

О ГОРЕНИИ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА

А. А. Ковальский, Э. В. Конев, Б. В. Красильников

(Новосибирск)

Развивая теорию горения порохов Я. Б. Зельдович [1] на базе ряда работ А. Ф. Беяева [2], пришел к выводу, что выделение тепла при их горении должно целиком происходить в газовой фазе при температуре, близкой к температуре горения. Он же показал, что стационарный режим горения при такой схеме (температура на поверхности горящего пороха принималась постоянной) возможен не всегда, а лишь при начальных температурах t_0 не ниже некоторой предельной.

В дальнейшем было [3] экспериментально установлено, что нитроглицериновый порох устойчиво горит в очень широкой области температур, в том числе и при начальных температурах гораздо более низких, чем предельная температура, вытекающая из критерия Зельдовича. Температура же на поверхности пороха действительно оказалась весьма слабо зависящей от начальной температуры [4]. Таким образом, схема горения, базирующаяся на реакции в газовой фазе, в данном случае не согласуется с опытными данными.

Процесс горения должен быть устойчив, если он регулируется реакциями в конденсированной фазе. Заметим, что при очень малых давлениях [5] устойчивое горение пороха действительно обеспечивается теплом реакций в к-фазе. Однако распространение этой точки зрения на более широкий интервал давлений и начальных температур наталкивается на существенные трудности как качественного (требуется, например, объяснить зависимость скорости горения от давления), так и количественного характера. Отражением этих трудностей явились различные модификации предположения о смене ведущей зоны при изменении условий горения [4, 6—8]. В настоящей работе предпринята попытка внести ясность в этот вопрос. При этом наряду с другими материалами для анализа процесса горения пороха привлечены данные по влиянию лучистой энергии на его горение, а также термографические исследования пороха.

На рис. 1, 1 приведена зависимость скорости горения пороха H от плотности поглощенного им лучистого потока q_1 при атмосферном давлении [8]. В пределах точности измерений зависимость линейна. С учетом того, что температура на поверхности пороха практически постоянна [4], это обстоятельство говорит в пользу гипотезы о регулирующей роли реакций в к-фазе.

В самом деле, из закона сохранения энергии вытекает следующая связь между параметрами горения:

$$c \rho u (t_n - t_0) = q_0 + q_1, \quad (1)$$

где t_n — температура на поверхности горящего пороха, °С; t_0 — его начальная температура, °С; c — средняя от t_0 до t_n теплоемкость пороха

(ниже принимается постоянной и равной $0,34 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$); q_0 — скорость выделения тепла в к-фазе; ρ — плотность пороха.

Приемами, аналогичными использованным Зельдовичем [1], трудно показать в том же приближении, что

$$q_0 = \sqrt{2\lambda \cdot RT_n^2 / E \cdot A \rho Q} e^{-E/2RT_n}. \quad (2)$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности пороха; A — предэкспонент; E — энергия активации; Q — тепловой эффект распада; $T_n = t_n + 273^\circ \text{K}$ —

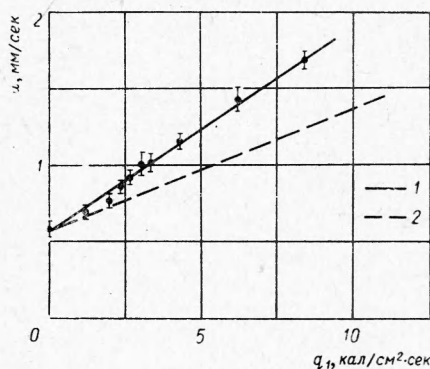


Рис. 1. Зависимость скорости горения пороха Н от плотности лучистого потока.

1 — эксперимент; 2 — расчет по соотношению (3).

