{\theta}. \end{aligned}$$

Состав	$p$ , МПа	$\frac{u_{\text{экс}}}{u_T}$	$\xi$	$X$ [6]	$\frac{X_c - X}{X_c}$
1	3	0,78	0,67	0,078	0,81
2	4	0,47	0,31	0,195	0,52
	5,5	0,6	0,5	0,13	0,68
3	10	0,72	0,45	0,145	0,65

Здесь  $R$  — радиус корреляции (максимальный размер кластера);  $l$  — характерный размер макросистемы;  $S$  — средний размер кластеров;  $\nu$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$  — константы. Для квадратной решетки  $\gamma = 2,38$ ,  $\theta = \nu = 1,33$ . Выше было показано, что величина  $X$  в теории протекания может быть связана со скоростью горения. В этом случае должна существовать связь между критическим диаметром горения и адиабатической скоростью:

$$d_{\text{кр}} \sim u^{-1,33}.$$

Эта зависимость получена в экспериментах на тонких пластинах двухосновных порохов Н и А в [8]. Из зависимости

$$d_{\text{кр}} \sim p^{-0,75}$$

рассчитана зависимость  $d_{\text{кр}}(u)$  (см. [8]):

$$d_{\text{кр}} \sim u^{-1,2}. \quad (2)$$

Теории, базирующиеся на одномерных представлениях, дают величину степенного показателя в (2), равную 1—1,15 [9, 10]. Таким образом, как существующие теории, так и предложенный подход хорошо согласуются с зависимостью  $d_{\text{кр}}(u)$  для двухосновных порохов. Однако для ПХА величина этого показателя существенно отличается. Так, согласно [11],

$$d_{\text{кр}} \sim p^{-5,85}.$$

Используя данные [12], получим для ПХА

$$d_{\text{кр}} \sim u^{-(3,5-6)}.$$

Оценим теперь процент погасшей поверхности при горении ПХА на нижнем пределе. Согласно [12],  $p_{\text{пр}} = 1,9$  МПа,  $u_{\text{пр}} = 1,7 \div 1,9$  мм/с. Используя величину  $u_T$  (см. рис. 3) по (1) получим  $X_{\text{пр}} = 0,24$ . Это меньше ожидаемого значения ( $X_c = 0,41$ ). Несовпадение  $X_{\text{пр}}$  и  $X_c$  может указывать на то, что при приближении к  $d_{\text{кр}}$  протекание уже не может быть (в случае чистого ПХА) описано в рамках квадратной решетки.

Следует отметить, что развитые представления относятся к случаю, когда искривление поверхности горения вследствие образования ячеистой структуры невелики, т. е. общий профиль поверхности в целом за достаточно большой промежуток времени не меняется, что достаточно хорошо выполняется в двухосновных порохах. При горении ПХА на нижнем пределе [11] искривления поверхности горения весьма существенны. Возможно, неустойчивое горение ПХА на нижнем пределе в [11] лучше описывается, например, шестиугольной решеткой, где  $X_c = 0,3$ .

Рассмотрим процесс погасания конденсированных веществ при быстрых спадах давления. На рис. 4 показаны кривые погасания различных веществ. Под безразмерной скоростью спада  $W$  подразумевается отношение характерного времени релаксации теплового слоя к-фазы пороха  $\tau_T$  при начальном давлении  $p_n$  к характерному времени спада давления  $\tau_e$ ;  $\tau_T = \kappa/u_n^2$ , где  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности;  $\tau_e$  — характерное время спада давления, определяемое экспериментально из кривой  $p(t)$ , описываемой уравнением  $p = p_k + (p_n - p_k) \exp(-t/\tau_e)$ . Здесь  $p_k$  —

