

О СТАБИЛИЗАЦИИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов

Из соотношений теории тепловой неустойчивости горения [1, 2] следует, что область устойчивого распространения горения конденсированных веществ чрезвычайно узка. При учете только тепловой инерционности прогретого слоя конденсированной фазы устойчивое горение осуществляется

$$\text{при } r=0, \text{ если } k < 1, \quad (1)$$

$$\text{при } r \neq 0, \text{ если } r > (k-1)^2/(k+1), \quad (2)$$

где

$$r = (\partial T_1^0 / \partial T_0)_p; \quad k = \beta (T_1^0 - T_0); \quad \beta = (\partial \ln m^0 / \partial T_0)_p;$$

T_1^0 — температура поверхности в стационарном адиабатическом режиме; T_0 — начальная температура; E_1 — энергия активации реакции в конденсированной фазе; m^0 — массовая скорость горения.

Первое условие выполняется для ограниченного круга веществ с низкой температурой кипения (малые значения $T_1^0 - T_0$) или с высокой температурой ведущего пламени (малые β). Второе условие имеет более общий характер, но в сочетании с выражением

$$r = s(k-1), \quad (3)$$

где

$$s = 2R(T_1^0)^2 / [E_1(T_1^0 - T_0)],$$

полученным из соотношений для скорости стационарного горения [1], дает область устойчивого горения в виде очень малого сегмента, заключенного между кривой 2 и прямой 5 (рис. 1).

В неадиабатическом режиме область устойчивого горения еще более сужается. Если характеризовать потери тепла величиной $a\theta\chi$ [3], где a — коэффициент порядка нескольких единиц, $\theta = T_2^0 - T_0$ — перепад температуры между горячим газом и холодной стенкой; $\chi = \lambda / (mcd_3)$ — отношение толщины прогретого слоя к диаметру заряда (величина обратная критерию Пекле), то при увеличении теплотерь кривая 2, закрепленная в точке $k=1, r=0$, смещается против часовой стрелки по закону [3]

$$r = (k-A)^2 / (k+A), \quad (4)$$

где $A = 1 - a\beta\theta\chi$.

При увеличении роли теплотерь (уменьшении диаметра заряда) $a\beta\theta\chi$ увеличивается, A уменьшается, предельное значение r , необходимое для обеспечения устойчивости горения, растет. Когда оно превысит стационарную величину $r = s(k-1)$, горение затухнет. Критерий χ достигнет предельного значения $\chi_{кр}$.

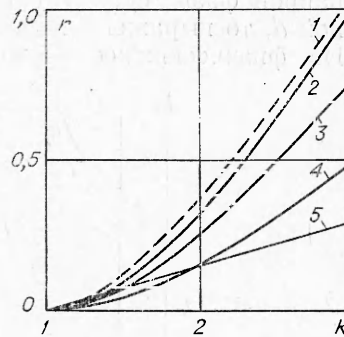


Рис. 1. Устойчивость горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе.

Линии проведены по формулам: 1 — (4) (при $A=0,95$), 2 — (2), 3 — (23) (при $\alpha\Delta=0,3$), 4 — (24), 5 — (3) (при $s=0,15$).

Из (3) и (4) можно получить предельное условие горения в виде¹

$$a\beta\theta\lambda/(mcd_{кр}) \leq s/2. \quad (5)$$

Поскольку в теории [3] критический диаметр горения газа (или легколетучего ВВ, при $k \ll 1$) равен $a\beta\theta\lambda/(mc)$, из (5) следует, что критический диаметр $d_{кр}$ горения веществ со значительным тепловыделением в конденсированной фазе по крайней мере в $2/s$ раз больше $d_{кр}$ горения газа (при одинаковой предельной скорости горения). Для обычных ВВ $s \approx 0,1 \div 0,2$ (на рис. 1 принято $s=0,15$) соответственно величина $2/s = 20 \div 10$. Это еще одно проявление тепловой неустойчивости горения.