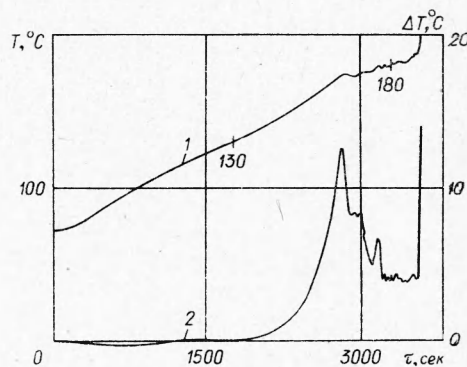


Рис. 2. Термограмма пороха Н, темп нагрева $\sim 0,033^\circ \text{C/сек}$.

1 — температура образца (диаметр 3 и высота 2 мм) в зависимости от времени; 2 — разогрев пороха ΔT по сравнению с эбонитом.

температура на поверхности горящего пороха, $^\circ \text{K}$. В этом приближении q_0 постоянно при $T_n = \text{const}$. Из соотношения (1) тогда легко может быть выведено следующее уравнение прямой:

$$(u - u_0) c \rho (t_n - t_0) = \Delta u c \rho (t_n - t_0) = q_1, \quad (3)$$

где u_0 — скорость горения при $q_1 = 0$; $\Delta u = u - u_0$ — приращение скорости за счет влияния излучения.

Результаты расчетов с помощью соотношения (3) представлены на рис. 1, 2 (принималось, что $c\rho = 0,55 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$, $t_n = 250^\circ \text{C}$, $t_0 = 20^\circ \text{C}$). Полученная зависимость в отличие от экспериментальной имеет меньший угол наклона, причем различие выходит за пределы погрешности измерений. Этот факт можно объяснить, предположив, что в зоне подогрева протекает дополнительная экзотермическая реакция с тепловым эффектом Q^* , не связанная с основной реакцией при $T = T_n$. В этом случае соотношения (1) и (3) преобразуются соответственно к виду

$$c \rho u \left(t_n - t_0 - \frac{Q^*}{c} \right) = q_0 + q_1 \quad (4)$$

и

$$c \rho \left(t_n - t_0 - \frac{Q^*}{c} \right) \Delta u = q_1, \quad (5)$$

причем из условия совпадения соотношения (5) с экспериментом вытекает, что Q^*/c должна быть величиной около 90°C .

Для проверки указанного предположения было проведено термографическое исследование пороха Н. На рис. 2 приведены результаты одного из опытов. Образец и эбонитовый эталон подвешивались внутри пробирки, нагреваемой в термостате типа У-8. Как следует из рис. 2, у пороха Н при температурах выше $\sim 130^\circ\text{C}$ действительно имеет место экзотермическое превращение, заканчивающееся до начала реакции, воспламеняющей порох. При этом оценка теплового эффекта превращения Q^* по термограммам дает величину $\sim 26 \text{ кал/г}$ ($Q^*/c \simeq 80^\circ\text{C}$, что вполне удовлетворительно согласуется с приведенным выше значением).

Следует отметить, что значительные разогревы пороховых образцов при нагреве были обнаружены и авторами работ [9, 10]. Оказалось, что разогрев пороха тем больше, чем больше в нем содержится стабилизирующих добавок (централита или дифениламина). Величина Q^* может быть получена, наконец, из зависимости скорости горения пороха от начальной температуры, когда лучистый поток в порох практически отсутствует ($q_1 \simeq 0$). Для этой цели удобно воспользоваться соотношением (4), преобразованным к виду

$$\Delta u \left(t_{\text{н}} - \frac{Q^*}{c} \right) = u \cdot t_0, \quad (6)$$

где $\Delta u = u - u_0$; u_0 — скорость горения при 0°C .

На рис. 3 показана зависимость скорости горения нитроглицеринового пороха от начальной температуры при атмосферном давлении. Как видим, вытекающая из соотношения (6) линейная зависимость действительно наблюдается на опыте. При этом величина Q^*/c , оцененная по наклону кривой, получается равной $80\text{--}90^\circ\text{C}$ (если $t_{\text{н}} \simeq 250^\circ\text{C}$) в хорошем соответствии с приведенными выше оценками.

Для более детального изучения закономерностей горения нитроглицеринового пороха были проведены измерения скорости его горения в зависимости от начальной температуры при повышенных давлениях. Одновременно измерялась температура на поверхности горящего пороха.

