

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОЛНОСТЬЮ ГАЗООБРАЗНЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, zarko@kinetics.nsc.ru

Из краткого обзора опубликованных моделей горения энергетических веществ следует, что значительная часть усилий при моделировании направлена на более точное описание процессов в газовой фазе. При этом часто неявно предполагается, что ведущая роль принадлежит газовой фазе. В то же время появляются все новые аргументы в пользу ведущей роли процессов в конденсированной фазе для ряда наиболее употребительных гомогенных топлив в ракетном диапазоне давлений. Однако сохраняются серьезные проблемы в моделировании таких режимов горения. Предложен вариант решения этих проблем.

Ключевые слова: модели горения, нитрамины, конденсированная фаза.

ДАнные ЭКСПЕРИМЕНТОВ О ГОРЕНИИ ГОМОГЕННЫХ ТОПЛИВ

Ниже рассмотрены способные к самостоятельному горению энергетические вещества (ЭВ), которые вблизи поверхности горения плавятся, частично разлагаются и затем частично испаряются с поверхности (ПХА, RDX, HMX, ADN, HNF и т. п.). Как правило, для таких веществ известны в широких пределах эмпирические зависимости массовой скорости горения m от давления p и начальной температуры T_0 [1, 2]. Данных о зависимости m от скорости обдува и перегрузок меньше, так же как и результатов измерений электрических и акустических шумов и откликов. Однако соответствующие методики существуют, и, в принципе, нужное количество данных может быть получено. В то же время имеются серьезные проблемы в части экспериментального исследования структуры волны горения в особо интересном для практики так называемом «ракетном» диапазоне давлений $4 \div 15$ МПа. Эффективность контактных методов ограничена трудностями миниатюризации измерительных элементов, например, спая термпары или зонда пробоотборника. Измерения компонентного состава в подповерхностной зоне реакций пока вообще невозможны. Для ряда ЭВ найдены распределения концентраций различных компонентов в волне горения в газовой фазе [3, 4] (до 40 МПа для ADN) и температуры во всей волне горения [5–9] (до 9 МПа, а для октогена до 50 МПа). Для оценки погрешностей термпарных измерений были выполнены специальные исследования. Подробное обсуждение и

оценка точности приведены в [10, 11].

Знание профилей концентраций в газовой фазе особенно важно, если известно, что газовой фазе принадлежит ведущая роль в процессе горения. В этом случае информация о профилях позволяет создать работоспособную модель горения. Знание полного профиля температур в волне горения позволяет выяснить, какая фаза (газовая или конденсированная) играет ведущую роль в горении данного вещества в данных условиях.

Пусть конденсированная фаза расположена справа от поверхности горения ($x = 0$). В стационарном режиме горения поток тепла $q_{s,c} = -(\lambda dT/dx)_{s,c}$ в глубь конденсированной фазы со стороны поверхности вместе с тепловыделением q_c за счет реакций в конденсированной фазе должны обеспечить ее «тепловые потребности»:

$$q_{s,c} + q_c = m\Delta H. \quad (1)$$

Величина $q_{s,c}$ в общем случае отличается от теплового потока q_g из газа к поверхности за счет тепловых эффектов на самой поверхности (например, за счет затрат тепла на испарение, об этом см. ниже). ΔH — изменение энтальпии при нагреве конденсированной фазы от температуры T_0 до температуры поверхности T_s . Если считать теплоемкость c постоянной, то $\Delta H = c(T_s - T_0) + Q_m$, где Q_m — теплота плавления. В нестационарном случае вместо $m\Delta H$ в (1) следует подставлять теплоотвод $-(\lambda dT/dx)^*$ через «холодную» границу зоны реакций.

Ведущая роль принадлежит подповерх-

ностным реакциям конденсированной фазы, если можно пренебречь поступлением тепла $q_{s,c}$ со стороны поверхности, т. е. $q_{s,c} \ll q_c$, что эквивалентно

$$q_{s,c} \ll -\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right)^* \approx m\Delta H. \quad (2)$$

В противоположном случае, когда $q_c \ll q_{s,c}$ или $q_c \ll -(\lambda dT/dx)^* \approx m\Delta H$, ведущая роль принадлежит процессам, тепло которых поступает в конденсированную фазу с поверхности. Это могут быть экзотермические реакции в газовой фазе или на поверхности (гетерогенные).

Величина $q_{s,c}$ практически не поддается измерениям, поэтому для проверки ведущей роли конденсированной фазы приходится использовать другое условие, заведомо обеспечивающее выполнение соотношения (2). Чтобы получить его, воспользуемся тепловым балансом на поверхности:

$$q_{s,c} = q_g + Q_s W_s - L[m(1 - \alpha) - W_s]. \quad (1^*)$$

Здесь $q_g = -\lambda_g(dT/dx)_{s,g} + q_r$; λ_g — теплопроводность газа; q_r — лучистый поток энергии, поглощаемый поверхностью (как правило, $q_r \ll -\lambda_g(dT/dx)_{s,g}$, проходящей частью лучистого потока также пренебрегаем); W_s , Q_s — соответственно скорость и тепловой эффект гетерогенной реакции на поверхности (если таковая имеется); L — теплота испарения; α — массовая доля исходного вещества, разложившегося под поверхностью и покинувшего конденсированную фазу (за счет диффузии отдельных молекул или движения сплошных газовых объемов в пузырьках или струйках, об этом см. ниже) без дополнительных затрат энергии. Далее рассматриваем случай отсутствия гетерогенных реакций ($W_s = 0$), тогда $q_{s,c} < q_g$ и неравенство (2) заведомо выполняется при

$$q_g = q_{s,c} + Lm(1 - \alpha) \ll m\Delta H. \quad (2^*)$$

Приближенное неравенство (2^{*}) предпочтительнее для оценок.

Таким образом, для ответа на вопрос о ведущей роли конденсированной фазы достаточно вместо полного профиля знать температуру поверхности T_s и градиент $-(dT/dx)_g$ температуры вблизи поверхности со стороны газовой фазы. Знак \ll свидетельствует об «асимптотичности» понятия ведущей роли конденсированной фазы: о ней можно говорить (и применять соответствующую ей асимптотическую

формулу Зельдовича) с тем большим основанием, чем меньше отношение $q_g/m\Delta H$.

Разумеется, для проверки соотношения (2^{*}) кроме T_s и $-(dT/dx)_{s,g}$ должны быть известны параметры q_r , λ_g , c , Q_m .

По результатам термодинамических измерений [5–9] можно сделать вывод о ведущей роли конденсированной фазы при давлениях ракетного диапазона для чистых RDX, HMX, ADN и смесей (RDX или HMX) + НТРВ, (RDX или HMX) + GAP. Вывод основан на том факте, что согласно экспериментальным данным правая часть (2^{*}) в несколько раз (как правило, на порядок) больше левой. Это отношение для названных составов увеличивается с ростом давления. Для HNF в [12] по результатам термодинамических измерений удалось вычислить составляющие теплового баланса поверхности только для давлений 0,04 и 0,1 МПа. Оказалось, что при $p = 0,04$ МПа правая часть (2^{*}) меньше левой, а при $p = 0,1$ МПа — больше. Можно ожидать, что при давлениях ракетного диапазона ведущая роль конденсированной фазы для HNF будет уже четко выражена. Для CL-20 аналогичных оценок нет. Что касается ПХА, то нам неизвестны данные о трудно измеряемой (для этого ЭВ) величине $-(dT/dx)_g$ в ракетном диапазоне давлений, но результаты моделирования [13–15] косвенно свидетельствуют о ведущей роли конденсированной фазы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ. КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Краткий обзор работ до 1997 г. по моделированию горения нитраминол выполнен в работе [16]. Добавив к [16] данные более поздних исследований, в том числе для других плавящихся и испаряющихся при горении моноотоплив, можно получить общее представление о состоянии моделирования горения таких ЭВ. В соответствии со взглядами М. А. Лаврентьева на системный подход (см. введение к [17]) и с идеями [18] российские авторы при моделировании горения ЭВ, как правило, пытаются выявить режимы с ведущей ролью газовой или конденсированной фазы, при этом исследуются и переходы с одного режима на другой. Следует отметить, что зарубежные авторы зачастую недооценивают практическую значимость этой части работы.

Далее представлен краткий обзор работ по моделированию горения некоторых ЭВ. Внимание обращается главным образом на учет разложения и испарения конденсированной фазы и

на выявление ведущей роли той или иной фазы. Авторы данной работы полагают, что воспроизведение моделью регистрируемой экспериментально локализации ведущей стадии горения есть одно из необходимых условий ее адекватности описываемому процессу.

Для ПХА еще в работе [14] было сделано предположение о ведущей роли конденсированной фазы в процессе горения. Для расчета скорости горения использовались формула Зельдовича и равновесное соотношение на поверхности для диссоциативно испаряющегося расплава. Вывод газообразных продуктов из зоны жидкофазных реакций не рассматривался (что соответствует, например, варианту III приложения Б). Впоследствии такой подход неоднократно применялся различными авторами для моделирования горения ряда ЭВ.

