

ОБ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИИ ПАРАМЕТРОВ ЗАКОНА СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

А. И. Лесникович

(Минск)

Константы аппроксимационного закона скорости горения $u = \beta r^\nu$ используются в баллистических расчетах [1], что определяет большое значение этих параметров, как характеристик порохов и ВВ. Степенная зависимость скорости горения u от давления p следует также из теории Я. Б. Зельдовича [2], причем для газов и летучих ВВ показатель степени ν_1 равен половине порядка химической реакции n , а для нелетучих — половине отношения энергии активации реакции в конденсированной фазе E_2 и теплоты испарения L [2—6]:

$$\nu_1 = n/2; \nu_2 = E_2/2L. \quad (1)$$

В [7, 8] показано, что скорость горения перхлората аммония (ПХА) определяется газофазными и к-фазными реакциями одновременно, при этом по [8] $2\nu_{12} \approx \nu_1 + \nu_2$. Величинам β и ν дается также качественная интерпретация, согласно которой β характеризует долю протекания реакций в конденсированной, а ν — в газовой фазе; по данным эксперимента β и ν изменяются антибатно [6].

Коэффициенты β для летучих и нелетучих ВВ можно получить из соответствующих формул для скорости горения Зельдовича в виде

$$\beta_1^2 = \frac{2\lambda_1 \eta^{n-1} n! M^n R T_m^{n+2}}{Q_1 (T_m - T_0)^n E_1^{n+1}} k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT_m}},$$

$$\beta_2^2 = \frac{2\lambda_2 \rho_2 k_{02} R T_n^2}{Q_2 E_2} A^{-\frac{E_2}{L}}, \quad (2)$$

где λ — коэффициент теплопроводности; ρ — плотность; Q — тепловой эффект реакции; k_0 , A — предэкспоненты в уравнениях Аррениуса и Клапейрона — Клаузиуса; R — газовая постоянная; T_0 , T_n и T_m — температуры начальная, поверхности и горения; M , η — мольные масса и доля; индексы 1 и 2 относятся соответственно к газовой и конденсированной фазам. В смешанном варианте, рассмотренном в [8], когда $u_{12} = 2\sqrt{u_1 u_2}$, получаем

$$\beta_{12}^2 = 4\beta_1 \beta_2. \quad (3)$$

Из (1) и (2) следует, что β и ν взаимосвязаны. Связь между ними, однако, не представляется тривиальной, поскольку варьирование условий (T_0 , ρ , p , размеров частиц, природы катализаторов, ингибиторов, горючих, соотношения между количествами окислителя и горючего), влияющих на β и ν , вызывает изменение кинетических и теплофизических констант, через которые выражаются константы закона скорости горения.

С целью установления количественной зависимости между β и ν , которую, как показано ниже, можно использовать для анализа пригодности различных моделей горения в применении к конкретным горючим конденсированным системам, а также выяснения факторов, определяющих величину ν , в настоящей работе проанализированы и статистически обработаны экспериментальные данные по разнообразным горючим конденсированным системам (индивидуальным ВВ и смесям), приведенным в [6]. Рассмотрены также полученные в нашей лаборатории результаты исследования влияния катализаторов на скорость