В свете рассмотренных выводов теории тот факт, что горение конденсированных веществ столь распространено в природе, представляется, если не противоестественным, то во всяком случае несколько неожиданным. Очевидно, имеются дополнительные, не учитывавшиеся до сих пор, пути стабилизации горения. Можно предположить, что один из них — образование на поверхности горения слоя раскаленных частиц. Такие слои (в виде частиц углерода или золы) образуются на поверхности обычных горючих (дерево, торф, пластмассы, смолы) смесевых порохов, содержащих органические горючие и компоненты минерального происхождения, а также на поверхности нитроклетчатки и порохов на ее основе как результат обугливания остатков волокон целлюлозы. Горение взрывчатых веществ, применяемых в угольной промышленности, существенно интенсифицируется углем, попадающим на поверхность заряда со стенок шпура, в котором заряд находится [4].

Слой частиц на поверхности горения может влиять на процесс по-разному, в частности взаимодействуя с исходным веществом или продуктами его превращения. В настоящей работе этот аспект проблемы не рассматривается. Частицы считаются инертными, и слой их, находящийся на поверхности, действует только своей тепловой инерционностью. Запас тепла, аккумулированного в слое, помогает гасить колебания температуры поверхности, расширяя таким образом область устойчивого горения. Это своеобразное теплодемпфирующее действие слоя инертных частиц и является предметом данной статьи.

Влияние поверхностного инертного слоя на устойчивость горения конденсированных веществ

Если в стационарном режиме горения на поверхности конденсированной фазы существует слой химически инертного вещества толщиной d , то выражения для критерия устойчивости (1) и (2) изменяются. Из физических соображений ясно, что наличие слоя, обладающего

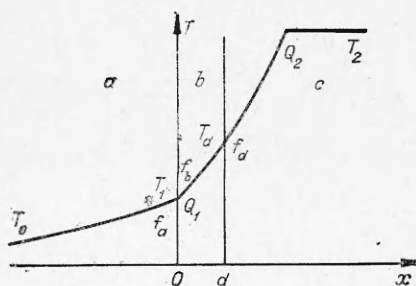


Рис. 2. Схема модели горения.
а) конденсированная фаза топлива, б) — инертный слой, с — газовая фаза.

тепловой инерционностью, должно привести к повышению устойчивости горения.

Исследуем влияние такого слоя на устойчивость для простейшей модели горения конденсированного вещества. Предположим, что химические реакции протекают в двух бесконечно узких зонах — на поверхности $x=0$ (рис. 2) и в газе. Температуры зон и интенсивности тепловыделения равны соответственно T_1, T_2, Q_1, Q_2 (отрицательное значение Q_1 соответствует поглощению тепла на поверхности).

¹ В [3] ошибочно $s/8$.

Обозначим через ρ и $\rho_1 = \alpha\rho$ — плотности конденсированного топлива и инертного слоя; их удельные теплоемкости и коэффициенты теплопроводности λ и c будем считать одинаковыми, а коэффициенты температуропроводности будут связаны соотношением

$$\kappa_1 = \lambda/\rho_1 c = \lambda/\rho c \cdot \rho/\rho_1 = \kappa/\alpha. \quad (6)$$

Из закона сохранения массы $\rho_1 u_1^0 = \rho u^0$ имеем связь между линейной скоростью горения u^0 и скоростью уноса массы инертного слоя

$$u_1^0 = (\rho/\rho_1)u^0 = u^0/\alpha. \quad (7)$$

В системе координат, связанной с поверхностью горения, в стационарном режиме имеем распределение температур в топливе (зона a)

$$T_a^0 = T_0 + (T_1^0 - T_0) \exp(u^0 x/\kappa), \quad (8)$$

в инертном слое (зона b)

$$T_b^0 = T_0^* + (T_1^0 - T_0^*) \exp(u^0 x/\kappa). \quad (9)$$

Здесь величины с индексом 0 сверху относятся к стационарному режиму, T_0 — начальная температура, $T_0^* = T_0 + (Q_1/c)$. Выражения (8) и (9) следуют из решения стационарного уравнения теплопроводности при учете (6) и (7).