В [13] для моделирования горения ПХА использована близкая постановка. Показано, что наилучшее согласие предложенной модели горения с экспериментом по скорости горения в интервале давлений $2 \div 10$ МПа достигается в предположении о выделении в конденсированной фазе 70 % всей теплоты горения ПХА. Разумеется, отсюда следуют лишь косвенные доводы в пользу ведущей роли конденсированной фазы для ПХА. Можно привести еще один косвенный, но довольно убедительный аргумент, следующий из [13]: при $p < 2$ МПа температура поверхности ПХА, соответствующая равновесному испарению, становится меньше температуры плавления и исчезает жидкий слой. Известно, что при $p < 2$ МПа ПХА самостоятельно не горит. Наиболее правдоподобно связать исчезновение жидкого слоя и прекращение горения можно в предположении ведущей роли конденсированной (точнее, жидкой) фазы.

В [19, 20] изложена более сложная модель горения ПХА. Учтены 107 реакций в газовой фазе, 17 — в жидкой и даже 4 — в твердой. Для конденсированной фазы кинетические константы подбирались из условия согласия расчетов с экспериментальными данными. В отличие от [13] в работах [19, 20] предполагалось, что под поверхностью разлагается 100 % исходного вещества, а выход газа осуществляется в струйном режиме, $\rho_b u_b = \rho_c u_c$ (см. вариант II приложения Б), но при этом авторы пользуются представлениями о пузырьках в подповерхностной зоне реакций. В твердой фазе предполагалось [20] выделение 30 % всей теплоты сгорания ПХА. О рассчитанном вы-

делении (или поглощении) тепла при разложении в жидкой фазе всего оставшегося вещества в [19, 20] не сообщается, поэтому невозможно понять, где локализованы ведущие стадии горения. Слабое место модели — игнорирование возможности диссоциативного испарения (которое учитывалось в [13, 14]). По-видимому, авторы полагали, что если вещество полностью разложилось под поверхностью, то испаряться просто нечему. Можно привести два возражения: 100 %-е разложение постулируется без дополнительных аргументов; в струйном режиме существует разветвленная межфазная поверхность, а значит, может происходить «подповерхностное» испарение, которое в подобной ситуации учитывалось, например, в [21]. Авторы [19, 20] полагают, что хорошее совпадение рассчитанных по модели и экспериментальных профилей концентрации — признак работоспособности модели. Это действительно так (при условии достоверности данных эксперимента), но только в окрестности давления $p = 0,06$ МПа, при котором проведен эксперимент. Тем не менее расчеты выполнены до давления $p = 12$ МПа.

Горение RDX подробно рассмотрено в [21]. Учтены детальная кинетика реакций в газовой фазе и три реакции в жидком слое, испарение на поверхности и в пузырьках. Выход газообразных продуктов из жидкого слоя рассчитывался по струйному режиму (см. вариант II приложения В), однако авторы говорят о пузырьках и изображают их на рисунке. Учтены даже реакции в пузырьках, хотя, как отмечалось в [16], в струйном режиме и при температуре ниже T_s они не успевают заметно изменить состав выходящего газа. В самом деле, в струйном режиме скорость газа, выходящего из зоны реакций, равна скорости, с которой газ оттекает от поверхности. На профилях температуры [8] видно, что расстояние от поверхности до конца зоны интенсивного тепловыделения в газовой фазе значительно больше размера зоны реакций в конденсированной фазе. Отсюда следует, что время пребывания газа в струйках под поверхностью значительно меньше времени пребывания в зоне газофазных реакций над поверхностью. Кроме того, и температура (а с ней и скорость W изменения состава) под поверхностью ниже. Значит, степень превращения $\int W dt$ газа под поверхностью много меньше, чем над ней. Иначе говоря, результатом протекания гомогенных реак-

ций в подповерхностном газе при струйном режиме вывода можно пренебречь, возможность учета гетерогенных реакций требует специальных исследований. Авторы [21] использовали экспериментальные данные [22] (профили концентраций компонентов газовой фазы при $p = 0,05$ МПа) и [5] (скорость горения и полный температурный профиль в диапазоне давлений $1 < p < 9$ МПа). Кинетические константы жидкофазных реакций были подобраны из условия совпадения расчетных профилей концентраций компонентов газовой фазы с данными [22] при $p = 0,05$ МПа. Затем результаты сравнивались с данными [5] при $1 < p < 9$ МПа. Отмечено хорошее согласование зависимостей $T_s(p)$ и $h(p)$ (h — толщина расплавленного слоя). Однако авторы не сравнивают рассчитанные тепловые потоки $q_{s,c}$, q_g между собой и с их значениями, полученными в [5] из эксперимента. Это не позволяет сделать из результатов расчетов однозначные выводы по поводу локализации ведущей стадии.

В работе [23] в такой же постановке построена модель и проведены расчеты для псевдотоплива на основе нитрамин. Константы подобраны из условия совпадения расчетных профилей концентраций компонентов газовой фазы и температуры с результатами измерений [24] при $p = 0,1$ МПа, расчеты проведены до $p = 10$ МПа. К сожалению, в [23] не использованы для сравнения данные работы [8], в которой именно для исследованного в [23] «псевдотоплива» НМХ/GAP измерены полные профили температур в ракетном диапазоне давлений. Из приведенной в [23] информации не удастся сделать выводы о локализации ведущей стадии.

Для RDX в работе [4] использована постановка, близкая к [22, 24] по описанию газовой фазы. Конденсированная фаза описана единственным взятым из [5] соотношением типа «закона пиролиза» $m \sim \exp(-\text{const}/T_s)$, какие-либо реакции и тепловыделение под поверхностью или на ней не учитывались. Авторы полагают, что хорошее соответствие «закона пиролиза» эксперименту с нитраминами [5] дает основание применять это соотношение и в ситуации заложенного в модель полного (100 %) испарения RDX. Такая интерпретация данных [5] представляется недостаточно аргументированной. Кроме того, следует отметить, что в работе [6], где для НМХ («близкого родственника» RDX) приведены данные экспериментов

при $103 < T_0 < 373$ К, «закон пиролиза», или «универсальная зависимость скорости горения от температуры поверхности $m = m(T_s)$ », уже не декларируется, наверное, в связи с тем, что из данных измерений следует $m = m(T_s, T_0)$. Было бы более естественно в [4] вместо «закона пиролиза» использовать на свободной поверхности соотношение Клапейрона — Клаузиуса. Авторы [4] не пытались распространить действие модели на случай высоких давлений и получили хорошее согласие расчетов при $p = 0,1 \div 0,2$ МПа с температурными данными [5] и с концентрационными профилями, полученными из собственных оптических измерений. Скорее всего, модель нельзя применить без изменений в ракетном диапазоне давлений к ЭВ, исследованным в [5–9], где тепловыделение в жидкой фазе, не учитываемое в [4], становится главным источником ее нагрева.

В [25] для НМХ предложена модель с учетом подповерхностного тепловыделения, в которой используется соотношение Мерджанова — Дубовицкого. Испарение не учитывается, для газовой фазы получено аналитическое решение в предположении одной глобальной реакции с почти нулевой энергией активации. Продемонстрировано прекрасное совпадение результатов расчета с данными [5] (полный температурный профиль) при $p = 2$ МПа. Вопрос о ведущей роли той или иной зоны авторами не обсуждался, однако из обработки этого профиля температур в [5, 6] следует, что режим горения близок к таковому с ведущей ролью конденсированной фазы. Остается открытым вопрос, сможет ли модель [25] правдоподобно описать весь массив данных [5, 6] (разные значения p , T_0) без изменения остальных входных параметров.

Эта же модель использована в [26–28] (и с учетом нестационарности зоны прогрева конденсированной фазы — в [29]) применительно к HNF, результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по скорости горения в широком интервале изменения давления и начальной температуры. Вопрос о ведущей роли той или иной зоны в этих работах также не обсуждался.

В [26] для HNF рассматривается модель с использованием детальной кинетики в газовой фазе. Испарение учтено только в тепловом балансе. Обсуждая возможность учета испарения, автор работы [26] справедливо критикует подход [21] (где в модель горения существен-

ным образом входит разность больших близких значений: скорости испарения и скорости конденсации). Однако вместо естественного, казалось бы, использования в своей модели соотношения Клапейрона — Клаузиуса автор [26] вычислял температуру поверхности так же, как в [25] (с использованием формулы Мерджанова — Дубовицкого). Из-за краткости изложения в [26] остается неясным, как такой подход сочетается с одновременным учетом реакций в уравнении теплопроводности для жидкой фазы. Рассчитанные по модели для HNF (и даже для смесей HNF/графит в соотношении 95/5 и HNF/парафин в соотношении 90/10) профили концентраций ряда компонентов газовой фазы хорошо согласуются с данными эксперимента при атмосферном давлении. К сожалению, из приведенных в [26] данных невозможно сделать заключение о наличии ведущей зоны в волне горения.