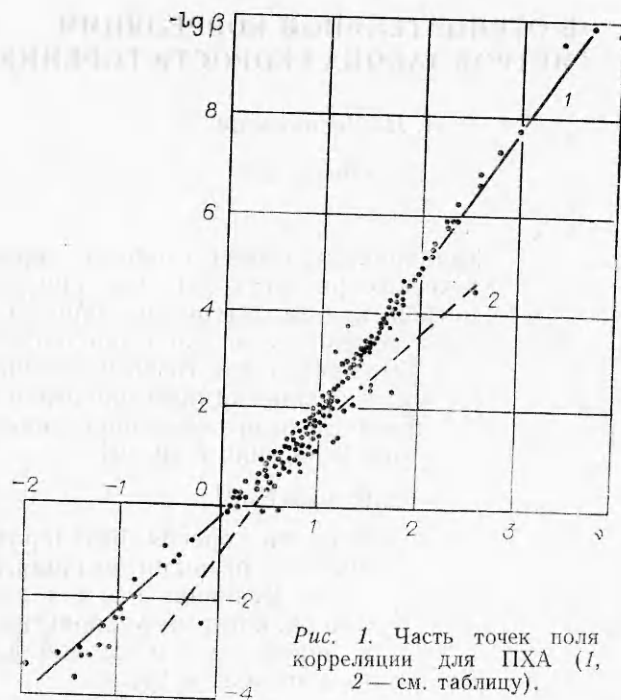


Рис. 1. Часть точек поля корреляции для ПХА (1, 2 — см. таблицу).

горения неотвержденных смесевых композиций на основе ПХА и бутилкаучука (коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,3$; количество различных железосодержащих катализаторов 3%; $p=2,5\div 9,5$ МПа). Обработка данных проводилась на ЭВМ ЕС-1020.

Как видно из рис. 1—3, связь между β и ν удовлетворяет линейной зависимости

$$\lg \beta = a - b\nu \quad (4)$$

типа известного в кинетике компенсационного эффекта $\lg k_0 = a' + b'E$ [9]. Численные значения a и b для различных ВВ и смесей на их основе, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в таблице. Как видно из результатов статистической обработки (см. таблицу и рис. 1—3; рисунки не отражают всю статистическую картину, так как на них не представлены налегающие и близко расположенные точки, но дают представление о разбросе экспериментальных данных), зависимость (4) очень близка к функциональной и удовлетворительно выполняется в интервале значений β , составляющих в некоторых слу-

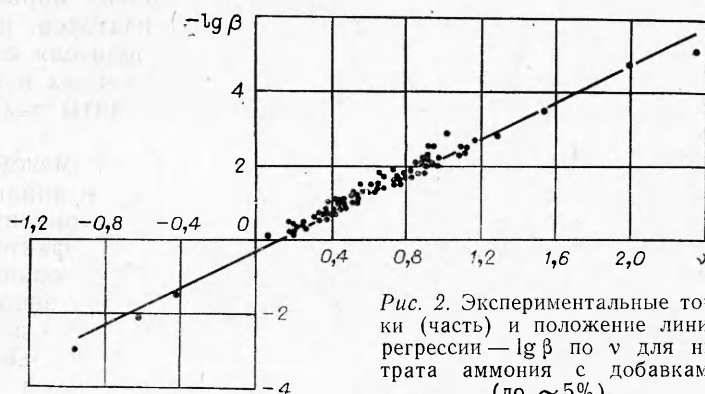


Рис. 2. Экспериментальные точки (часть) и положение линии регрессии $-\lg \beta$ по ν для нитрата аммония с добавками (до $\sim 5\%$).

чаях (перхлорат и нитрат аммония с добавками) 8—13 порядков величины. Экспериментальные значения β других горючих конденсированных систем, приведенных в таблице, изменяются в пределах примерно трех порядков.

Для смесей на основе ПХА связь между β и ν описывается двумя линиями (см. таблицу и рис. 1) с точкой пересечения в области $\nu=0,6\div 0,8$ (расчетное значение $\nu=0,683$; $\lg \beta = -1,014$); большие отклонения¹ от установленных зависимостей обнаружены в пяти случаях из более чем четырехсот проанализированных (смеси с 5% сульфида натрия, $p=40\div 100$ МПа; фуксин, $p=1\div 20$ МПа; 1% поливинилхлорида, $p=10\div 20$ МПа; 0,05% фторида аммония и лития, $p=40\div 100$ и $5\div 7,5$ МПа соответственно (см. в [6] табл. 20, 45, 50, 63)).

Зависимость (4) для нитрата аммония с добавками ($\sim 5\%$) практически не меняется во всем интервале изменения β (см. рис. 2; имеющаяся возможность представления ее двумя пересекающимися линиями не рассматривается вследствие близости параметров этих линий). Явные отклонения наблюдались лишь в двух (из 125) случаях (смеси с 5% дигидроксиалюминийнатрийкарбоната, $p=35\div 100$ МПа; окиси хрома и стеариновой кислоты, $p=30\div 70$ МПа (см. [6], табл.