Исследование устойчивости будем вести методом, изложенным в [5]. Наложим на стационарный режим малое возмущение с временной зависимостью вида $\exp \Omega t$. Из решения нестационарного уравнения теплопроводности в зоне a следует связь между амплитудами возмущений температуры на поверхности δT_1 , внутреннего градиента температуры на поверхности δf_a и массовой скорости горения $\delta m = \rho \delta u$

$$z \frac{\delta T_1}{T_1^0 - T_0} - \frac{\delta f_a}{f_a^0} + \frac{1}{z} \frac{\delta m}{m^0} = 0, \quad (10)$$

причем

$$z = 0,5[1 + (1 + 4\omega)^{1/2}], \quad \omega = \Omega \kappa / (u^0)^2.$$

Из закона сохранения энергии на поверхности горения

$$\lambda f_b + \rho u Q_1 = \lambda f_a,$$

где f_b — внешний градиент температуры на поверхности, следует связь между δf_a , δf_b и δm

$$\frac{\delta f_a}{f_a^0} - \frac{\delta f_b}{f_b^0} + \frac{Q_1}{c(T_1^0 - T_0)} \frac{\delta m}{m^0}. \quad (11)$$

Считая, что скорость горения однозначно связана с температурой поверхности, имеем:

$$\delta m = \frac{\delta m^0}{dT_1^0} \delta T_1 = m^0 \frac{d \ln m^0}{dT_0} \frac{dT}{dT_1^0} \delta T_1$$

или

$$\frac{\delta m}{m^0} = \frac{k}{r} \frac{\delta T_1}{T_1^0 - T_0}. \quad (12)$$

В области, занимаемой инертным слоем (зона b), уравнение теплопроводности имеет вид

$$\rho_1 c (\partial T / \partial t) = \lambda (\partial^2 T / \partial x^2) - \rho_1 u_1 c (\partial T / \partial x).$$

При подстановке в него $T_b = T_b^0 + \delta T_b \exp(\Omega t)$ приходим к следующему выражению для амплитуды возмущения температуры:

$$\delta T_b = - (u_1^0 \delta u_1 / \kappa_1 \Omega) (T_1^0 - T_0^*) \exp(u^0 x / \kappa) + C_1 \exp(z \cdot u^0 x / \kappa) + C_2 \exp(z_2 \cdot u^0 x / \kappa),$$

где $z_{1,2} = 0,5 [1 \pm (1 + 4\alpha\omega)^{1/2}]$, а C_1, C_2 — постоянные интегрирования.

Из выражения для δT_b найдем связь между постоянными интегрирования и возмущениями температуры на поверхности конденсированного топлива, массовой скорости горения и внешнего (со стороны инертного слоя) градиента температуры на поверхности f_b :

$$\frac{\delta T_1}{T_1^0 - T_0} = \frac{1 - q}{\alpha\omega} \frac{\delta m}{m^0} + \frac{C_1}{T_1^0 - T_0} + \frac{C_2}{T_1^0 - T_0}, \quad (13)$$

$$\frac{\kappa \delta f_b}{u^0 (T_1^0 - T_0)} = - \frac{1 - q}{\alpha\omega} \frac{\delta m}{m^0} + \frac{C_1 z_1}{T_1^0 - T_0} + \frac{C_2 z_2}{T_1^0 - T_0}. \quad (14)$$

Здесь введено обозначение $q = Q_1 / [c (T_1^0 - T_0)]$.

Рассматривая δT_b на границе инертного слоя и газовой фазы, т. е. при $x = d$, получим

$$\delta T_d / (T_1^0 - T_0) = - (1 - q) / \alpha\omega \cdot \delta m / m^0 \cdot \exp \Delta + C_1 / (T_1^0 - T_0) \exp(z_1 \Delta) + C_2 / (T_1^0 - T_0) \exp(z_2 \Delta), \quad (15)$$

$$\kappa / u^0 \cdot \delta f_d / (T_1^0 - T_0) = - (1 - q) / \alpha\omega \cdot \delta m / m^0 \exp \Delta + C_1 z_1 / (T_1^0 - T_0) \cdot \exp(z_1 \Delta) + C_2 z_2 / (T_1^0 - T_0) \cdot \exp(z_2 \Delta), \quad (16)$$

где δT_d и δf_b — возмущения температуры и градиента на внешней границе инертного слоя; $\Delta = u^0 d / \kappa$ — безразмерная толщина инертного слоя.