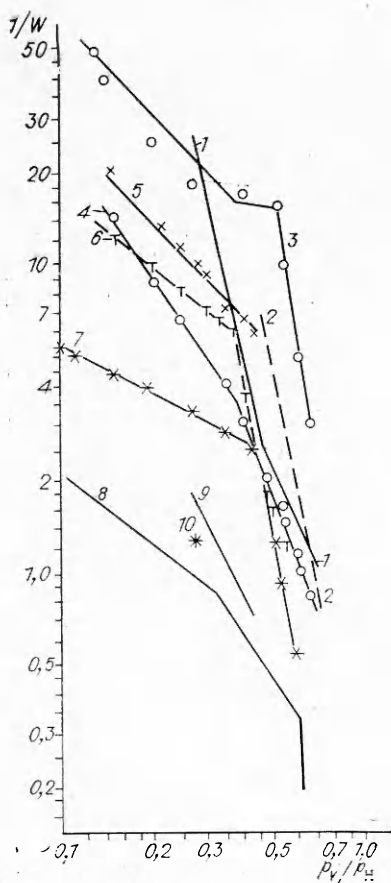


Рис. 4.

Обращает на себя внимание близость показателей в формулах (2) и (4). Это может означать, что найдены формальные параметры, позволяющие описать процессы погасания при сбросе давления и на критическом диаметре в рамках зависимости типа критический параметр — адиабатическая скорость горения. Обнаружение такой закономерности может указывать на общность механизма погасания конденсированных веществ в разных типах переходных процессов. Существующие одномерные теории колебательного горения совпадения показателей в формулах (2) и (4) не предсказывают [14, 15].

Отметим также, что, хотя для ПХА показатель степени в зависимости (3) существенно отличается от аналогичного для двухосновных порохов и противоречит предсказаниям теории протекания, наблюдается соответствие степенных показателей, определенных из данных по  $d_{кр}$  и по погасанию при спаде давления. По рис. 4 для ПХА получим

$$1/W \sim (u_k/u_n)^{-4,6 \pm 0,2}.$$

Существующие одномерные теории не предсказывают с достаточной точностью влияние начальной температуры на кривые погасания [13—15]. Предложенный подход позволяет это легко сделать. Согласно (2), рост начальной температуры  $T_0$  увеличит  $W$  на величину

$$W_T/W_{T_0} \sim (u_T/u_{T_0})^{1,4} \sim e^{1,4\beta(T-T_0)}.$$

Здесь  $\beta$  — коэффициент температурной чувствительности скорости горения  $((\partial \ln u / \partial T_0)_p)$ . Расчет дает для пороха Н при  $T - T_0 = 100$  К,  $\beta = 5 \cdot 10^{-4}$  1/К  $W_T/W_{T_0} = 1,9$ . Данные [16] дают прирост скорости гашения при увеличении  $\Delta T$  на 100 К  $W_T/W_{T_0} = 1,8 \div 4,0$ , причем значе-

конечное давление. Слева от кривых область погасания, справа — догорания; 1, 2 — ПХА,  $p_n = 10$  и 6 МПа; 3, 4 — порох Н,  $p_n = 10$  и 6 МПа; 5, 6 — НБ,  $p_n = 10$  и 4 МПа; 7, 8 — состав 70 % ПХА + 30 % каучука,  $p_n = 10$  и 4 МПа; 9 — 95 % ПХА + 5 % ПММА,  $p_n = 8$  МПа (точка 10 — тот же состав,  $p_n = 10$  МПа).

Анализ данных рис. 4 указывает на то, что для большинства исследованных веществ кривые погасания, представленные в логарифмическом масштабе, хорошо аппроксимируются двумя отрезками прямых, сходящихся в точке, условно отделяющей область глубоких спадов давления ( $p_k/p_n \leq 0,3 \div 0,5$ ). Подобное разделение кривой погасания на два участка получено теоретически в [13]. Для ряда веществ в области глубоких спадов давления

$$\frac{1}{W} \sim (p_k/p_n)^{-0,75 \pm 0,25}.$$

С учетом конкретных законов стационарного горения этих веществ можно получить связь между критическими параметрами для глубоких спадов давления:

$$1/W \sim (u_k/u_n)^{-(1,2 \div 2,2)}. \quad (3)$$

Для пороха НБ (аналог А) независимо от  $p_n$  и пороха Н (при  $p_n = 10$  МПа):

