

при $p=1690$ кг/см² для октогена и тэна получены значения энергии, температуры и времени задержки воспламенения почти такие же, как и для гексогена.

Поступила в редакцию
3/I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. М., ИЛ, 1962.
2. В. Е. Зарко, С. С. Хлевной. ФГВ, 1968, 4, 2.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 11—12.
4. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1968, 4, 4.
5. J. Pantoflicek, F. Lebg. Combustion and Flame, 1967, 11, 6.
6. С. М. Муратов, В. М. Махаринский и др. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
7. С. Н. Шорин. Теплопередача. М.—Л., Госстройиздат, 1952.
8. G. Y. Vugop, E. C. Noopan. Proc. Roy. Soc., 1958, A246, 1245.
9. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 1622.

УДК 662.58

К РАСЧЕТУ ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦЫ БОРА

E. A. Золотарь, E. C. Озеров
(Ленинград)

Отличительной особенностью бора как горючего является существенное превышение температуры его плавления (2500°K) и кипения (3900°K) над температурой плавления ($\sim 720^{\circ}\text{K}$) и кипения ($1860 \div 2380^{\circ}\text{K}$) окисла. Опытные значения пределов воспламенения одиночных частиц кристаллического бора [1] всегда выше температуры плавления окисла и в зависимости от содержания окислителя и размера частиц оказываются ниже или выше температуры кипения окисла. В последнем случае воспламенение обеспечивается развитием поверхностной реакции окисления горючего в отсутствие окисной пленки. Если предел воспламенения ниже температуры кипения окисла, то при анализе предпламенных процессов необходимо учитывать диффузионное сопротивление окисной пленки.

Очевидно, что большую часть времени предпламенного разогрева окисел на частице жидким. В начале прогрева частицы конвективный поток тепла к ней существенно больше удельного тепловыделения поверхностной химической реакции, поэтому можно положить, что окисел оказывается жидким в течение всего процесса предпламенного окисления частицы.

Запишем уравнения баланса тепла и массы, пренебрегая лучистым теплообменом, так как размеры частиц малы, но учитывая испарение окисла и влияние стефановского потока. Выражение для потока кислорода через сферический окисный слой записывается в форме закона Фика. Учитывается химическое реагирование на поверхности раздела металл — окисел. Относительное массовое содержание окислителя в газе и окисле у поверхности их раздела считается одинаковым. В окру-

жающей среде паров окисла нет, температура одинакова всюду в объеме металла и окисла

$$\frac{1}{3} [\rho_{pk} c_{pk} (r_f^3 - r_s^3) + \rho_m c_m r_s^3] \frac{dT_f}{dt} = r_f^2 [q g_{kf} + \lambda \frac{dT_f}{dr} |_{r_f} - l g_{pf}], \quad (1)$$

$$\rho_{pk} \frac{d}{dt} (r_f^3 - r_s^3) = r_f^2 [(1 + \beta) g_{kf} - g_{pf}], \quad (2)$$

$$r_s^2 \rho_m \frac{dr_s}{dt} = -\beta g_{kf} r_f^2, \quad (3)$$

$$g_{kf} = \left(-\rho D \frac{dn_k}{dr} + \rho v n_k \right)_{r=r_f} = \frac{\rho_{pk} n_{kf}}{\frac{h}{D_k} \frac{r_f}{r_s} + \frac{\exp(E/RT_f)}{k_*^p}},$$

$$g_{pf} = \left(-\rho D \frac{dn_p}{dr} + \rho v n_p \right)_{r=r_f}$$

Начальные условия

$$r_s(0) = r_f - h_0; \quad T_f(0) = T_0.$$

Здесь T — температура, ρ — плотность, n — относительная массовая концентрация, c — теплоемкость, D — коэффициент диффузии газовых компонент в газе, D_k — коэффициент диффузии кислорода в жидким окисле металла, λ — коэффициент теплопроводности газа, l — теплота испарения окисла, q — теплота образования конденсированного окисла, отнесенная к массе кислорода, β — стехиометрический коэффициент, k_*^p — предэкспонента, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, r — радиус, h — толщина пленки окисла, t — время, g_j — поток j -й компоненты, v — стефановская скорость. Подстрочные индексы: k — кислород, n — нейтральный газ, m — конденсированный металл, p — газообразный окисел, pk — конденсированный окисел, f — внешняя поверхность окисной пленки, s — поверхность металла, e — окружающая среда, 0 — начальное значение.