В газовой зоне, которая считается безынерционной, справедливо соотношение (коэффициент теплопроводности газа такой же, как у конденсированной фазы)

$$\rho u c T_d + \rho u Q_2 = \lambda f_d + \rho u c T_2,$$

из которого следует

$$\delta T_d / (T_1^0 - T_0) + (1 - q) \cdot \delta m / m^0 \cdot \exp \Delta = \kappa \delta f_d / u^0 (T_1^0 - T_0) + \delta T_2 / (T_1^0 - T_0). \quad (17)$$

Наконец, учитывая, что скорость горения однозначно определяется максимальной температурой в газе, имеем

$$\frac{\delta m}{m^0} = \frac{k}{T_1^0 - T_0} \delta T_2, \quad (18)$$

так как в стационарном режиме при равенстве теплоемкости газовой и конденсированной фаз изменения начальной температуры и температуры горения одинаковы.

Таким образом, получено девять однородных уравнений (10) — (18) для такого же количества неизвестных: $\delta m, C_1, C_2, \delta T_1, \delta T_d, \delta T_2, \delta f_d, \delta f_b$

и δf_a . Простые вычисления приводят к условию разрешимости этой системы, т. е. к характеристическому уравнению для частоты:

$$1/k = (1-q) \exp \Delta + \exp(\Delta/2) \{ [q - 1/z + r/k \cdot (1-z)] \operatorname{ch}(\Delta y_1/2) + 1/y_2 \cdot [q - y/z + r/k \cdot (2 - 1 - 2\alpha\omega)] \operatorname{sh}(\Delta y_1/2) \}, \quad (19)$$

где $y = (1+4\omega)^{1/2}$, $y_1 = (1+4\alpha\omega)^{1/2}$. Из этого уравнения можно получить области устойчивого ($\operatorname{Re}\omega < 0$) и неустойчивого ($\operatorname{Re}\omega > 0$) режимов горения при любой толщине инертного слоя (лишь бы он не простирался до зоны химической реакции в газовой фазе).

В частном случае нулевой толщины инертного слоя имеем характеристическое уравнение

$$1/k = 1 - 1/z + r/k \cdot (1-z), \quad (20)$$

из которого следуют условия устойчивости (1), (2).

При $\Delta \ll 1$ из (19) с точностью до Δ^2 получим

$$1/k = 1 - 1/z + r/k \cdot (1-z) - \Delta\alpha\omega \cdot (r/k) + \Delta^2 \cdot (\alpha\omega/2) \cdot (q - 1/z - r/k \cdot z) \quad (21)$$

Отсюда видно, что при постоянной температуре поверхности ($r=0$) в линейном по Δ приближении условие устойчивости ($k < 1$) не меняется. Переписав (21) для этого случая в виде

$$(k-1)/k = 1/z + \Delta^2 \cdot \alpha\omega/2 (1/z - q),$$

легко заметить, что минимальное значение правой части, которое достигается при

$$\omega_{\min} = 1/\Delta^{4/3} q^{2/3} \gg 1,$$

равно $3/2\Delta^{2/3} q^{1/3}$. Следовательно, для того чтобы режим горения был устойчив необходимо

$$k < 1 - 3/2 \cdot \Delta^{2/3} q^{1/3}. \quad (22)$$

Таким образом, для режима горения при постоянной температуре поверхности, которому отвечает условие $q < 0$ (испарение), наличие инертного слоя увеличивает устойчивость горения. Для переменной температуры поверхности ($r \neq 0$) достаточно ограничиться в (21) линейным по Δ членом

$$1/k = 1 - 1/z + r/k \cdot (1-z) - \alpha\Delta\omega \cdot r/k.$$

Считая $\Delta \ll 1$, получим критерий устойчивости

$$r > (k-1)^2/(k+1) \cdot [1 - \alpha\Delta k/(k+1)]. \quad (23)$$

Устойчивость горения увеличивается при любом знаке источника тепла в конденсированной фазе.

При достаточно толстом ($\Delta \gg 1$) прогревом слое связь между r и k на пределе устойчивости имеет вид

$$r = (k-1)^2/2(k+1). \quad (24)$$

В присутствии слоя частиц, толщина которого много больше михельсоновой, критическая величина r вдвое меньше, чем в отсутствие стабилизирующего слоя. Предельное соотношение (24), а также зависимость r от k по формуле (23) при $\alpha\Delta = 0,3$ представлены на рис. 1, 3, 4.