В [30, 31] анализируется горение ADN и некоторых других ЭВ. Развернутая модель горения не приводится, но для оценки скорости горения фактически используется формула Зельдовича, предполагающая ведущую роль конденсированной фазы, и обсуждается возможность утраты этой ведущей роли. В [30, 31] сделано важное предположение о механизме горения ADN: в жидкой фазе это ЭВ необратимо разлагается на закись азота и жидкий нитрат аммония AN, который затем может диссоциативно испаряться на поверхности. Отсюда можно сделать вывод, что классическая модель, предполагающая параллельное разложение и испарение жидкой фазы исходного вещества, для ADN нуждается в модификации*. Однако ключевое допущение [30] о переходе ведущей роли от конденсированной фазы к газовой при увеличении давления представляется недостаточно доказанным и нуждается в обсуждении. Согласно [30, 31] для ADN и ПХА переход реализуется соответственно при $p = 2$ и 28 МПа, для других ЭВ тоже видна тенденция к такому переходу при повышенных давлениях. При достижении этих давлений тепловыделения в жидком слое уже недостаточно для нагрева ЭВ до температуры поверхности. В частности, по данным работы [30] для ADN при $p = 2$ МПа тепловой эффект реакции $Q = 400$ кал/г совпадает с количеством тепла ΔH , необходимым для нагрева исходного ADN до

температуры T_s . Здесь $\Delta H = c(T_s - T_0) + Q_m$, Q_m — теплота плавления (≈ 30 кал/г), $c = 0,59$ кал/(г·К) — теплоемкость (источник теплотехнических данных в [30] не указан; отметим, что в [7] для теплоемкости ADN использовано значение 0,3 кал/(г·К)). Из этой оценки следует $T_s = 920$ К. Такова, по-видимому, равновесная температура поверхности ADN при давлении над ней насыщенного пара (точнее, продуктов диссоциативного испарения), равном 2 МПа. Но в обсуждаемых условиях нет насыщенного пара! При вычислении равновесной температуры T_s по соотношению Клапейрона — Клаузиуса полное давление над образцом (2 МПа) должно быть умножено на мольную долю пара над поверхностью. Эта доля невелика, если исходное вещество почти полностью разлагается в жидком слое. Кроме того, мольную долю пара над поверхностью можно понизить разбавлением поступающей с поверхности газовой смеси продуктами, диффундирующими из зоны газожидких реакций (об этом см. ниже). Поэтому реальная температура поверхности должна быть значительно меньше температуры кипения при данном давлении. В самом деле, по измерениям [7] для ADN $T_s = 585$ К при $p = 2$ МПа. Вместе с тем возможность предсказанного в [30] перехода ведущей роли к газовой фазе при достаточно большом повышении давления представляется правдоподобной и заслуживает специального исследования. Например, в работе [33], посвященной горению ЭВ в «артиллерийском» диапазоне давлений, автор полагает, что при увеличении давления скорость подповерхностных реакций ограничена, откуда следует вывод о переходе ведущей роли к газовой фазе.

В [34] изложена нестационарная модель горения НМХ. В жидкой фазе учтены две параллельные реакции: с выделением и с поглощением тепла. На поверхности скорость испарения рассчитывается как разность двух больших близких значений, но в отличие от [21] не учтены разрывы концентрации компонентов, т. е. фактически используется приближение «длинных пламен». Результаты расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными по лазерному зажиганию НМХ и со «стационарными» данными [6] для НМХ в широком интервале давлений и начальных температур. Сравнивались скорость горения, температура поверхности и толщина расплавленного слоя. К сожалению, отсут-

*Однако в [32] сообщается, что в описываемых там экспериментах пар ADN обнаружен.

ствует информация о рассчитанных значениях тепловых потоков из газа на поверхность. Как уже отмечалось, данные [6] позволяют сделать вывод о ведущей роли конденсированной фазы при горении НМХ в ракетном диапазоне давлений. В постановке [34] при тех же давлениях ведущая роль принадлежит газовой фазе. Например, при $T_s = 773$ К (что для НМХ соответствует давлению 6 МПа) из двух использованных в [34] подповерхностных реакций быстрее протекает эндотермическая, т. е. суммарное тепловыделение в конденсированной фазе отрицательное.

В [35, 36] приведены результаты расчетов по нестационарной модели горения плавящихся ЭВ. Рассмотрена одна реакция в конденсированной фазе, учитывались испарение на поверхности и две последовательные реакции в газовой фазе. Авторы пытались описать горение RDX и НМХ, для которых, согласно измерениям [5, 6], при низких давлениях ведущая роль, возможно, принадлежит газовой фазе и, несомненно, переходит к конденсированной в ракетном диапазоне давлений. Модель успешно предсказывает установление стационарного режима горения при низких давлениях, но при повышенных давлениях вместо стационарного режима в расчете реализуются вспышки в подповерхностной зоне реакций. Специальным исследованием в [36] установлено, что в использованной физической постановке неустойчивость обусловлена не вычислительной процедурой, а обязана возникнуть при повышении давления, как только реакции в конденсированной фазе станут достаточно интенсивными и под поверхностью появится максимум температуры (см. ниже рис. 2). На границе устойчивости (при нулевом градиенте температуры на поверхности горения со стороны конденсированной фазы) еще не разложившееся вещество испаряется на поверхности только за счет теплового потока q из газовой фазы:

$$m(1 - \alpha)L = qg. \quad (3)$$

Здесь α — массовая доля разложения вещества в конденсированной фазе, L — затраты тепла на испарение единицы массы исходного вещества. Считается, что продукты подповерхностного разложения только газообразные и выходят через поверхность без дополнительных затрат тепла. Неустойчивость после достижения максимума температуры вызвана нестационарными процессами в подповерх-

ностной зоне реакций и поэтому не может быть описана моделью Зельдовича — Новожилова, предполагающей квазистационарность упомянутой зоны.

Результаты [35, 36] обязывают критически оценивать другие работы, моделирующие нестационарное горение ЭВ с испарением и подповерхностными реакциями и претендующие на описание режимов с ведущей ролью конденсированной фазы. Впрочем, это относится и к тем «стационарным» моделям горения, при численной реализации которых используется метод установления. Что касается «чисто стационарных» моделей (с численным расчетом без использования метода установления, а также аналитических), то возникает сомнение в устойчивости описываемых этими моделями стационарных режимов, если в них реализуется ведущая роль конденсированной фазы.

МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЧНО ИСПАРЯЮЩЕГОСЯ ЭВ С ВЕДУЩЕЙ РОЛЬЮ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЗЕЛЬДОВИЧА

Предположение о ведущей роли конденсированной фазы радикально облегчает задачу построения математической модели горения плавящихся и испаряющихся ЭВ в ракетном диапазоне давлений (если требуется рассчитать только скорость горения, можно обойтись в первом приближении без уравнений для газовой фазы). В большей или меньшей степени такая стационарная модель описана или использована в работах [14, 15, 30, 36–39].

В [14, 15] подробно изложена широко используемая модель горения испаряющихся ЭВ с ведущей ролью реакций в конденсированной фазе:

$$m^2 = \frac{2\lambda\rho QkR}{E} \frac{T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{c^2(T_s - T_0)^2}, \quad (4)$$

$$c(T_s - T_0) = \alpha Q, \quad (5)$$

$$p \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha + \alpha f} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\mu L}{RT_s}\right). \quad (6)$$

Здесь f — отношение числа молей при разложении и испарении вещества (например, HNF при разложении в жидкой фазе дает по разным источникам от 5 до 7 молекул газа, а при

диссоциативном испарении — 2), μ — мольная масса; дробь в левой части (6) — мольная доля пара исходного ЭВ над поверхностью. Здесь предполагалось, что она совпадает с долей мольного потока этого пара в общем мольном потоке с поверхности (это так называемое приближение «длинных пламен»). Кроме того, при выводе формул (4)–(6) фактически использовано предположение (3). Вывод уравнения (4) для массовой скорости горения приведен в приложении А. Следует отметить, что в [14] формула Зельдовича используется для первого порядка жидкофазной реакции, а в [15] (и выше в соотношении (4)) — для нулевого. Модель дает правдоподобные зависимости от давления и начальной температуры не только для скорости горения, но и для ее частных производных по этим параметрам. В [14, 15] показано, что модель описывает возможность появления минимума в зависимости температурной чувствительности скорости горения от давления. Такие минимумы действительно имеют место для некоторых ЭВ [1, 2] и не описываются другими известными моделями горения. В [38, 39] по модели рассчитан критерий устойчивости по Зельдовичу — Новожилову и получены области неустойчивости для ПХА и ADN, удовлетворительно совпадающие с реально существующими. Дополнительно отметим, что из соотношений (5), (6) следует положительная зависимость α от давления и отрицательная — от начальной температуры. В самом деле, при $T_0 = \text{const}$ из (5) следует положительная зависимость T_s от α , что после подстановки в (6) дает положительную зависимость p от α , а значит, и α от p . При $p = \text{const}$ из (6) следует отрицательная зависимость T_s от α , что после подстановки в (5) дает отрицательную зависимость T_0 от α , а значит, и α от T_0 . Этот последний результат далеко не очевиден, и авторы [6], обнаружившие в опытах с НМХ такой эффект, назвали его интересным и неожиданным. Впоследствии такой же результат был получен ими для ADN и смесей RDX/НТРВ, НМХ/НТРВ [7–9]. Разумеется, следует помнить об «асимптотическом» характере модели [15]: ее предсказания выполняются тем лучше, чем меньше отношение $q_{s,c}/q_c$, значение которого должно оцениваться с помощью моделей, учитывающих газовую фазу.