Измерение температуры производилось тонкими (в виде ленточки толщиной $\sim 5 \mu$ и шириной $\sim 60 \mu$) термопарами марганцин — константан. В части опытов они располагались на границе между порохом и эбонитом, в некоторых опытах заделывались внутрь порохового образца. Скорость горения измерялась двумя термопарами, заделанными в порох на определенном расстоянии друг от друга. Температура на поверхности горящего пороха определялась по точке с минимальным значением производной dt/dx на характерном (вызванном экзотермическими реакциями) изгибе температурного профиля $t(x)$.

Измерения производились в

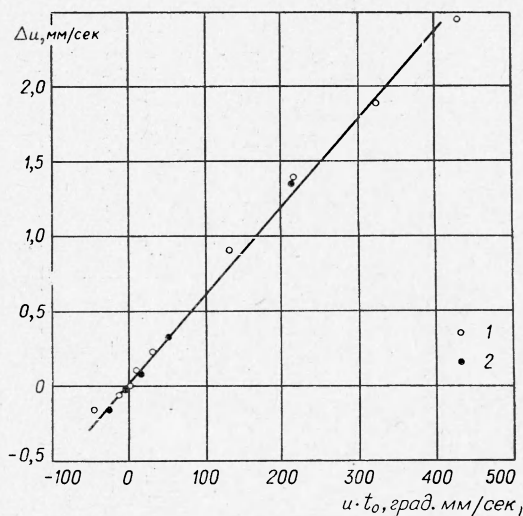


Рис. 3. Зависимость скорости горения пороха от начальной температуры в специальных координатах.

1 — по данным [3]; 2 — по данным табл. 1.

Таблица 1
Зависимость u (p , t_0), мм/сек

p , атм	t_0	u	t_0	u	t_0	u	t_0	u	t_0	u	t_0	Q^*/c , °C	Q^* , кал/г
1*	-78	$0,35 \pm 0,01$	-10	$0,50 \pm 0,02$	+22	$0,60 \pm 0,03$	+60	$0,84 \pm 0,03$	+115	$1,86 \pm 0,05$	$80 \div 90$	$80 \div 90$	~ 29
5	-62	$0,92 \pm 0,05$	—	—	+22	$1,48 \pm 0,04$	+60	$1,77 \pm 0,04$	+111	$2,57 \pm 0,07$	~ 80	~ 80	~ 27
11	-63	$1,40 \pm 0,08$	-19	$1,73 \pm 0,14$	+22	$2,21 \pm 0,05$	+61	$2,74 \pm 0,24$	+121	$3,55 \pm 0,11$	$80 \div 90$	$80 \div 90$	~ 29
21	-61	$2,17 \pm 0,08$	-30	$2,36 \pm 0,14$	+28	$2,98 \pm 0,18$	+62	$3,96 \pm 0,20$	+104	$4,73 \pm 0,65$	~ 90	~ 90	~ 31
31	-60	$3,26 \pm 0,14$	-25	$3,45 \pm 0,09$	+28	$4,51 \pm 0,15$	+63	$5,16 \pm 0,15$	+102	$6,50 \pm 0,26$	~ 80	~ 80	~ 27
41	—	—	-25	$4,34 \pm 0,11$	+30	$5,41 \pm 0,13$	+63	$6,34 \pm 0,27$	+103	$7,33 \pm 0,27$	~ 80	~ 80	~ 27
51	—	—	-22	$5,07 \pm 0,12$	+37	$6,43 \pm 0,12$	+63	$7,33 \pm 0,27$	+103	$8,64 \pm 0,34$	~ 90	~ 90	~ 31

* Измерения производились в атмосфере азота на образцах диаметром 20 мм.