Сравнение теории с опытом

Стабилизирующее влияние порошкообразных добавок на горение конденсированных веществ предугадывалось давно. Еще К. К. Андреев замечал, что тротил при поджигании не загорается, пока на поверхности не образуется слой сажи. Он же демонстрировал устойчивое горение нитроглицерина (который представляет собой классический пример неустойчиво горящего вещества), насыпав на его поверхность слой маковых зерен. Эти эффекты объяснялись в духе теории гидродинамической неустойчивости горения [6]. Как теперь ясно, влияние тепловой неустойчивости в случае нитроглицерина было существенным, а в случае тротила — определяющим.

Многочисленные примеры стабилизирующего влияния слоя частиц на поверхности горения приведены в [7]. На рис. 3 изображена зависимость предельной скорости горения ароматических С-нитросоединений от коэффициента избытка окислителя

$$\alpha_{ок} = O / (2C + H/2),$$

где O, C, и H — количество атомов кислорода, углерода и водорода в молекуле нитросоединения. Предельные скорости горения на рис. 3 получены как скорости при наименьшем давлении, когда наблюдалось устойчивое горение в трубках из плексигласа диаметром 7 мм. Чем меньше $\alpha_{ок}$, тем больше возможность образования частиц углерода на поверхности горящего вещества, тем выше устойчивость горения, тем меньше предельное значение $1/\lambda = m_{кр} d_{кр}$, при котором процесс становится устойчивым. Следует заметить, что определяющей величиной является именно скорость, а не давление. У имеющих почти одинаковую предельную скорость мононитротолуола и тринитро-*м*-ксилола предельные давления различаются в несколько десятков раз (около 250 и меньше 10 ат соответственно).

Интересны в указанном отношении также опыты по добавлению к ВВ небольшого количества (5%) сажи. Предельная скорость горения тринитрорезорцина и тринитрофлороглуцина уменьшилась при этом в несколько десятков раз — для тринитрорезорцина от 1,5 до 0,03—0,04 г/(см²·с). Предельное давление понизилось от 100—200 ат до атмосферного. В случае веществ с малым $\alpha_{ок}$ (много собственного углерода) влияние добавления сажи гораздо меньше. Для тринитробензойной кислоты, например, предельная скорость при добавлении сажи уменьшилась всего в два раза — от 0,15 до 0,08 г/(см²·с).

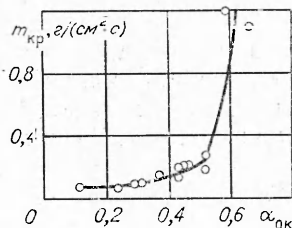


Рис. 3. Связь между коэффициентом избытка окислителя и предельной скоростью горения для ароматических С-нитросоединений. Точки отвечают следующим ВВ (слева направо): *м*-мононитротолуол, 2,4-динитротолуол, *м*-динитробензол, тринитро-*м*-ксилол, тринитротолуол, 2,4-динитрорезорцин, тринитроанилин, тринитробензол, тринитрохлорбензол, тринитробензойная кислота, тринитрофенол, тринитрорезорцин, тринитрофлороглуцин.

Можно полагать, что в данном случае причина влияния углерода не в его горючести, а в тепловой инерционности слоя частиц сажи, остающегося (или образующегося) на поверхности горения. При добавлении к тринитрорезорцину тонкодисперсных (5—20 мкм) SiO₂, Al₂O₃ или BaSO₄ (5% по весу) устойчивость горения повышалась почти так же, как при добавлении сажи. С любым из перечисленных тонкодисперсных порошков тринитрорезорцин горел в плексигласовых трубках диаметром 7 мм в интервале от 1 до 400 ат со скоростью, не зависящей от природы добавки. Некоторые различия наблюдались лишь при 100—200 ат,

где с Al_2O_3 и SiO_2 горение было несколько менее устойчивым, чем с сажей.