$$1/W \sim (u_k/u_n)^{-(1,2 \div 1,6)}. \quad (4)$$

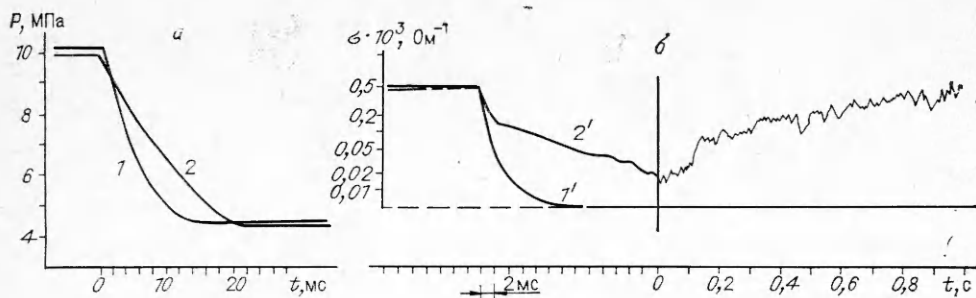


Рис. 5.

ние 1,8 относится к глубоким спадам давления. Таким образом, теория и эксперимент согласуются между собой. Понятно, что для ПХА влияние  $T_0$  на скорость гашения и критический диаметр должно быть еще сильнее (см. формулу (3)).

Воспользуемся полученной зависимостью между долей погасшей поверхности и скоростью горения (см. зависимость  $\sigma(X)$  на рис. 1) для расчета скорости горения при спаде давления. Это можно сделать по экспериментальной кривой  $\sigma(t)$ , записываемой синхронно с кривой  $p(t)$ . Впервые в экспериментах со спадом давления методика записи  $\sigma$  применена в [7] для пороха Н. В настоящей работе по аналогичной методике изучалась динамика погасания чистого ПХА — вещества, параметры проводимости которого при стационарном горении известны [4, 7]. Использовались образцы торцевого горения прямоугольного сечения с размерами  $10 \times 10$  и  $12 \times 12$  мм, а также образцы переменного сечения  $12 \times (3 \div 10)$  мм. Плотность прессованных таблеток  $\rho = 1,93 \div 1,94$  г/см<sup>3</sup>, дисперсность исходного порошка  $\mu \sim 160 \div 315$  мкм. Методика напыления пленочных электродов и записи  $\sigma$  аналогичны [7]. Техника эксперимента по спаду давления описана в [18].

На рис. 5 показаны динамика изменения давления (а) и электропроводности (б) для двух режимов горения ПХА: погасания (линия 1) и догорания (2). Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: восстановление  $\sigma$  до уровня, близкого к начальному, происходит за время, на порядок превышающее время изменения давления в опытах с догоранием. Падение  $\sigma$  в условиях снижения давления происходит гладко, пульсации возникают при восстановлении  $\sigma$  (в опытах с догоранием), уже после окончания спада давления.

Выше отмечалось, что в рамках одномерной модели не удалось объяснить пульсации  $\sigma$ . Подобные трудности возникают и при обработке кривых, получаемых при спаде давления. Применим предложенную ячеистую модель. В этом случае текущая скорость горения определится из выражения

$$u(t)/u_r(t) = (X_c - X(t))/X_c.$$

Зависимость  $X(t)$  определяется по зависимости  $\sigma(X)$  (см. рис. 3, 1). Величины  $u_r(t)$  берутся по рис. 3 с учетом экспериментальной зависимости  $p(t)$  для конкретного эксперимента.

На рис. 6 показаны результаты расчетов для следующей серии опытов:  $p_n = 10$  МПа,  $p_k = 4,5$  МПа, скорости сброса давления  $\dot{p} = dp/dt$ , МПа/с: 3 — 420, 4 — 650, 5 — 1040, 6 — 1500, 7 — 2500. В опытах 5—7 произошло погасание, в опытах 3, 4 возможно как погасание, так и догорание в зависимости от малого изменения величины конечного давления. Стационарная (обезразмеренная на скорость горения при  $p_n = 10$  МПа) скорость горения показана линией 1. Из данных рис. 6 видно, что чем больше скорость спада давления, тем круче снижается скорость горения. Напротив, для самого плавного спада (см. рис. 6, 3) длительное время существует режим горения, близкий к стационарному. Кривой 2 на рис. 6 показаны результаты для состава ПХА + 5 % ПММА. Параметры спада давления в этом опыте соответствуют кривой 5. Видно,

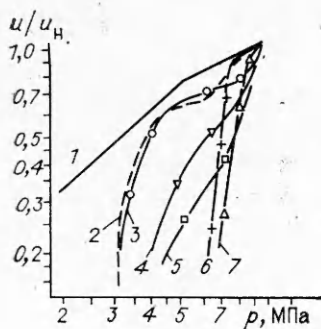


Рис. 6.