Для скорости химической реакции принята зависимость от температуры по закону Аррениуса, коэффициент диффузии считается не зависящим от температуры. Последнее предположение существенно упрощает задачу. В другом крайнем предположении следовало бы использовать экспоненциальную зависимость $D_k(T)$, однако для качественно верных представлений о процессе предпламенного окисления достаточным является учет экспоненциального характера зависимости от температуры для скорости химической реакции (даже в этом случае имеются три неизвестные константы: k_*^p , E и D_k).

Чтобы замкнуть задачу, необходимо дополнительно записать уравнения и граничные условия для определения градиентов температуры и концентрации паров окисла и окислителя. Используем модель приведенной пленки [2] с предположением об отсутствии объемной конденсации и диссоциации паров окисла, о постоянстве физических величин ρD , λ , c и о равенстве единицы числа Льюиса в пределах приведенной пленки, о квазистационарности полей температур и концентраций. Тогда уравнения постоянства потока искомых величин примут вид

$$\frac{dr^2 g_j}{dr} = 0, \quad (4)$$

где g_j — удельный поток тепла, компоненты или количества движения,

$$g_T = -\lambda \frac{dT}{dr} + \rho v c T; \quad (5)$$

$$g_{n_i} = -\rho D \frac{dn_i}{dr} + \rho v n_i; \quad (6)$$

$$g_v = \rho v. \quad (7)$$

Вводя безразмерные переменные [2]

$$\theta = \frac{cT}{qn_{ke}}; \quad Z = \frac{n}{n_{ke}}; \quad \eta = \exp \left[\frac{\rho_i v_f c r_f}{\lambda} \left(1 - \frac{r_f}{r} \right) \right] - 1,$$

преобразуем уравнение (4) к виду

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} = \frac{d^2Z_p}{d\eta^2} = \frac{d^2Z_k}{d\eta^2} = 0. \quad (8)$$

Границные условия к системе ($\eta=0$):

1. Температура поверхности

$$\theta(0) = \theta_f.$$

2. Концентрация паров окисла у поверхности связана с давлением этих паров на линии насыщения:

$$Z_p = \frac{\frac{1}{n_{ke}} - \left(1 - \frac{\mu_h}{\mu_k} \right) Z_k}{1 + \frac{\mu_h}{\mu_p} \left[\frac{p}{p_*} \exp \left(\frac{\Phi}{\theta_f} \right) - 1 \right]}; \quad \Phi = \frac{lc}{Rqn_{ke}}.$$

Здесь μ — молекулярный вес, p — давление, p_* — предэкспонента.

3. Полный поток равен сумме потоков паров окисла и окислителя

$$-\frac{dZ}{d\eta} \Big|_{\eta=0} + Z_{pf} - \frac{dZ}{d\eta} \Big|_{\eta=0} + Z_{kf} = \frac{1}{n_{ke}}.$$

4. Задан поток кислорода

$$-\frac{dZ}{d\eta} \Big|_{\eta=0} + Z_{kf} = -\frac{\rho_{pk} Z_{kf} Nu c}{2\lambda r_f \left[\frac{h}{D_k} \left(1 + \frac{h}{2r_f} \right) + \frac{1}{k_p^p} \exp \left(\frac{A_f}{\theta_f} \right) \right] \ln(\eta_e + 1)}.$$