При атмосферном давлении опыты по горению тринитрорезорцина и смесей его с SiO_2 и сажей были проведены при повышенной температуре (в стаканчиках из кварцевого стекла диаметром 6,5 мм со стенками толщиной 1,5 мм, помещенных в термостат с интенсивно перемешиваемой силиконовой жидкостью). В этих условиях тринитрорезорцин без добавок горел только вблизи и выше температуры плавления ($175\text{--}176^\circ\text{C}$). Смесь, содержащая 5% SiO_2 , горела при 140°C . Горение смеси с 5% сажи становилось устойчивым, начиная с 110°C . При $110\text{--}160^\circ\text{C}$ $\beta = 8,7 \cdot 10^{-3}$ 1/град. Средняя скорость горения $u^\circ = 0,05$ см/с.

Температура поверхности при горении тринитрорезорцина рассчитывалась по формуле для ведущей реакции в конденсированной фазе [1]

$$T_1^0 = E_1 : R \ln \{ 2\kappa Q_1 B \Delta T_1 / [c(T_1 - T_0)^2 u^2] \}.$$

При кинетических константах реакции распада: $E_1 = 34600$ кал/моль, $B = 10^{11,2}$ с $^{-1}$ [8] и обычных термодимических и теплофизических константах: $\kappa = 1 \cdot 10^{-3}$ см 2 /с, $Q_1 = 400$ кал/г, $c = 0,4$ кал/(г·град), получим $T_1^0 = 320^\circ\text{C} = 539$ К ($\Delta T_1 = RT_1^0/E_1$). Температура кипения тринитрорезорцина вероятно несколько выше 320°C (температура кипения резорцина на сто градусов выше, чем фенола, а температура кипения тринитрофенола при атмосферном давлении равна 320°C [9]). На пределе устойчивости в условиях наших опытов $T_1^0 - T_0 = 320 - 110 = 210^\circ\text{C}$, $k = 8,7 \times 10^{-3} \cdot 210 = 1,8$, $s = 0,19$, $r = 0,16$.

При найденном значении k предельная величина r по формуле (24) равна 0,11, т. е. меньше полученной из экспериментальных данных. Это объясняет стабилизирующее действие сажи: по формуле (2) предельное значение r , необходимое для устойчивого горения тринитрорезорцина, около 0,23, т. е. больше, чем дает опыт, без теплодемпфирующего слоя горение не распространяется.

По формуле (23) можно рассчитать количество вещества на поверхности, необходимое для стабилизации горения. При $r = 0,16$, $k = 1,8$ и $u^\circ = 0,05$ см/с получим $\alpha \Delta = 0,5$ и

$$M_s = \alpha \Delta \kappa \rho / u^\circ = 0,015 \text{ г/см}^2$$

(M_s — масса частиц на 1 см 2 поверхности горения, $\rho = 1,5$ г/см 3 — плотность ВВ).

Прямые опыты по определению количества порошка, необходимого для стабилизации горения, были проведены с тэном — веществом, для которого $r = 0$ и возможна проверка формулы (22). Мелкодисперсный тэн подпрессовкой небольшими порциями помещали в трубку диаметром 1,5—1,6 см (средний размер частиц 0,01—0,02 мм, плотность заряда 0,9—1,0 г/см 3 , высота заряда 1—3 см). Затем в трубку насыпали навеску изучавшегося порошкообразного вещества и распределяли ее по поверхности заряда. Воспламенение осуществляли свернутой в виде плоской спирали нихромовой проволокой, нагреваемой электрическим током. В качестве добавок применяли сажу, графит, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaSO_4 и активированный древесный уголь марки БАУ. Средний размер частиц сажи меньше 1 мкм, угля 1—3 мм, остальных добавок 5—20 мкм. В отсутствие порошка тэн в этих условиях не горит: при нагревании спиралью на поверхности образуется слой расплава, происходит вспышка; когда спираль убирается, горение затухает. Это неудивительно: для тэна при атмосферном давлении $r = 0$, $k = 1,5$ [10].