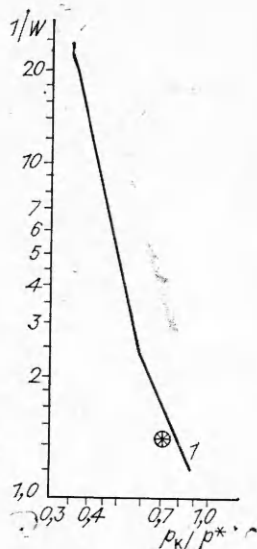


Рис. 7.

изойдет при  $\sim 8$  МПа, а для состава ПХА + 5 % ПММА — при  $\sim 4$  МПа (при одинаковых  $\dot{p}$  и  $p_n/p_n$ ). Учет полученной разницы в давлениях (назовем их давлениями срыва) приведет к совпадению безразмерных параметров погасания этих составов в координатах:  $1/W - p_k/p_*$ , где  $p_*$  — давление, выбранное указанным выше способом. На рис. 7 в модифицированных безразмерных координатах показана кривая погасания чистого ПХА и состава ПХА + 5 % ПММА ( $p_n = 10$  МПа). Видно неплохое совпадение этих данных (ср. с рис. 4).

В заключение отметим, что, хотя развитые представления рассматривают топлива, горящие в стационарном случае одномерно, т. е. ячеистость появляется только в нестационарном режиме, многие закономерности как стационарного, так и нестационарного горения изначально неоднородных систем, например смесевых ТРТ, также могут быть рассмотрены в рамках теории протекания после выбора соответствующей модели решетки. В качестве примера, иллюстрирующего влияние естественной неоднородности на характеристики горения, рассмотрим экспериментальные данные о влиянии неоднородности на характеристики погасания.

На рис. 4 кривые 7 и 8 относятся к модельному смесевому топливу. Анализ погашенных образцов указывает на существенное увеличение неоднородности его поверхности при повышении  $p_n$  (в интервале 4—10 МПа). Из данных рис. 4 видно, что при росте  $p_n$  погасание этого топлива облегчается. С другой стороны, для двухосновных порохов увеличение неоднородности (при введении в порох катализаторов горения) существенно затруднило гашение [19], хотя характер кривых погасания не изменился. Необходимо отметить, что порох Н, долгие годы служивший эталоном в теоретических и экспериментальных работах по горению, с нашей точки зрения, плохо моделирует одномерное горение. Если в качестве критерия одномерности взять влияние  $p_n$  на положение кривой погасания (см. рис. 4), тогда порох НБ, чистый ПХА, ПХА + 5 % ПММА можно считать системами с одномерным горением. Порох Н, его катализированные аналоги и модельное смесевое ТРТ, по нашим представлениям, относятся к системам с изначальной неоднородностью.

Итак, на основании представлений теории протекания рассмотрены экспериментальные данные по нестационарному горению конденсированных систем. Продемонстрирована применимость теории для объяснения известных данных по горению. Описан метод расчета скорости горения при быстром спаде давления. Предложены модифицированные координаты для описания процесса погасания при быстром спаде давления.

Автор выражает благодарность А. Г. Истратову и В. Н. Маршакову за ценную дискуссию.

что добавление к ПХА небольшого количества желатинизированного горючего (скорость стационарного горения и предельное давление при этом почти не изменились) существенно (в 8—10 раз) затруднило гашение (см. также рис. 4).