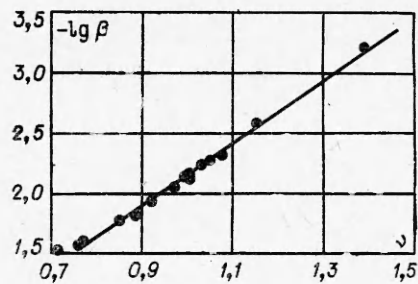


Рис. 3. Почти функциональная зависимость для тротила.

Регрессия $\lg \beta$ по ν и корреляция этих величин для смесей на основе различных ВВ

Основные компоненты смесей	a	Стандартное отклонение для a	$-b$	Стандартное отклонение для b	Коэффициент линейной корреляции, умноженный на -1	Число измерений
ПХА*	0,996	0,034	2,944	0,026	0,99	330
ПХА**	0,280	0,026	1,895	0,031	0,99	97
ПХА+бутилкаучук	0,14	0,10	1,59	0,18	0,96	8
Перхлорат калия	0,67	0,10	2,27	0,12	0,96	29
Нитрат аммония с добавками $\leq 5\%$	0,205	0,026	2,505	0,036	0,99	123
Динаммон	0,55	0,23	3,02	0,40	0,92	11
Нитрат аммония+нитрогуанидин	0,53	0,17	2,78	0,23	0,94	18
Нитрогуанидин	0,41	0,10	2,64	0,13	0,95	42
Аммонит	0,78	0,14	3,05	0,13	0,95	65
Гексамон-1	0,92	0,32	3,00	0,29	0,94	14
Гексоген	-0,04	0,10	1,67	0,10	0,84	118
Тротил	0,396	0,062	2,562	0,063	0,995	15
Тетрил	0,186	0,063	2,013	0,082	0,995	7
Дина	-0,334	0,089	1,40	0,11	0,97	11
Пикриновая кислота	0,250	0,085	2,24	0,11	0,99	8

* Соответствует прямой 1 на рис. 1.
** Соответствует прямой 2 на рис. 1.

¹ Соответствующие им точки при обработке данных отбрасывались.

28, 30)). Формула (4) удовлетворительно выполняется и для других ВВ (см. таблицу и рис. 3). Большие отклонения здесь соответствовали смеси тетрила с 4% бихромата калия и 1% сажи ($p=3\div 10$ МПа) и гексогена с 10% гексафенилэтана ($p=1\div 10$ МПа) и этил- (α -ацетил-3,5-ди-трет-бутил-4-оксициннамата) при $p=3\div 10$ МПа (см. [6], табл. 15, 43).

Обычно вычисление одной из констант закона горения по известной другой не требуется, так как они могут быть определены в одной и той же серии опытов. Важнее выяснить природу взаимосвязи β и ν , а также следствия, вытекающие из нее. Считая в формулах (2) постоянными все величины, за исключением определяющих по (1) значения ν , имеем

$$\lg \beta_1 = a'_1 - b_1 \frac{\nu}{2} + \frac{1}{2} \lg n!, \quad \lg \beta_2 = a'_2 - b_2 \frac{E}{2L} - \frac{1}{2} \lg E_2.$$

Обычно $n \leq 3$, E_2 имеет порядок $\sim 10^4$. Изменение логарифма величины по сравнению с изменением самой величины мало, поэтому приближенно справедливы уравнения

$$\lg \beta_1 = a_1 - b_1 \nu_1, \quad \lg \beta_2 = a_2 - b_2 \nu_2, \quad (5)$$

где в качестве постоянных выступают

$$a_1 = \frac{1}{2} \lg \frac{2\lambda_1 n! k_{01} R T_m^2}{Q_1 E_1 \eta} e^{-\frac{E_1}{R T_m}}, \quad b_1 = \lg \frac{(T_m - T_0) E_1}{M T_m \eta}, \quad (6)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \lg \frac{2\lambda_2 \rho_2 k_{02} R T_n^2}{Q_2 E_2}, \quad b_2 = \lg A. \quad (7)$$