Влияние слоя порошкообразного вещества на горение тэна при атмосферном давлении

Вещество	Плотность, г/см ³	Навеска, г/см ²	Результаты* опытов	Предельная навеска, г/см ²	
				опыт	теория
Fe ₂ O ₃	5,24	0,017 0,011 0,006	2/2 1/2 0/1	0,01	0,03
Графит	2,25	0,03 0,017 0,007	2/2 2/2 0/1	0,01	0,01
SiO ₂	2,32	0,11 0,03—0,06 0,017 0,011	3/4 4/4 1/2 0,2	0,02	0,01
Сажа	1,8—2,1	0,027 0,023 0,018	2/2 1/1 0/2	0,02	0,01
BaSO ₄	4,50	0,027 0,015	2/2 1/2	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	3,5—3,9	0,1 0,06 0,029 0,017	5/5 3/4 1/3 0/2	0,02—0,03	0,02
Уголь	0,24—0,57	0,017—0,029	4/4	<0,02	<0,004

* В числителе — число опытов, в которых наблюдалось устойчивое горение (продолжительность 0,5—2,5 мин), в знаменателе — общее число опытов при данной навеске.

В присутствии порошкообразных добавок тэн воспламенялся и устойчиво горел в течение нескольких десятков (при больших зарядах до 100—150) секунд. При достаточном количестве добавки заряд выгорал полностью. При малых навесках время горения ограничено уменьшением содержания порошка на поверхности из-за уноса его газообразными продуктами сгорания, налипания частиц на стенки трубки, смачивания частиц порошка расплавом и агрегации частиц. Результаты опытов приведены в таблице. Предельное количество порошкообразной добавки, необходимое для стабилизации горения тэна, по этим опытам равно 0,01—0,03 г на 1 см² поверхности заряда. Некоторая разница между изучавшимися добавками связана в основном с особенностями удаления частиц с горячей поверхности (замечено, например, что частицы применявшегося образца Al₂O₃ не смачивались расплавом и легко уносились потоком газа, образующегося при горении; сажа, напротив, легко смачивалась расплавом тэна, смешивалась с ним и также выходила из зоны действия добавки — слоя над поверхностью конденсированной фазы).

Рассчитаем предельное количество добавки по формуле (22). При $k=1,5$, $Q_1=-86$ кал/г, $T_1^0=270^\circ\text{C}$ (теплота испарения и температура кипения из [9]), $c=0,4$ кал/(г·град) получим предельную величину $\Delta=0,2$. Взятые из [11] значения плотности добавок приведены в таблице. Насыпная плотность порошка составляет примерно 0,5 от приведенных

для высокоплотных веществ табличных величин. При $u^0=0,02$ см/с получим предельные значения инертной добавки, приводящей к устойчивому горению (см. таблицу). Для всех веществ, кроме активного угля, они находятся в том же интервале ($0,1-0,03$ г/см²), что и результаты опытов. С учетом приближенного характера теоретической модели и отмеченных выше осложнений, возникающих при экспериментальной проверке, согласие между теорией и опытом следует признать хорошим.

Наибольшее расхождение между результатами расчета и экспериментов наблюдается для окиси железа: ввиду высокой плотности, она должна быть в ряду наиболее слабых добавок, а опыт ставит ее в число наиболее эффективных. Не исключено, что к тепловому действию слоя порошка здесь добавляется каталитическое.

Для проверки этого предположения были проведены опыты по влиянию добавок на скорость горения тэна. Древесный уголь применяли в виде порошка с частицами размером меньше 0,1 мм. Остальные добавки такие же, как в предыдущих опытах. Добавки тщательно смешивали с тэном. Скорость горения определяли на зарядах той же относительной плотности ($\sim 0,6$) в трубках диаметром 1—1,5 см.

Окиси алюминия и кремния слабо влияли на скорость горения. Данные для окиси железа, угля и сажи приведены на рис. 4. Действительно, окись железа существенно увеличивает скорость горения, действуя в этом отношении сильнее, чем любая другая из применявшихся добавок.

Определенное влияние химической активности добавок имеется и в других случаях. Горение аммонитов, например, плохо стабилизируется добавлением Al_2O_3 и SiO_2 , хорошо — сажей и углем, а нитрата гуанидина — только углем. Можно полагать, однако, что и в этих случаях чисто физическое, тепловое действие порошков сохраняется: каталитические реакции снижают энергию активации ведущего процесса β и k до значений, при которых горение становится устойчивым в рамках соотношений (22) — (24).