Сравнение кривых 2 и 5 рис. 6 обнаружило следующую закономерность. Если, пользуясь рис. 6, определить давление, где падение скорости горения при спаде давления одинаково (например, в 2 раза), то окажется, что для чистого ПХА это про-

## ЛИТЕРАТУРА

1. Маршаков В. Н. Параметры очагово-пульсирующего горения нитроглицеринового пороха // Хим. физика.— 1987.— 6, № 4.— С. 104.
2. Лейпунский О. И., Маршаков В. Н., Ананьев А. В. // Там же.— 1984.— 3, № 1.— С. 104.
3. Маршаков В. Н. Анализ повторного воспламенения пороха после спада давления с позиций очагово-пульсирующего горения // ФГВ.— 1991.— 27, № 1.— С. 12.
4. Мелик-Гайказов Г. В., Маршаков В. Н. Исследование электропроводности перхлората аммония при горении // Там же.— 1987.— 23, № 4.— С. 15.
5. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН.— 1986.— 150, № 2.— С. 221.
6. Левинштейн М. Е., Шур А. Л., Эфрос А. Л. Гальваномагнитные явления в неупорядоченных системах. Теория и моделирование // ЖЭТФ.— 1975.— 69, вып. 6 (12)— С. 2203.
7. Иващенко Ю. С., Садырин В. П., Павленко В. П. Исследование электропроводности поверхности горения ПХА // ФГВ.— 1986.— 22, № 4.— С. 30.
8. Вишневецкий И. Я., Денисюк А. П., Фогельзанг А. Е. Критические условия горения баллистических порохов // Там же.— 1979.— 15, № 1.— С. 12.
9. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ.— 1941.— 11, вып. 1.— С. 159.
10. Кондриков Б. Н., Новожилов Б. В. О критическом диаметре горения конденсированных веществ // ФГВ.— 1974.— 10, № 5.— С. 661.
11. Ephraim Cohen Nir. An Experimental study of the low pressure limit for steady deflagration of ammonium perchlorate // Combust. Flame.— 1973.— 20.— P. 419—435.
12. Ephraim Cohen Nir. Effet de la temperature initiale sur la vitesse de combustion et sur la pression limite de deflagration de perchlorate d'ammonium // La Recherche Aerospatiale.— 1972.— N 2.— P. 75.
13. Фрост В. А., Юмашев В. Л. Исследование погасания пороха в модели горения с переменной температурой поверхности // ПМТФ.— 1973.— № 3.— С. 92.
14. Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б. Теория нестационарного горения пороха.— М.: Наука, 1975.
15. Лидский Б. В., Новожилов Б. В., Попов А. Г. Нестационарное горение твердого топлива вблизи границ погасания при спаде давления // Хим. физика.— 1985.— 4, № 5.— С. 721.
16. Земских В. И. и др. Влияние начальной температуры на характеристики нестационарного горения пороха // Горение конденсированных систем: Материалы V Всесоюз. симп.— Черноголовка: ОИХФ, 1977.
17. Иващенко Ю. С., Комаров А. С., Павленко В. П. Исследование электрофизических характеристик к-фазы при горении порохов баллистического типа // ФГВ.— 1975.— 11, № 2.— С. 213.
18. Маршаков В. Н., Лейпунский О. И. Горение и потухание пороха при быстром спаде давления // Там же.— 1967.— 3, № 2.— С. 231.
19. Маршаков В. Н., Мелик-Гайказов Г. В. Гашение модельных топлив с аномальной зависимостью скорости горения от давления // Там же.— 1983.— 19, № 5.— С. 46.

г. Москва

Поступила в редакцию 30/XII 1991

УДК 536.46

*А. С. Мукасьян, В. А. Шугаев, Н. В. Кирьяков*

### ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ФЛЮИДНЫХ ФАЗ НА ГОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АЗОТЕ

Исследовано влияние газообразных флюидных фаз, образующихся в волне горения при десорбции газов из твердофазного реагента, на макрокинетические параметры процесса в системах металл Ti, Zr, Nb, Ta — азот. Показана возможность реализации двух режимов горения в этих системах при низких давлениях азота в зависимости от содержания сорбированной газовой примеси в порошке исходного твердофазного реагента: медленный макродиффузионный при большом и быстрый кинетический при малом количестве десорбирующегося в волне горения газа. Установлено, что критические параметры перехода в спиновое горение в большой степени зависят от наличия флюидной газовой фазы в порошке металла. Установлена природа возникновения спинового режима горения в системе металл — газ при низких давлениях последнего.

© А. С. Мукасьян, В. А. Шугаев, Н. В. Кирьяков, 1993.