Существует кажущееся противоречие между хорошей работоспособностью модели

[14, 15] в ракетном диапазоне давлений* и рядом заложенных в нее, казалось бы грубых, предположений:

- 1) в жидкой фазе рассматривается реакция нулевого порядка (в работе [15]), хотя степень разложения может быть довольно высокой;
- 2) все теплофизические характеристики в жидкой фазе взяты для исходного вещества, что может показаться несовместимым с упомянутой высокой степенью его разложения и возможным образованием пенного слоя;
- 3) соотношение (3) (или эквивалентное $q_{s,c} = 0$) не имеет достаточного физического обоснования.

Первые два противоречия снимаются предположением о выходе газа из зоны жидкофазных реакций по варианту III приложения Б, т. е. диффузией. Если заметная доля газа выходит в виде пузырьков или струй, модель нуждается в уточнении.

Для обоснования соотношения (3) при умеренных давлениях обсудим данные экспериментов [5–9] с учетом анализа [36]. Для всех исследованных в [5–9] ЭВ «приповерхностная» часть профиля температуры газовой фазы имеет выпуклость вверх, что проще всего объяснить «размазанным» тепловыделением от глобальной реакции с низкой «эффективной» энергией активации. На «подповерхностной» части температурных профилей в ракетном диапазоне давлений не удастся заметить выпуклого вверх участка. Однако данные термпарных измерений при таких давлениях в сочетании с анализом теплового баланса на поверхности [5–9] позволяют сделать вывод о существенном тепловыделении в жидкой фазе исследованных ЭВ. Следовательно, выпуклый вверх участок профиля $T(x)$ здесь, вероятно, существует и не виден скорее всего потому, что его размер (по x) сравним с толщиной термпары (см. оценку в приложении Б). Как отмечалось выше, данные [5–9] для исследованных веществ определенно указывают на ведущую роль конденсированной фазы в ракетном диапазоне дав-

* Имеется в виду, прежде всего, заложенное в модель соответствие экспериментально установленному факту ведущей роли конденсированной фазы при горении ряда ЭВ в ракетном диапазоне давлений.

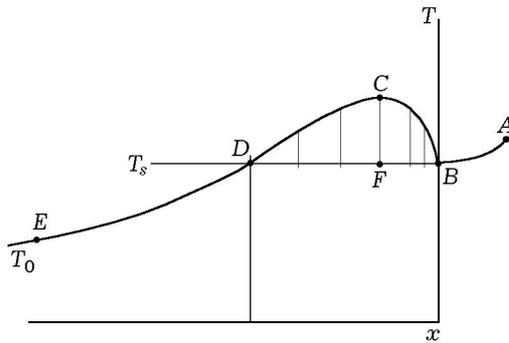


Рис. 1. К объяснению неустойчивости

лений и не позволяют сделать вывод о локализации ведущей зоны при более низких давлениях. Следовательно, при низких давлениях в (3) возможен знак $<$, соответствующий отводу тепла от поверхности в зону жидкофазных реакций. С повышением давления ситуация меняется на обратную, вначале возникает слабый максимум температуры в зоне реакций, а затем в соответствии с [31] появляется колебательная неустойчивость (высокой частоты, период колебаний соответствует времени перестройки зоны реакций). Рис. 1 иллюстрирует простейшее объяснение неустойчивости температурного профиля с максимумом. Случайный сдвиг горячей поверхности на малое расстояние влево создает на профиле температуры вертикальный участок (очень большой подвод тепла от жидкости к новой ее поверхности, на которой происходит испарение), что вызывает дальнейшее движение поверхности влево с очень большой скоростью, и так до точки D . Профиль меняется от $ABCDE$ через $ABFCDE$ до $ABDE$. Участок BD испаряется практически мгновенно. Случайный перескок на даже малое расстояние влево от D уже дает обратный эффект (огромный теплоотвод от поверхности в жидкость, временное пригасание), иначе говоря, стабилизирующую процесс отрицательную обратную связь. Более строгое доказательство неустойчивости (исследование методом малых возмущений тепловой задачи с реакциями) приведено в [36].

Допустим, эта неустойчивость каким-то образом действует, согласно принципу Ле-Шателье, против причины, ее порождающей, и не дает процессу углубиться в область неустойчивости. Тогда и при дальнейшем увеличении давления будет выполняться соотношение

$$0 < m(1 - \alpha)L/qg - 1 \ll 1. \quad (7)$$

Это условие обеспечивает в широких пределах (при повышенных значениях p) ведущую роль конденсированной фазы и применимость модели (4)–(6) ценой присутствия слабых высокочастотных колебаний. Они вовсе не обязаны быть синхронными на всей поверхности горения и могут существовать в виде мерцающих очагов или бегающих волн. В [40] сообщается, что колебания такого типа наблюдались в широком диапазоне давлений для многих ЭВ, в том числе в области устойчивости горения по Зельдовичу — Новожилову. Заметим, что в бегающих волнах практически не переносятся вдоль поверхности ни масса или тепло, ни импульс, ни даже информация. Колебания в разных местах поверхности горения отличаются фазой, и наблюдаемая волна есть волна изменения фазы*. Известно, что фазовая скорость может превышать скорость света, и в этом предельном случае проще всего понять, что волна изменения фазы ничего реального не переносит.

Представления о несинхронных (некогерентных) колебаниях скорости горения на различных участках горячей поверхности позволяют сформулировать один из механизмов стабилизирующего воздействия с отрицательной обратной связью (принцип Ле-Шателье) в рассматриваемом процессе. Упомянутые несинхронные (разупорядоченные) колебания скорости вдува генерируют в газовой фазе турбулентность, которая увеличивает эффективные коэффициенты тепло- и массообмена, а с ними и тепловой поток из газовой фазы на поверхность. Вопрос о порожденной горением турбулентности около горячей поверхности рассматривался ранее в [42, 43], где речь шла о возмущениях газовой фазы, вызванных неоднородностью исходного ЭВ. Здесь обсуждается другая причина турбулентности, действующая и при горении идеально однородного ЭВ. Чем выше перегрев в конденсированной фазе при очередной флуктуации, тем эффективнее турбулентность увеличивает средний тепловой поток из газа. Это способствует увеличению скорости горения, а значит, уменьшению времени пребывания вещества в зоне жидкофазных реакций. Поэтому снижается перегрев подповерхностной зоны реакций.

Увеличение приповерхностных коэффициентов переноса (а с ними и теплового потока

*Этот термин применительно к процессам, связанным с горением, был использован, например, в [41] для волны зажигания.

из газа) поддается качественной оценке. Пусть в жидкости идет реакция нулевого порядка: $\rho_c \partial \alpha / \partial t = W(T)$. Здесь под α имеется в виду степень разложения в любом месте зоны жидкофазных реакций, а не только на поверхности. С ростом давления значения $q_{s,c}$ уменьшаются, и начиная с $q_{s,c} = 0$ возникают автоколебания с характерным временем

$$t_{osc} = \rho_c / W(T_s). \quad (8)$$

Эти колебания, разупорядоченные вдоль поверхности по фазе, порождают приповерхностную турбулентность с коэффициентом перемешивания

$$D_{eff} = \text{const}(\Delta v_g)^2 t_{osc}, \quad (9)$$

где Δv_g — флуктуация скорости оттока газа. Таким образом, возникает отрицательная обратная связь, ограничивающая амплитуду автоколебаний: при случайном увеличении амплитуды Δm (и соответственно Δv_g) усиливается перемешивание и возрастает среднее значение q_g , что приводит к уменьшению Δm .

Другой возможный механизм стабилизации связан с существованием предела неравновесной растворимости в исходной жидкости газообразных продуктов ее разложения. При достижении этого предела происходит взрывное газовыделение, при этом часть тепла тратится на изменение состояния вещества, а часть уносится из зоны подповерхностных реакций в виде энтальпии выводимого газа или конденсированных продуктов диспергирования, если оно имело место.

В рамках классификации [18] режим с ведущей ролью конденсированной фазы следовало бы назвать режимом отрыва. В «классическом» случае [18] «оторвавшаяся» вторая зона реакций сносится потоком и сгорает на некотором расстоянии от первой в режиме теплового взрыва, так что относительно исходного вещества вторая зона реакций движется с той же скоростью, что и первая. В нашем случае картину несколько меняет описанная выше неустойчивость. Вместо «непрерывного теплового взрыва» распространение второй зоны ускоряется (до скорости всей волны горения) турбулентностью, которая приближается к жидкой поверхности вторую зону ровно настолько, чтобы та могла передать на поверхность тепло для испарения непрореагировавшей жидкости в соответствии с уравнением (7).

ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ МОДЕЛИ

1. Отказ от приближения «длинных пламен», т. е. учет диффузии в газовой фазе. При этом меняется содержание понятия о ведущей роли конденсированной фазы: хотя в такой модели газовая фаза, как и в модели [14, 15], не составляет тепло в подповерхностную зону реакций, но появляется возможность влияния газофазных процессов на скорость горения через α . Следовательно, возникает необходимость моделирования газовой фазы, а с нею и проблема учета обсуждавшейся выше турбулентности. Проще всего (если турбулентность не учитывать) воспользоваться результатом работы [25] и принять, что из-за разбавления окончательными продуктами мольные доли x_1 , x_2 (см. ниже п. 5) паров, прошедших через поверхность, следует умножить на $Y_s = \Delta H_f / Q_g$. Здесь ΔH_f и Q_g — изменение энтальпии и тепловой эффект реакции в газовой фазе. При условии (3) выполняется баланс энергии $Q_g = \Delta H_f + q_g = \Delta H_f + (1 - \alpha)L_1 + \alpha\gamma_m L_2$, где γ_m — массовая доля жидкости в продуктах подповерхностного разложения, так что

$$Y_s = 1 - \frac{(1 - \alpha)L_1 + \alpha\gamma_m L_2}{Q_g}.$$

2. Учет нелинейности зависимости $H(T)$: в общем случае вместо $c(T_s - T_0)$ в выражении (4), (5) следует подставлять $\Delta H \equiv H(T_s) - H(T_0)$, так что с учетом плавления и при $c = c_0 + c_1 T$ вместо $c(T_s - T_0)$ в (2), (3) войдет $\Delta H \equiv Q_m + c_0(T_s - T_0) + 0,5c_1(T_s^2 - T_0^2)$. Авторы [14] использовали это в своих последующих работах.

3. С учетом переменности* L показатель экспоненты в (6) должен иметь вид $\mu \int_{T_s}^{T_s} L(T) / RT^2 dT$, что следует из общей формулы $d \ln p_{part} / dT_s = \mu L / RT_s^2$.

4. При более сложной кинетике реакций в конденсированной фазе уравнение (4) переходит в

$$(m\Delta H)^2 = 2\lambda \int_{T_s}^{T_s} \Phi(T) dT. \quad (4^*)$$

* Например, для RDX, HMX можно аппроксимировать зависимость $L(T)$ по приведенным в [44] параметрам значений L , T для температур плавления, кипения и критической.

Здесь $\Phi(T)$ — скорость тепловыделения в единице объема жидкой фазы. Для единственной реакции нулевого порядка

$$\Phi(T) = Qk \exp(-E/RT), \quad (4^{**})$$

и из (4*) получается (4). В случае нескольких параллельных реакций правая часть (4**) будет содержать несколько однотипных членов. В случае нескольких последовательных реакций нужно выделять лимитирующую, и тогда снова получаем выражение для m в форме (4). При этом на основании приведенных ранее аргументов предлагается считать, что газообразные промежуточные и конечные продукты в дальнейших жидкофазных реакциях практически не участвуют (например, из-за малого времени пребывания).

5. Учет того факта, что мольная доля γ продуктов подповерхностного разложения — жидкость, которая потом должна испариться с поверхности. В этом случае согласно [45] вместо (6) должно выполняться соотношение

$$\sum_i x_{g,i} \exp\left(\frac{\mu_i L_i}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{b,i}}\right)\right) = \frac{1}{p}. \quad (6^*)$$

Здесь индексы $i = 1, 2$ относятся соответственно к исходному веществу и жидкой части продуктов его подповерхностного разложения, x — мольная доля пара над поверхностью, μL — мольная теплота испарения, T_b — температура кипения при атмосферном давлении. Если при подповерхностном разложении молекула исходного вещества распадается на r_r частей, а при испарении диссоциирует на r_v частей, то один моль исходного вещества создает в покидающем поверхность потоке $(1 - \alpha)r_v$ молей своего пара и αr_r молей продуктов, в том числе $\gamma \alpha r_r$ молей пара первоначально жидкого продукта. Если принять в приближении «длинных пламен», что концентрации над поверхностью соотносятся как мольные потоки, то

$$x_1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha(f - 1)}, \quad x_2 = \frac{\alpha \gamma f}{1 + \alpha(f - 1)}, \quad f = \frac{r_r}{r_v}.$$

6. Учет возможной реакции на поверхности. Имеется в виду использованная выше в балансе (1*) реакция разложения на поверхности жидкости

$$W_s = B_s \alpha_{act} (p/p_{atm}) \exp(-E_s/RT_s) [\Gamma/(cm^2 \cdot c)]. \quad (1^{**})$$

Здесь α_{act} — мольная доля активных компонентов, диффундирующих из зоны газозфазных реакций к поверхности жидкости. При этом если по-прежнему считать ведущими подповерхностные реакции, в (5), как и раньше, будет входить «подповерхностная» степень разложения α , а в (6) вместо нее следует подставить «полную» степень разложения $\alpha_1 = \alpha + W_s/m$. С учетом используемого в этой модели условия отсутствия теплового потока от поверхности в жидкость, что эквивалентно ведущей роли подповерхностных реакций, вместо (3) выполняется соотношение

$$q_g = Lm(1 - \alpha_1) - QW_s. \quad (3^*)$$

Следует отметить, что данные измерений [5–9] можно трактовать с точки зрения ведущей роли (для ряда ЭВ в ракетном диапазоне давлений) процессов как в конденсированной фазе, так и на ее поверхности. Поскольку применяемые обычно «толстые» термометры в реальном ЭВ не могут зафиксировать в пределах очень тонкой зоны подповерхностных реакций участок со слабой зависимостью $T(x)$, существование такого участка для ракетного диапазона давлений остается гипотезой, хотя и довольно правдоподобной. Альтернативная гипотеза состоит в том, что в ракетном диапазоне давлений исследуемые вещества просто не имеют упомянутого участка, а ведущую роль в горении играет гетерогенная экзотермическая реакция типа (1**). Какие-либо исследования на эту тему нам неизвестны. Из вида (1**) следует, что модель с ведущей ролью реакции (1**) должна тем не менее существенно зависеть от процессов в газовой фазе. В самом деле, без подповерхностных реакций тепловой баланс на поверхности имеет вид

$$q_g + Q_s W_s = mc(T_s - T_0) + (m - W_s)L.$$

Согласно данным [5, 7] $q_g \ll mc(T_s - T_0)$, тогда выполняется соотношение

$$m = W_s \frac{Q_s + L}{c(T_s - T_0) + L}. \quad (4^{***})$$

Отсюда с учетом (1**) следует, что в модели должен содержаться механизм, обеспечивающий отрицательную зависимость α_{act} от давления (иначе будет выполняться $d \ln m / d \ln p > 1$, что противоречит экспериментальным данным). Кроме того, из вида выражения (4***) следует, что поверхностная реакция не может

быть ведущей при $Q_s < c(T_s - T_0)$. Последнее утверждение имеет простой физический смысл и может быть сформулировано сразу без использования (4***).

7. В модели с подповерхностными реакциями учет возможности $q_{s,c} > 0$ (поступление тепла через поверхность горения в зону подповерхностных реакций) путем использования формулы Мержанова — Дубовицкого (гибрид моделей [15, 25]), см. в приложении А формулу (А7).

ВЫВОДЫ

1. На сегодняшний день отсутствуют работоспособные модели горения испаряющихся и экзотермически разлагающихся в конденсированной фазе гомогенных ЭВ, позволяющие описывать горение в широком интервале давлений с возможностью реализации режимов с ведущей ролью конденсированной или газовой фазы и с переходом с одного режима на другой.

2. Имеются аргументы в пользу ведущей роли процессов в конденсированной фазе для ряда наиболее употребительных ЭВ в ракетном диапазоне давлений. Для этих ЭВ устойчивый стационарный режим горения не наблюдается локально нигде на горячей поверхности, но можно говорить о стационарности осредненных вдоль поверхности параметров.

3. Сформулированы представления, согласно которым в ракетном диапазоне давлений на каждом локальном участке горячей поверхности реализуется колебательный режим. Колебания не описываются моделью Зельдовича — Новожилова и существуют на всей горячей поверхности, например, в виде перемещающихся вдоль нее волн изменения интенсивности разложения конденсированной фазы. Амплитуду колебаний параметров в зоне подповерхностных реакций ограничивают нелинейные эффекты. Обратную связь, ограничивающую колебания, создает положительная зависимость скорости газификации («сжedaющей» перегретый участок) от величины его перегрева.