Заданы концентрации окислителя и температура во внешней среде, принято, что пары окисла в среде отсутствуют:

$$5. \quad \eta = \eta_e; \quad Z_k(\eta_e) = 1.$$

$$6. \quad Z_p(\eta_e) = 0.$$

$$7. \quad \theta(\eta_e) = \theta_e.$$

Интегрируя уравнения (8) с указанными граничными условиями, найдем связь температуры и концентраций с безразмерной координатой η . Теперь задача сводится к интегрированию системы уравнений (1) — (3), записанных в безразмерной форме

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\theta_f^\alpha \ln(\eta_e + 1) \left[\frac{1}{n_{ke}} - (\eta_e + 1) \left(\frac{1}{n_{ke}} - Z_{pf} \right) - \frac{l}{q} (\eta_e + 1) Z_{pf} + \theta_e - \theta_f \right]}{\eta_e (\xi_s + 2\gamma)^2 \left\{ \frac{\rho_{pk}}{\rho_m} \left[1 - \left(1 + \frac{2\gamma}{\xi_s} \right)^{-3} \right] + \left(1 + \frac{2\gamma}{\xi_s} \right)^{-3} \right\}}, \quad (9)$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{\ln(\eta_e + 1) \theta_f^\alpha \{ \beta_1 [1 + (1 + \eta_e) (1 - Z_{pf} n_{ke})] - (\eta_e + 1) Z_{pf} n_{ke} \}}{6\eta_e (\xi_s + 2\gamma)}, \quad (10)$$

$$\beta_1 = \beta + (1 + \beta) \frac{\rho_{pk}}{\rho_m} \left[\left(1 + \frac{2\gamma}{\xi_s} \right)^2 - 1 \right],$$

$$Z_{pf} = \frac{1}{n_{ke}} \frac{1 - \left(1 - \frac{\mu_h}{\mu_k}\right) \left(1 - \frac{1 - n_{ke}}{\eta_e + 1}\right)}{\frac{\mu_h}{\mu_p} \left[\frac{p}{p_*} \exp\left(\frac{\Phi}{\theta_f}\right) - 1 \right] + \frac{\mu_h}{\mu_k}}, \quad (11)$$

$$1 + \frac{(1 + \eta_e) \ln(\eta_e + 1) \theta_f^\alpha \left[\frac{\gamma(\xi_s + 2\gamma)}{\xi_s \omega_D} + \frac{\exp\left(\frac{Ar}{\theta_f}\right)}{\omega_k} \right]}{\eta_e (\xi_s + 2\gamma)} = \frac{n_{ke}}{1 - (\eta_e + 1)(1 - Z_{pf} r_{ke})}, \quad (12)$$

$$\xi_s = \frac{r_s}{r_0}, \quad \gamma = \frac{h}{2r_0}, \quad \tau = \frac{3t\lambda^* \text{Nu}}{2c\rho_m r_0^2 \theta^{*\alpha}},$$

$$Ar = \frac{Ec}{Rqn_{ke}}, \quad \omega_D = \frac{\rho_{pk} D_k c \theta^{*\alpha}}{\lambda^* \text{Nu}}, \quad \omega_k = \frac{2\rho_{pk} k_*^p \theta^{*\alpha} c r_0}{\lambda^* \text{Nu}}.$$

Для наглядности результаты решений приводятся в размерной форме.

Рассмотрим вначале предельные случаи чисто кинетического или чисто диффузионного режимов окисления. Первый случай реализуется, когда испарение пленки обеспечено уже за счет теплообмена со средой, при температуре последней выше температуры кипения окисла. Поэтому опытные точки, соответствующие предельным температурам выше температуры кипения окисла могут использоваться для определения кинетических констант скорости окисления, но теперь уже идущего не на поверхности раздела металл — окисел, а на поверхности раздела металл — газ:

$$k_* \rho = k_*^p \rho_{pk}, \quad (13)$$

ρ — плотность газа. В таком предположении задача о пределе воспламенения частицы становится аналогичной задаче для магния [2] с небольшими изменениями: здесь не учитывается испарение металла, но учитывается испарение окисла и влияние стефановского потока (газообразный окисел отводится в среду). При $\omega_D = 0$ возможно существование стационарных состояний и анализ устойчивости их приводит, как и в случае с магнием, к условиям Семенова.