Имеются и другие факты, подтверждающие справедливость развитых в данной работе представлений. В [12] установлено, что добавление к гексогену и тетрилу небольшого количества (5%) сажи, окиси кремния, медного порошка снижает критический диаметр горения ВВ при атмосферном давлении вдвое. Алюминиевая пудра, окись алюминия, окись свинца, графит понижали его в 1,2—1,4 раза.

В случае веществ, горящих с высокой скоростью, отмечавшееся уже осложнение — унос порошка оттекающими газообразными продуктами — становится определяющим. Влияние его хорошо видно на примере нитроманнита. Это вещество при пониженном давлении (в трубках диаметром 10 мм, при плотности 1,6 г/см³) горит устойчиво в узком (100—150 мм рт. ст.) интервале давлений со скоростью 0,1 г/(см²с). При более высоком давлении, вплоть до ~ 50 атм, горение неустойчиво: после выгорания прогретого слоя происходит затухание (иногда — взрыв) — типичная картина тепловой неустойчивости для быстрогорящего вещества.

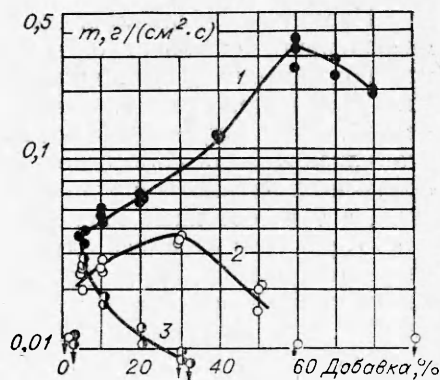


Рис. 4. Влияние добавок на скорость горения тэна.

1 — Fe₂O₃; 2 — активированный уголь; 3 — сажа (точки со стрелкой — затухание).

Попытка стабилизировать горение с помощью слоя сажи или угля, помещенного на поверхность заряда, не привела к устойчивому горению: при поджигании происходила резкая вспышка, срывавшая и прогоревший слой ВВ, и порошок. Поверхность заряда после вспышки становилась чистой. Для получения устойчивого горения необходимо было связать стабилизирующий слой с поверхностью ВВ. Хорошие результаты были получены при плотной запрессовке смеси, содержащей 10% сажи или угля, в толстостенные плексигласовые трубки диаметром 4 мм. Устойчиво горела также смесь нитроманнита с 5% коллоксилина (введенного из раствора в ацетоне). Как уже упоминалось, коллоксилин образует из горящей поверхности слой прочно связанных с нею углеродистых нитей, стабилизирующее действие которых и обеспечивает устойчивость горения.

Основной результат, полученный в работе, заключается в следующем. При горении конденсированных веществ на горячей поверхности возможно образование слоя относительно тугоплавких частиц (уголь, зола, неорганические примеси и т. п.). Теоретическим анализом устойчивости волны горения в рамках модели А. Ф. Беляева — Я. Б. Зельдовича показано, что этот слой независимо от природы и химической активности составляющих его частиц стабилизирует процесс: пределы устойчивого режима горения существенно расширяются. Опыты показали, что для ряда вторичных ВВ (тринитрорезорцин, тринитрофлороглюцин, тэн, нитроманнит и др.), характеризующихся значительной тепловой неустойчивостью, слой порошка на поверхности, специально нанесенный или образовавшийся в результате горения, существенно повышает устойчивость процесса, приводя к горению в тех условиях, в которых оно без такого слоя не осуществляется. Показано, что химическое воздействие надповерхностного слоя не исключается, но не является определяющим.

В проверке вычислений и проведения опытов принимали участие И. Н. Глухих, Л. М. Коваль и В. М. Райкова.

*Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева*

*Поступила в редакцию
22/V 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
2. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4, 157.
3. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5.
4. Б. Н. Кондриков, Г. Д. Козак, В. Э. Лушкин.— В сб.: Взрывное дело. М., «Недра», 1973, с. 217.
5. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
6. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 240.
7. Б. Н. Кондриков. Докт. дис., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972.
8. К. К. Андреев, Лю Бао-фен.— В сб.: Теория ВВ. М., Оборонгиз, 1963, с. 549.
9. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22, 1, 91.
10. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1969, 5, 1, 51.
11. Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubbev Co., 37-th Edition, 1955.
12. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 4, 3, 350.