С учетом корреляционного характера соотношения (4), принятые упрощения вполне допустимы. В модели смешанного горения (в к- и газовой фазе) из (3) и (5) следует

$$\lg \beta_{12} = a_{12} - b_1/2 \cdot \nu_1 - b_2/2 \cdot \nu_2, \quad (8)$$

где

$$a_{12} = (a_1 + a_2)/2 + \lg 2. \quad (9)$$

Формально (8) можно свести к (4), предполагая согласованность изменения ν_1 и ν_2 , т. е. изменение кинетических параметров газофазных реакций вслед за изменением их у к-фазных процессов. В простейшем случае $\nu_2 = c\nu_1$ ($c > 0$). Иначе

$$c_1 \nu_2 = c_2 \nu_1. \quad (10)$$

Для введения в (8) показателя ν_{12} используем правило сложения скоростей при горении [8], записав его в виде

$$u'_{12} = u_1^{c_1} + u_2^{c_2}. \quad (11)$$

Тогда $2\nu'_{12} = c_1 \nu_1 + c_2 \nu_2$, $\lg \beta'_{12} = a'_{12} - b'_{12} \nu'_{12}$, где

$$\beta'_{12} = 2 \sqrt{\beta_1^{c_1} \beta_2^{c_2}}; \quad a'_{12} = \lg 2 + \frac{c_1 a_1 + c_2 a_2}{2}; \quad b'_{12} = \frac{c_1^2 b_1 + c_2^2 b_2}{c_1^2 + c_2^2}. \quad (12)$$

Таким образом, и в варианте смешанного горения можно получить линейную зависимость вида (4), т.е. выполнение ее не может быть критерием пригодности той или иной модели горения. Однако в качестве такого критерия можно использовать численные значения констант a и b , найденные из экспериментальных данных (см. таблицу) и из (6), (7), (12).

На примере ПХА рассмотрим возможность использования значений a и b для анализа некоторых особенностей его горения. Физико-химические свойства этого окислителя известны; соответствующие цифровые значения, позволяющие рассчитать коэффициенты a и b , собраны, в частности, в цитированных работах [6—8]. Используя их, находим, что расчетные значения $a_1 \approx 0,23$ меньше, а $a_2 \approx 2,85$ и $b_1 \approx 4,45$, $b_2 \approx 7,68$ больше экспериментальных для прямой 1 (см. рис. 1 и таблицу). Это говорит о том, что в данном случае реализуется аддитивное (к- и газофазное) горение. Действительно, из (1), (10) и (12) легко найти показатели c_1 и c_2 , количественно характеризующие в соответствии с (11) изменение скоростей u_1 и u_2 в простой аддитивной схеме $u_{12} \approx u_1 + u_2$. Эти показатели равны соответственно 0,41 и 0,46, т.е. близки к 0,5. Однако при таких значениях c_1 и c_2 b'_{12} примерно в 2 раза больше найденного из опыта, что обусловлено большой величиной b_2 . Вероятно, при горении давление паров сублимирующегося ПХА меньше, чем измеряемое в модельных опытах, в связи с чем значение b_2 оказывается завышенным.

Таким образом, на участке, соответствующем прямой 1 (см. рис. 1), при использовании выражения (10) удовлетворительно выполняется известная в простом виде из [8] аддитивная схема горения ПХА. Основываясь на этом, соотношение (10) можно использовать и для анализа прямой 2 (см. рис. 1). Полученные для этого случая $c_1 \approx c_2 \approx -0,01$ по модулю на порядок меньше предыдущих и в отличие от них отрицательны, т.е. прямая 2 по аддитивной схеме может быть получена лишь при существенном изменении скоростей к- и газофазного горения по сравнению с их значениями, рассчитанными из кинетических параметров, найденных в модельных, обычно изотермических, опытах. Такое сильное изменение скоростей может свидетельствовать об изменении природы химических реакций, протекающих при горении. Действительно, на линию 2 ложатся точки, соответствующие неустойчивому пульсирующему горению ПХА или смесей, в особенности с ингибирующими добавками типа солей аммония, фторидов, восстановителей жирного и ароматического рядов ($p = 10 \div 50$ МПа). Ингибиторы или вода, накапливающаяся при неустойчивом горении ПХА в реакционном слое, меняют, как считается [6, 10], скорость образования, реакционную способность и химические реакции хлорной кислоты.