Таблица 2
Зависимость t_n (p , t_0)

$p, \text{ атм}$	t_0	t_n	t_0	t_n	t_0	t_n	t_0	t_n	t_0	t_n	Средние значения
5	-62	281 ± 18	—	—	+22	281 ± 15	+60	286 ± 16	+111	293 ± 10	286 ± 17
11	-63	~ 300	-19	307 ± 30	+25	301 ± 18	+61	315 ± 13	+121	314 ± 6	305 ± 21
21	-61	~ 291	-30	321 ± 19	+28	318 ± 32	+62	344 ± 11	+104	347 ± 11	326 ± 11
31	-60	~ 328	-25	331 ± 12	+28	330 ± 40	+63	349 ± 12	+103	347 ± 25	339 ± 23
41	—	—	-25	338 ± 17	+23	345 ± 9	+63	333 ± 18	+102	360 ± 11	346 ± 15
51	—	—	-22	369 ± 31	+37	354 ± 34	+63	374 ± 13	+103	388	365 ± 30

атмосфере азота в бомбе постоянного объема на образцах одной партии диаметром 7 мм. Чтобы давление существенно не возрастало по мере сгорания пороха, к бомбе подключалась дополнительная емкость. Положительная начальная температура задавалась с помощью трубчатой электрической печи, отрицательная — с помощью криостата, работающего на жидком азоте.

Точность задания составляла несколько градусов. Образцы поджигались нихромовой спиралью с применением пороховой стружки. Сигналы термпар фиксировались на шлейфном осциллографе Н-700.

Результаты измерений скорости горения пороха Н (средние из 5—10 опытов) при различных давлениях и начальных температурах представлены в табл. 1 и на рис. 4. В табл. 2 представлены результаты измерения температуры на поверхности горящего пороха при тех же условиях.

Как следует из табл. 2, температура на поверхности горящего пороха при повышенных давлениях, как и при 1 атм, весьма слабо зависит от начальной температуры. Хотя и имеется некоторая тенденция к росту t_n при увеличении t_0 (отмеченная также при 1 и 20 атм в работе [13]), она лежит в пределах погрешности измерений и может быть, например, следствием уменьшения теплоотвода в концы термопары. При этом средние значения T_n хорошо совпадают с измеренными при комнатной температуре Похилом [5], а их отличие от данных Зенина [14], также полученных при комнатной температуре, находится в пределах погрешности измерений.

На рис. 5 представлены данные табл. 1. Нетрудно убедиться, что уравнение (6), а следовательно, вытекающая из него зависимость скорости горения пороха Н от начальной температуры вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом и при повышенных давлениях. Оцененная по графику величина Q^*/c приведена в табл. 1 и имеет примерно ту же величину, что и при атмосферном давлении.

Остановимся теперь на зависимости скорости горения пороха Н от давления. Как уже отмечалось выше, температура на поверхности горящего пороха Н при повышенных давлениях весьма слабо зависит от начальной температуры. Это обстоятельство говорит в пользу предположения, что она определяется температурой кипения нитроглицерина и динитротолуола (летучих компонентов пороха). Оказалось, что зависимость T_n от давления также не противоречит этому предположению. В самом деле, при кипении она должна описываться соотношением Клапейрона — Клаузиуса

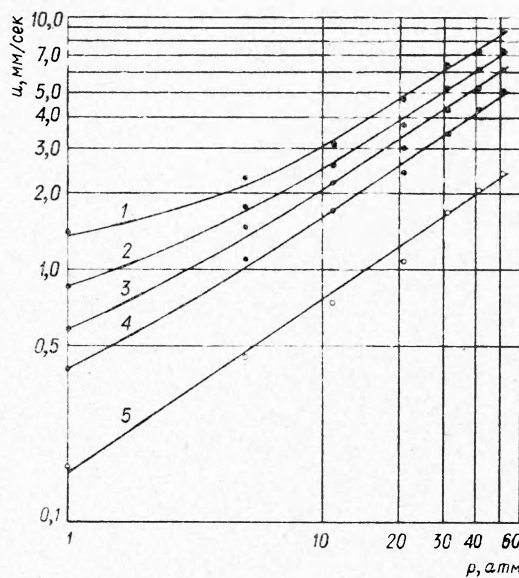


Рис. 4. Зависимость скорости горения пороха Н от давления.