Авторы благодарны А. А. Палецкому за полезные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Вывод формул Зельдовича, Мержанова — Дубовицкого, выражений для толщины зоны реакций и концентрации растворенного газа

Рассмотрим уравнение теплопроводности в конденсированной фазе с реакциями нулевого порядка:

$$[mc(T - T_0) - \lambda T']' = QW(T), \quad (\text{A1})$$

$$T(-\infty) = T_0, \quad T(0) = T_s.$$

Штрихом обозначено дифференцирование по x . В случае резкой зависимости $W(T)$ пригоден асимптотический подход и в зоне реакций можно пренебречь конвективным членом. Обозначим $T' = \varphi$, тогда $T'' = \varphi' = (d\varphi/dT)(dT/dx) = d(\varphi^2/2)/dT$ и из (А1) следует

$$(\lambda\varphi^*)^2 - (\lambda\varphi_{s,c})^2 = 2\lambda Q \int_{T^*}^{T_s} W(T) dT. \quad (\text{A2})$$

Индексы s, c и $*$ относятся соответственно к «горячей» и «холодной» границам зоны реакций. Если можно пренебречь величиной $(\varphi_{s,c}/\varphi^*)^2$ по сравнению с 1, то, воспользовавшись тепловым балансом зоны прогрета

$$\begin{aligned} \lambda\varphi^* &= m[H(T^*) - H(T_0)] \approx \\ &\approx m[H(T_s) - H(T_0)] = m\Delta H, \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

получим формулу Зельдовича [46]

$$m^2 = \frac{2\lambda Q \int_{T_s}^{T_s} W(T) dT}{(\Delta H)^2}, \quad \int_{T_s}^{T_s} W(T) dt \approx W_s \frac{RT_s^2}{E}. \quad (\text{A4})$$

При этом

$$\Delta H = \alpha Q, \quad (\text{A5})$$

где α — степень разложения вещества под поверхностью. Если не пренебрегать подводом тепла в зону реакций от поверхности, то удобно воспользоваться тепловым балансом для зоны реакций в виде

$$\lambda\varphi^* - \lambda\varphi_{s,c} = Qm\alpha. \quad (\text{A6})$$

Тогда с использованием (А3), (А6) из (А2) следует формула Мержанова — Дубовицкого [47]

$$m^2 = \frac{T_s \int W(T) dT}{\alpha(\Delta H - \alpha Q/2)}. \quad (\text{A7})$$

Для оценки толщины Δx_r зоны реакций определим ее из условия

$$\frac{W(T(\Delta x_r))}{W_s} = \frac{1}{e}, \quad (\text{A8})$$

воспользуемся разложением Франк-Каменецкого $W \approx W_s \exp((T - T_s)E/RT_s^2)$ и параболической (из-за $\varphi_{s,c} = 0$) аппроксимацией $T - T_s \approx (x^2/2)T_s''$, $T_s'' = -QW_s/\lambda$. Тогда

$$\Delta x_r \approx \sqrt{\frac{2\lambda}{W_s Q} \frac{RT_s^2}{E}}.$$

Подставив сюда $W_s Q$ из (A4), (A5), получим

$$\Delta x_r \approx \frac{2\lambda}{\alpha m Q} \frac{RT_s^2}{E} = \frac{2\alpha}{u} \frac{RT_s^2}{E(T_s - T_0)}. \quad (\text{A9})$$

Здесь u — линейная скорость горения, α — температуропроводность. Для оценки концентрации (массовой доли Y) растворенного газа допустим, что он выходит только за счет диффузии и профиль концентрации параболический с максимумом Y_{\max} вблизи «холодной» границы зоны реакций. Поток продуктов равен αm , с другой стороны, при таком профиле по закону Фика он равен $\rho D 2Y_{\max}/\Delta x_r$. С учетом (A9) получим

$$Y_{\max} \approx \alpha \frac{\alpha}{D} \frac{RT_s^2}{E(T_s - T_0)}. \quad (\text{A10})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Выход газообразных продуктов из зоны подповерхностных реакций

Во всех моделях, учитывающих подповерхностное разложение ЭВ, должен присутствовать механизм выхода газообразных продуктов через поверхность. Продукты могут быть выведены диффузией отдельных молекул либо движением сплошных газовых объемов в пузырьках или струйках. Выход продуктов пузырьками или струйками рассмотрен в [48, 49]. Общий случай можно описать в системе координат, связанной с поверхностью горения, уравнениями

$$m = \varepsilon \rho_b u_b + (1 - \varepsilon) \rho_c [(1 - Y)u_c - D dY/dx], \quad (\text{B1})$$

$$\rho = (1 - \varepsilon) \rho_c + \varepsilon \rho_b, \quad (\text{B2})$$

$$d[\varepsilon \rho_b u_b - (1 - \varepsilon) \rho_c D dY/dx] = W dx. \quad (\text{B3})$$

Здесь индексы b и c относятся соответственно к пузырькам (или струям) и к жидкости, u — скорости компонентов относительно поверхности (скорость газа в пузырьках или струйках и скорость исходной жидкости), D — коэффициент диффузии растворенного газа в жидкости, ρ — плотность, ε — пористость (объемная доля пузырьков или струй), $Y \ll 1$ — массовая доля растворенного газа в жидкости, W — скорость химической переработки исходной жидкости в газ. Долю $[\varepsilon \rho_b u_b - D dY/dx]/m$ потока продуктов в общем массовом потоке можно назвать также степенью разложения ЭВ. Реакция разложения перераспределяет потоки обоих компонентов в общем потоке массы, с приближением к поверхности степень разложения увеличивается. Для замыкания системы, чтобы можно было найти распределения скоростей и плотностей компонентов, нужны дополнительные данные или предположения о механизме и движущих силах вывода газа к поверхности, а также о величине Y . В моделях горения чаще всего для описания процесса выхода продуктов из подповерхностной зоны реакций принимается один из трех вариантов.

1. Многослойная пена на поверхности [50]. Жидкость существует в виде межпузырьковых мембран и движется вместе с пузырями, ($u_c = u_b$), диффузия в жидкости затруднена извилистостью пути к поверхности по мембранам, можно положить $D = 0$. Следует отметить затруднение моделирования горения ЭВ с пеной на поверхности: по мере удаления от поверхности сплошной жидкости продольные размеры пузырей резко увеличиваются, возникает вопрос об их форме и возможности объединения. При описании теплопередачи полезно оценивать вклад следующего механизма: вытянутый пузырек, растущий в неизотермической среде за счет вывода в него растворенного газа и испарения, фактически представляет собой миниатюрную тепловую трубу. Однако в моделях с «пенным слоем» эти эффекты пока не учитывались.

II. Выход газа отдельными пузырьками или струйками без учета диффузии. В [48, 49] предлагается в качестве движущей силы принять действие эффекта Марангони на газовые пузырьки в зоне реакции. Это воздействие несомненно имеет место, однако в важном для практики случае горения с ведущей ролью конденсированной фазы градиент температуры в зоне реакций мал и эффект Марангони не работает. Этот вывод следует из определения режима с ведущей ролью конденсированной фазы. В этом режиме поступление тепла в зону жидкофазных реакций со стороны поверхности много меньше тепловыделения в зоне реакций. Для теплового баланса (1) это означает $q_g/q_c \ll 1$. На термопарных осциллограммах лишь в редких случаях (когда даже при низком давлении имеет место интенсивное тепловыделение в конденсированной фазе, см. [51, 52]) удавалось разглядеть зону резкого уменьшения градиента температуры в жидкости при приближении к ее поверхности. Причина скорее всего в том, что обычно в исследуемом режиме толщина зоны реакций сравнима с размером термопары (особенно если учесть слабые незакономерные изменения наклона плоскости прокатанной термопары). Оценим толщину зоны жидкофазных реакций для октогена при давлении 60 атм по формуле (A9) приложения А, полагая согласно [5, 6] $\alpha = 0,001 \text{ см}^2/\text{с}$, $T_s = 770 \text{ К}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $u = 0,9 \text{ см}/\text{с}$, $E = 21\,000 \text{ кал}/\text{моль}$:

$$\Delta x_r \approx \frac{2\alpha}{u} \frac{RT_s^2}{E(T_s - T_0)} = 2,5 \text{ мкм.}$$

Поскольку согласно [6] показания тонких ленточных термопар шириной $35 \div 40 \text{ мкм}$ и непрокатанных (круглых) термопар толщиной 10 мкм практически одинаковы, разрешающая способность была не лучше 10 мкм . Поэтому термические неоднородности такого размера просто не регистрируются на профиле температур.

Мы предлагаем рассмотреть другой механизм вывода: **неизотропный рост пузырьков.** Пузырек, очень быстро (из-за перенасыщения раствора газом) растущий в жидкости вблизи ее поверхности, расширяется главным образом в направлении минимального инерционного сопротивления, т. е. в сторону поверхности жидкости, вся его эволюция похожа на «выстреливание» короткоживущей струйки. В предельном по скорости роста случае (при подводном взрыве) этот эффект известен и используется

взрывниками. После «выстреливания» каждого пузырька поверхностное натяжение выравнивает поверхность, при этом под ней возникает конвективное движение жидкости. В результате даже при малом коэффициенте диффузии (по молекулярному механизму) эффективный, усиленный конвекцией диффузионный вывод растворенного газа на поверхность может стать достаточным для ограничения числа пузырей. Доля поверхности, занятая пузырями, в каждый момент времени может быть небольшой [53–56], но из-за высокой частоты процесса визуально (и при киносъемке с недостаточной скоростью) поверхность кажется покрытой сплошным слоем пены. Созданная «выстреливающими» пузырьками конвекция жидкости увеличивает и эффективную теплопередачу в зоне реакций. Возможен и упомянутый выше дополнительный механизм усиления теплопередачи, аналогичный таковому в тепловых трубах.