В общем случае изменение u_1 и u_2 по сравнению с расчетными может быть вызвано не только изменениями скорости сублимации, характера химических реакций, но и влиянием твердых и газообразных продуктов на реакции основных компонентов, изменением теплопередачи из зоны газофазных реакций и скоростей эндо- и экзотермических стадий к-фазного превращения. На подобную возможность изменения скорости реакции при горении по сравнению с термоллизом указывалось в [2]; в настоящее время эту точку зрения в качественном аспекте можно считать признанной [5, 6, 8, 10]. Экспериментальным подтверждением ее могут служить данные [11], согласно которым аналогия в действии катализаторов при термоллизе и горении наблюдается лишь в случае высокотемпературного нагрева.

Точки, соответствующие смесям ПХА с горючими, например коксом, бутилкаучуком и др. ($p \leq 50$ МПа), располагаются в окрестности пересечения прямых 1 и 2 (см. рис. 1), для которой характерен наибольший разброс экспериментальных данных. В связи с этим указан-

ные смеси лишь приближенно могут быть охарактеризованы приведенными усредненными значениями констант a , b и c_1 , c_2 . Вероятно, их необходимо уточнять в каждом конкретном случае. В частности, для смесей на основе бутилкаучука линия регрессии (см. таблицу) близка к прямой 2, т. е. при переходе от индивидуального ПХА к смеси его с бутилкаучуком константы a и b меняются мало. Такая картина характерна и для горючих конденсированных систем на основе нитрата аммония. Она говорит о том, что при горении смесей значения a и b определяются главным образом особенностями химических превращений индивидуального окислителя.

Расположение экспериментальных точек в области пересечения прямых 1 и 2 на рис. 1 показывает, что при соответствующих параметрах горения и характеристиках топлива процесс горения протекает в условиях, близких к тем, при которых происходят существенные изменения в механизме горения. Это обстоятельство, по крайней мере частично, объясняет причину сосуществования альтернативных точек зрения на природу и место протекания ведущих процессов горения смесей на основе ПХА.

Проведенный в настоящей работе количественный анализ отрицательной корреляции констант закона горения $u = \beta r^n$ показал, что для различных индивидуальных ВВ и смесей имеет место линейная связь между $\lg \beta$ и v ; она может быть объяснена и использована для выяснения отдельных сторон механизма горения горючих конденсированных систем в рамках классической теории горения. В частности, на примере ПХА показана возможность использования зависимости между β и v для выяснения роли к-фазных и газофазных процессов при горении, а также для корректировки расчетных значений скоростей к-фазного и газофазного горения, необходимость которой вызвана несоответствием условий протекания процессов превращения вещества при горении и в модельных опытах. Отмечены немногочисленные случаи нарушения установленной линейной связи (постоянства a и b), которые выходят за рамки случайных ошибок и свидетельствуют о существенно отличающемся механизме горения соответствующих систем.

Поступила в редакцию
2/1 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Серебряков. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М., Оборонгиз, 1962.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12, 98.
3. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
4. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1938, 12, 1, 93.
5. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
6. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М., «Наука», 1976.
7. О. П. Коробейничев, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян. ФГВ, 1972, 8, 3, 378.
8. В. А. Струнин, А. Н. Фирсов и др. ФГВ, 1977, 13, 1, 3.
9. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. Закономерности топохимических реакций. Минск, «Наука и техника», 1976.
10. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.
11. О. П. Коробейничев, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович. ФГВ, 1977, 13, 4, 550.