1 — $t_0 = 100^\circ \text{C}$; 2 — $t_0 = 60^\circ \text{C}$; 3 — $t_0 = 23^\circ \text{C}$; 4 — $t_0 = -30^\circ \text{C}$;

$$5 - u \cdot \frac{t_n - t_0 - Q^*/c}{T_n}.$$

$$p = K \cdot e^{-\Lambda/RT_p}, \quad (7)$$

где Λ — теплота испарения, K — некоторая константа.

На рис. 6 представлены данные табл. 2 в координатах $\lg p - \frac{1}{T_p}$.

Прямая 1, проведенная для теплоты испарения ~ 26 ккал/моль, достаточно хорошо согласуется с экспериментальными точками. Лишь при 1 атм среднее значение, взятое из работы [4], не укладывается на прямую, по-видимому, оно несколько завышено в пределах погрешности измерений.

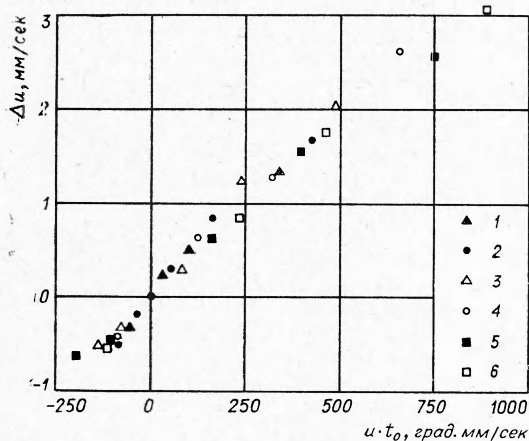


Рис. 5. К оценке теплоты экзотермического превращения в порохе (Q^*).

Давление, атм: 1 — 5; 2 — 11; 3 — 21; 4 — 31; 5 — 41; 6 — 51.

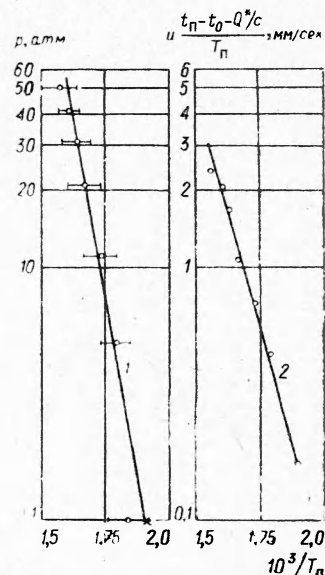


Рис. 6. К оценке теплоты испарения летучих (1) и энергии активации пороха (2).

* — соответствует температуре 250° С.

Тем не менее значение t_p при 1 атм ($250 \div 270^\circ \text{C}$) хорошо согласуется с оценками температуры кипения чистых нитроглицерина ($\sim 250^\circ \text{C}$) и динитротолуола ($\sim 280^\circ \text{C}$) [11]. Величина теплоты испарения Λ также не противоречит оценкам Беляева (~ 18.5 ккал/моль у нитроглицерина, ~ 17 ккал/моль у динитротолуола). Она несколько больше, чем у чистых компонентов, возможно, вследствие их взаимодействия с нитроклетчаткой. Это взаимодействие (желатинизация) протекает с выделением тепла [12].

Следует отметить, однако, что надежность выводов из измерений t_p невелика из-за большой погрешности. Дополнительную информацию по этому вопросу можно получить из сравнения экспериментальной зависимости скорости горения от давления с зависимостью, вытекающей из предположений, что процесс горения пороха регулируется реакциями в к-фазе и температура на поверхности пороха определяется температурой кипения летучих компонентов.