Отмеченное сходство неизотропно расширяющихся пузырьков со струйками позволяет более обоснованно использовать предположение о струйном режиме вывода газа, который характеризуется выполнением соотношения $\rho_b u_b = \rho_c u_c$, дополнительного к (Б1)–(Б3). Такое соотношение применялось в некоторых обсуждавшихся выше «двухфазных» моделях. При этом отмечалось, что оно помогает согласовать расчеты с экспериментом лучше, чем соотношение $u_b = u_c$, соответствующее режиму с «настоящей» (многослойной) пеной. Режим $\rho_b u_b = \rho_c u_c$ мы называем струйным потому, что он соответствует представлениям о разбении образца ЭВ на множество цилиндрических элементов, в каждом из которых при некоторой температуре надвигающееся со скоростью u_b ЭВ мгновенно превращается в струйку газа (рис. 2).

В разных элементах эти температуры тоже разные (поэтому в разных элементах скачок изменения фазы происходит на различном расстоянии от поверхности). На практике реализуется ограниченное (на единице площади) число струек, выводящих газ к поверхности. К каждой из этих струек диффузия доставляет растворенные в жидкости газообразные продукты реакции из прилегающего объема.

III. Выход растворенного газа за счет диффузии. Можно ожидать, что в некоторой области изменения параметров ЭВ и внешних условий реализуются режимы горения, в которых

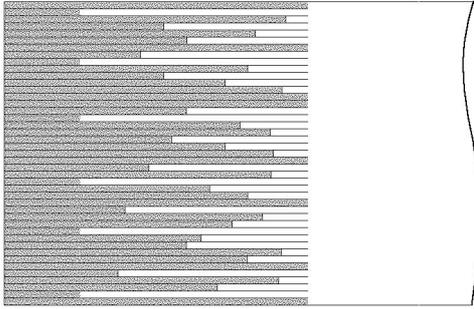


Рис. 2. Представление о струйном режиме

растворенный в жидкости продукт ее разложения без образования пузырей выходит на поверхность горения за счет молекулярной диффузии, так что формируется профиль концентрации (массовой доли) продукта с максимумом Y_{\max} внутри жидкого слоя. Известно, что коэффициент диффузии D в жидкостях, как правило, растет с температурой (по экспоненциальному закону) и при этом очень мал. Многие годы малость величины D казалась убедительным аргументом для того, чтобы вообще не принимать во внимание диффузионный механизм выхода газа. Однако диффузия даже с очень малым коэффициентом D может обеспечить эффективный вывод растворенного газа из достаточно тонкой жидкой пленки. В эксперименте [57] пузырьки не образовывались в пленке полимера на поверхности нагретого (до 430 °С) диска, если толщина пленки не превышала $10 \div 20$ мкм*. Поскольку толщина зоны жидкофазных реакций горящего ЭВ может быть такой же и меньше (оценка сделана выше), не исключена возможность существования режима горения с чисто диффузионным выводом газа. Выясним, каким образом эта возможность зависит от давления. Воспользуемся формулой (A10) приложения А. Входящий в нее коэффициент диффузии растворенных газов согласно [59] для полимеров (и, в частности, для баллиститных ракетных топлив) сильно зависит от температуры T_s . Следовательно, с учетом соотношения Клапейрона — Клаузиуса имеет место степенная зависимость коэффициента D от давления. Анализ данных [60] подтверждает наличие такого же типа зависимости и для неполимерных жид-

костей: воды, ряда органических соединений. По-видимому, такая же зависимость существует и для расплавов неполимерных индивидуальных ЭВ. Поскольку величина левой части (A10) ограничена сверху пределом растворимости, из положительной зависимости $D(p)$ следует, что при низком давлении равенство (A10) может не выполняться, что означает возникновение пузырей или струй, а с ростом давления шансы выполнения (A10) возрастают. Для октогена при $p = 60$ атм примем $\alpha = 0,001$ см²/с, $T_s = 770$ К, $T_0 = 300$ К, $E = 21\,000$ кал/моль, $\alpha = 0,5$. Допустим, что при этих условиях предельная массовая доля растворенного газа 0,05. Тогда для отсутствия пузырьков (или струек) требуется $Y_{\max} < 0,05$ или в соответствии с (A10) $D > 1,2 \cdot 10^{-3}$ см²/с. За неимением данных о диффузии растворенных газов в октогене попытаемся из сравнения с известными данными для других жидкостей понять, реально ли такое значение коэффициента диффузии газа в жидкости при 770 К. Согласно [58] практически все жидкости при $T = 300$ К имеют $D \approx 10^{-5}$ см²/с и зависимость вида $D \sim T/\eta$, где η — динамическая вязкость. Для η в [58] приведены таблицы. Например, для воды при увеличении температуры от 300 до 600 К вязкость уменьшается в 20 раз и, значит, D возрастает в 40 раз, $D_{\text{H}_2\text{O}}(600 \text{ К}) = 4 \cdot 10^{-4}$ см²/с. Для ряда органических жидкостей изменения D того же порядка, в том числе для жидкостей с молярной массой, сравнимой с таковой для октогена. Теперь задача сравнения сводится к вопросу: может ли величина D для октогена при $T = 770$ К более чем в три раза превысить значение D для воды при $T = 600$ К? Ответ во всяком случае не очевиден. Диффузионный механизм вывода продуктов может рассматриваться как вероятный, условия его реализации нуждаются в дополнительном исследовании.

В случае, когда этот механизм действует, в системе (Б1)–(Б3) это означает $\varepsilon = 0$. Тогда (Б1) принимает вид $(1 - Y)\rho_c u_c + Y\rho_c u_g = \text{const} = m$. Отсюда видно, что при малом значении Y при приближении к поверхности возрастание степени разложения $Y\rho_c u_g/m$ влечет за собой уменьшение u_c , т. е. торможение жидкости.

В ряде обсуждавшихся выше работ не делается никаких предположений о механизме выхода газа, не учитываются в зоне реакций изменения плотности вещества и его теплофизических параметров [13–15, 61]. Математиче-

*Диффузия летучих из более тонких (до 1 мкм) пленок жидкого нитроглицеринового пороха при температурах до 210 °С исследовалась в [58].

ски это означает $\varepsilon = 0$ в системе (Б1)–(Б3). Заметим, что такой подход фактически соответствует случаю достаточно эффективного диффузионного выхода продуктов и поэтому может теперь считаться не таким грубым, как представлялось раньше.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., et al.** Burn rate temperature and pressure sensitivity of solid propellant ingredients // *Combustion Instability of Solid Propellants and Rocket Motors*. AGARD Consulting Mission. Politecnico di Milano, MI, Italy, 16–18 June 1997.
2. **Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., et al.** Burning rate of solid propellant ingredients // *J. Propulsion and Power*. 1999. V. 15, N 6. P. 740–747.
3. **Терещенко А. Г., Коробейничев О. П., Сквородко П. А. и др.** Зондовый метод отбора продуктов сгорания твердого ракетного топлива при температурах и давлениях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 1. С. 92–104.
4. **Homan B. E., Miller M. S., Vanderhoff J. A.** Absorption diagnostics and modeling investigations of RDX flame structure // *Combust. Flame*. 2000. V. 120. P. 301–317.
5. **Zenin A. A.** HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // *J. Propulsion and Power*. 1995. V. 11, N 4.
6. **Зенин А. А., Пучков В. М., Финяков С. В.** Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах // *Физика горения и взрыва*. 1998. Т. 34, № 2. С. 59–66.
7. **Zenin A. A., Finjakov S. V.** Physics of GAP combustion // *AIAA Paper N 2000–1032*. 2000.
8. **Zenin A. A., Finjakov S. V.** Burning wave structure and combustion mechanism of glycidylazide/nitramine mixtures // *31st Intern. Ann. Confer. of ICT, June 2000, Karlsruhe, FRG; Energetic Materials: Analysis, Diagnostics and Testing*. P. 132(1)–132(13).
9. **Zenin A. A., Finjakov S. V.** Physics of combustion of HTPB/nitramine compositions // *32nd Intern. Ann. Confer. of ICT, July 2001, Karlsruhe, FRG; Energetic Materials: Ignition, Combustion, and Detonation*. P. 8(1)–8(24).
10. **Зенин А. А.** Об ошибках термопарных измерений пламен // *Инж.-физ. журн.* 1962. Т. 5, № 5. С. 67–74.
11. **Зенин А. А.** О теплообмене термопар в волне горения твердого топлива // *ПМТФ*. 1963. № 5. С. 125–131.
12. **Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Filatov S. A., Egorshv V. Yu.** Flame structure of hydrazinium nitroformate // *Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds)*. New York: Begell House, Inc., 2002.
13. **Гайрао К., Вильямс Ф. А.** Модель процесса дефлаграции перхлората аммония при давлении 196–981 Н/см² // *Ракетная техника и космонавтика*. 1971. № 7. С. 164–179; См. также: Guirao C., Williams F. A. *AIAA Journal*. 1971. V. 9, N 7. P. 1345–1356.
14. **Струнин В. А., Манелис Г. Б., Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л.** Влияние ионизирующего излучения на горение перхлората аммония и смесевых систем на его основе // *Физика горения и взрыва*. 1968. Т. 4, № 4. С. 584–590.
15. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
16. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Моделирование горения циклических нитраминов (обзор) // *Физика горения и взрыва*. 1998. Т. 34, № 5. С. 3–22.
17. **Лаврентьев М. А., Шабат Г. В.** Проблемы гидродинамики и их математические модели. М.: Наука, 1977.
18. **Хайкин Б. И., Руманов Э. Н.** К задаче о режимах экзотермической реакции в одномерном потоке // *Физика горения и взрыва*. 1975. Т. 11, № 5. С. 671–678.
19. **Tanaka M., Beckstead M. W.** A three phase combustion model of ammonium perchlorate. *AIAA Paper N 96-2888*. 1996.
20. **Jing O., Beckstead M. W., Jeppson M.** Influence of AP solid phase decomposition on temperature profile and sensitivity // *AIAA Paper N 98-0448*. 1998.
21. **Liau Y. C., Yang V.** Analysis of RDX mono-propellant combustion with two-phase subsurface reactions // *J. Propulsion and Power*. 1995. V. 11, N 4. P. 729–739.
22. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М.** Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // *Физика горения и взрыва*. 1986. Т. 22, № 5. С. 54–64.
23. **Liau Y. C., Yang V., Thunell S. T.** Modeling of RDX/GAP pseudo-propellant combustion with detailed chemical kinetics // *Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds)*. New York: Begell House, Inc., 2002. P. 477–499.
24. **Litzinger T. A., Lee Y. J., Tang C. J.** Experimental study of nitramine/azide propellant combustion // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds)*. AIAA, Reston, VA, 2000. С. 2.4. (*Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185*).

25. Ward M. J., Son S. F., Brewster M. Q. Steady deflagration of HMX with simple kinetics: a new modeling paradigm // *Combust. Flame*. 1998. V. 114. P. 556.
26. Louwers J. Combustion and decomposition of hidrazinium nitroformate (HNF) and HNF propellants: Ph. D. Thesis. Delft, 2000.
27. Louwers J., Gadiot G. M. H. J. L., Brewster M. Q., et al. Steady-state hidrazinium nitroformate (HNF) combustion modeling // *J. Propulsion and Power*. 1999. V. 15, N 6. P. 772–777.
28. Schoyer H. F. R., Melland-Veltmans W. H. M., Louwers J., et al. Overview of the development of hydrazinium nitroformate-based propellants // *J. Propulsion and Power*. 2002. V. 18, N 1. P. 138–145.
29. Louwers J., Gadiot G. M. H. J. L. Model for nonlinear transient burning of hydrazinium nitroformate // *J. Propulsion and Power*. 1999. V. 15, N 6.
30. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I. Chemical peculiarities of combustion of solid propellant oxidizers // 8th Intern. Workshop on Combustion and Propulsion «Rocket Propulsion: Present and Future». Pozzuoli, Naples, Italy — 16–20 June 2002.
31. Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., et al. Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide // *Proc. of 28th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG*, 1997. P. 99.
32. Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Болшова Т. А. Исследование термического разложения паров АДНА в двухтемпературном проточном реакторе // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 3. С. 37–47.
33. Ассовский И. Г. Теория горения порохов при высоких давлениях // *Вычислительная газодинамика и горение конденсированных систем* / Под ред. С. С. Бондарчук. Томск: ТГПУ МО РФ, 2001. С. 17–40.
34. Meredith K. V. and Beckstead M. W. Laser-induced ignition modeling of HMX // *Proc. of 39th JANNAF Combustion Meeting, Colorado Springs, Dec. 2003*.
35. Zarko V. E., Gusachenko L. K., Rychkov A. D. Modeling of transient combustion regimes of energetic materials with surface evaporation // *Challenges in Propellants and Combustion — 100 Years after Nobel* / K. K. Kuo (Ed.). New York; Wallingford (U.K.): Begell House, Inc., 1997. P. 1014–1025.
36. Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Рычков А. Д. Неустойчивость модели горения с испарением на поверхности и перегревом в к-фазе // *Физика горения и взрыва*. 1997. Т. 33, № 1. С. 43–50.
37. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Bezezin M. V., Serushkin V. V. Combustion of high-energy caged nitramine hexanitrohexaazaisowurtzitane. Report for ICOC'2002, Moscow.
38. Strunin V. A., D'yakov A. P., and Manelis G. B. Combustion of ammonium dinitramide // *Combust. Flame*. 1999. V. 117. P. 429–434.
39. Струнин В. А., Манелис Г. Б. Об устойчивости стационарного процесса горения ВВ, лимитируемого реакцией в к-фазе // *Физика горения и взрыва*. 1971. Т. 7, № 4. С. 498–501.
40. Ананьев А. В., Истратов А. Г., Кирсанова З. В. и др. Неустойчивость при установившемся горении порохов и взрывчатых веществ // *Химическая физика процессов горения и взрыва: XII Симпозиум по горению и взрыву*. Черноголовка: Изд-во РАН, 2000. Ч. I.
41. Ассовский И. Г., Кудрявцев О. А. Метод определения скорости воспламенения поверхности канала в топливе // *Хим. физика*. 1995. Т. 14, № 7. С. 122–131.
42. Новиков С. С., Похил П. Ф., Рязанцев Ю. С., Суханов Л. А. Модель «перманентной нестационарности» зоны горения смесевых конденсированных систем // *ПМТФ*. 1968. Т. 3. P. 128–133.
43. Зырянов В. Я., Болваненко В. М., Глотов О. Г., Гуренко Ю. М. Турбулентная модель горения СТТ // *Физика горения и взрыва*. 1988. Т. 24, № 6. С. 17–26.
44. Максимов Ю. Я. Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена // *Журн. физ. химии*. 1992. Т. 66, вып. 2. С. 540–542.
45. Gusachenko L. K., Zarko V. E. The overheating in the surface layer during combustion of melting energetic compounds // *Proc. of the Twenty-First Intern. Pyrotechnics Seminar, Moscow: Inst. of Chem. Phys.*, 1995. P. 298–312.
46. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // *ЖЭТФ*. 1942. Т. 12. С. 498.
47. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. К теории стационарного горения пороха // *Докл. АН СССР*. 1959. Т. 129. P. 153–156.
48. Margolis S. B., Williams F. A., Armstrong R. C. Influences of two-phase flow in the deflagration of homogeneous solids // *Combust. Flame*. 1987. V. 67, N 3. P. 249–258.
49. Li S. C., Williams F. A., Margolis S. B. Effects of two-phase flow in a model for nitramine deflagration // *Combust. Flame*. 1990. V. 80, N 3. P. 329–349.
50. Максимов Э. И., Мержанов А. Г. К теории горения конденсированных веществ // *Физика горения и взрыва*. 1966. № 1. С. 47–58.

51. **Максимов Э. И., Максимов Ю. М., Чуков В. Ф.** Исследование горения динитрокси-диэтилнитрамина // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 2. С. 197–204.
52. **Александров В. В., Болдырева А. В., Болдырев В. В., Тухтаев Р. К.** Горение динитри при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 140–142.
53. **Zarko V. E., Simonenko V. N., Kiskin A. B.** Radiation-driven, transient burning: experimental results // Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143 / L. DeLuca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). 1992. Ch. 10.
54. **Zarko V. E., Zyryanov V. Ya., Chertischev V. V.** Dispersion of the surface layer during combustion of homogeneous propellants // AIAA Paper 96-0814. 1996.
55. **Thompson, Jr, C. L., Suh N. P.** Gas phase reactions near the solid-gas interface of a deflagrating double-base propellant strand // AIAA Journal. 1971. N 1. P. 154–159; См. также: Ракетная техника и космонавтика. 1971. № 1.
56. **Glotov O. G., Karasev V. V., Zarko V. E., Svit A. G.** Burning of single crystals and pressed tablets of RDX // Proc. of 34th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2003. P. 47(1)–47(15).
57. **Шленский О. Ф., Юндев Д. Н.** Эффект снижения интенсивности зародышеобразования в тонких пленках жидкости и его применение в исследованиях свойств перегретых веществ // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32, № 1. С. 139–141.
58. **Александров В. В., Хлевой С. С.** О температуре поверхности при беспламенном горении нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 5, № 4. С. 438–443.
59. **Ван Кревелен Д. В.** Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, С. 297.
60. **Физические величины: Справочник /** Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
61. **Жевлаков А. Ф., Струнин В. А., Манелис Г. Б.** Механизм горения нитрата гидразония и влияния добавок щелочных металлов // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 2. С. 185–191.

Поступила в редакцию 23/1 2004 г.