При этих предположениях выражение для скорости горения, как следует из соотношения (4) при $q_1 \approx 0$ с учетом выражений (2) и (7),

может быть представлено в виде¹

$$u = \frac{T_n \sqrt{2\lambda \frac{R}{E}} A Q p \cdot e^{-E/2RT_n}}{c p \left(t_n - t_0 - \frac{Q^*}{c} \right)} = \frac{B \cdot T_n \cdot p^{E/2\lambda}}{c p \left(t_n - t_0 - \frac{Q^*}{c} \right)} \quad (8)$$

или после несложных преобразований $u \frac{t_n - t_0 - \frac{Q^*}{c}}{T_n} = \text{const} \cdot e^{-E/2RT_n}$

Полученное соотношение дает возможность, используя данные табл. 1 и 2, найти энергию активации E . Наклон прямой 2 на рис. 6 соответствует энергии активации ~ 35 ккал/моль, что хорошо согласуется со значением, полученным Сербиновым [15] для нитроэфиров путем анализа многочисленных данных (35 ± 1 ккал/моль). Это значение хорошо согласуется также со значением, полученным из опытов по зажиганию пороха Н [17].

Используя найденные значения энергии активации и теплоты испарения, можно рассчитать далее показатель степени в зависимости скорости горения от давления (8). Его величина при этом оказывается равной $\nu = \frac{E}{2\lambda} = \frac{35,0}{2 \cdot 26,0} = 0,67$ и хорошо совпадает с экспериментальной, равной 0,68 (см. рис. 4, 5). Заметим, кстати, что если зависимость скорости горения пороха Н от давления отложить в координатах $\lg u - \lg p$, то она имеет довольно сложный вид (см. рис. 4, 1—4). Наклон кривых возрастает с увеличением давления, что особенно сильно проявляется при повышенных начальных температурах. Указанное обстоятельство, однако, действительно должно иметь место вследствие зависимости предстепенного множителя в соотношении (8) от давления

(через T_n). В координатах $\lg u \frac{t_n - t_0 - \frac{Q^*}{c}}{T_n} - \lg p$ (см. рис. 4, 5)

все измерения при различных давлениях и начальных температурах вполне удовлетворительно укладываются на одну прямую.

Таким образом, все разнобразные данные по горению пороха Н (в частности, зависимости скорости распространения горения от давления, от начальной температуры, от плотности лучистого потока) как качественно, так и количественно хорошо объясняются с точки зрения предположения, что скорость горения пороха регулируется реакциями в к-фазе, в то время как температура на поверхности горящего пороха определяется температурой кипения летучих компонентов.

Поступила в редакцию
20/VII 1967

¹ Марголин и Похил [16], исходя из предположения о существенной роли растворения продуктов полураспада в к-фазе, получили зависимость скорости горения от дав-

ления вида $u \sim p^{2L}$, совпадающую по форме с соотношением (8). Однако величина L , входящая в полученное ими уравнение (т. е. теплота растворения), не может быть большой. Следовательно, энергия активации $E = 2\nu L$ ($\nu \approx 0,7$) [14] в этом случае также должна быть мала в противоречии с величиной, вытекающей из других измерений [15, 17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11.
2. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1938, 12, 1; ЖФХ, 1940, 14, 1009; Сб. статей по теории взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1940.
3. А. И. Коротков, О. И. Лейпунский. Сб. «Физика взрыва», № 2, Изд-во АН СССР, 1953, 213.
4. В. В. Александров, Э. В. Конев и др. ФГВ, 1966, 1.
5. П. Ф. Похил. Докт. дисс. ИХФ АН СССР. М., 1955.
6. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, 141, 5.
7. П. Ф. Похил, О. И. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, 145, 860.
8. Э. В. Конев, С. С. Хлевой. ФГВ, 1966, 4.
9. B. L. Crowford, H. S. Isbin. Office Sci. Res. and Develop. Rep., 1943, 1713.
10. К. Хуггет. Сб. «Жидкие и твердые ракетные топлива». ИЛ, 1959.
11. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 12, 1.
12. Г. Брунсвиг. Бездымный порох. ОНТИ, Госхимиздат, 1933, стр. 39.
13. А. А. Зенин, О. И. Нефедова. ФГВ, 1967, 3, 1.
14. А. А. Зенин. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1964.
15. А. И. Сербинов. ЖФХ, 1959, 33, 12.
16. А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1963, 150, 6.
17. А. А. Ковальский, С. С. Хлевой, В. Ф. Михеев. ФГВ, 1968, 4, 1.