Используя эти условия, можно по двум опытным пределам воспламенения [1] найти две константы k и E (последовательность вычислений аналогична изложенной в [2]): $E/R = 15\,850$ град; $k_* = 1,92 \cdot 10^3$ м/с. С этими константами расчетные зависимости температуры среды на пределе воспламенения T_e^l от размера частиц «продлены» в область больших размеров, где предельная температура меньше температуры кипения окисла (см. рис. 3). Расчетные кривые в области возможного существования диффузионного сопротивления окисной пленки неожиданно легли выше опытных кривых.

В чисто диффузионном режиме ($\omega_k = 0$) кажется возможным существование стационарных (по θ_f и γ) режимов окисления. Действительно, в диапазоне температур $1200 \div 1760^\circ\text{K}$ такие режимы существуют, но, как показывает анализ устойчивости (по Ляпунову), все они неустойчивы (точки равновесия типа «седло»). Пределы воспламенения отыскиваются путем численного анализа решений уравнений баланса тепла и массы. Признаком воспламенения служит появление максимума на зависимости толщины пленки от времени при возрастающей температуре образца (рис. 1):

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = 0; \quad \frac{d^2\gamma}{d\tau^2} < 0; \quad \frac{d\theta_f}{d\tau_f} > 0. \quad (14)$$

Частица считается невоспламенившейся, если появляется максимум на кривой $\theta_f(\tau)$ при возрастании толщины пленки:

$$\frac{d\theta_f}{d\tau} = 0; \quad \frac{d^2\theta_f}{d\tau^2} < 0; \quad \frac{dy}{d\tau} > 0. \quad (15)$$

Граница между областями применимости условий (14) и (15) характеризует предел воспламенения.

Поскольку значение коэффициента диффузии неизвестно, вначале варьировали его, определяя зависимость $\theta_e^l(\omega_p)$. Как оказалось, эта зависимость имеет максимум (рис. 2, $h_0=0,5 \cdot 10^{-6}$ м, $2r_0=10^{-4}$ м, $n_{ke}=0,33$). При одном значении коэффициента диффузии $D_k = 6 \cdot 10^{-11}$ м²/с (соответствующем максимуму на кривой рис. 2) построены зависимости предела воспламенения от размера частиц. Расчетные зависимости (рис. 3, 1, $n_{ke}=0,33$) оказались слабее опытных.

В полной задаче, учитывающей и кинетическое, и диффузационное сопротивления, использовались кинетические константы, приведенные выше, но предэкспонента изменялась с учетом равенства (13). Как и следовало ожидать, в этом случае в области значений температур, меньших температуры кипения окисла, расчетные зависимости располагаются выше кривых, полученных в предельных режимах отсутствия одного из сопротивлений. Заметное различие опытных и расчетных кривых в случае решения полной задачи или при учете только диффузационного сопротивления может быть уменьшено введением более сильной зависимости $D_k(T)$. Однако это означало бы необходимость увеличения числа констант, подлежащих определению. Задача эта требует постановки специальных экспериментов, но для приближенных расчетов характеристик воспламенения уже сейчас можно рекомендовать упрощенную схему, не учитывающую диффузационного сопротивления пленки окисла,— с найденными выше кинетическими константами k и E . В пределах доверительных интервалов, характерных для экспе-

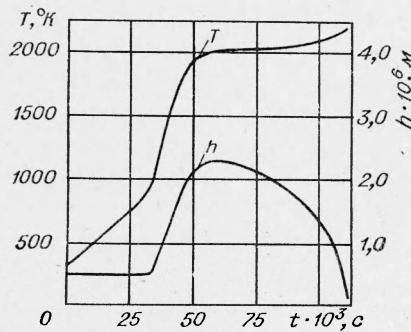


Рис. 1.

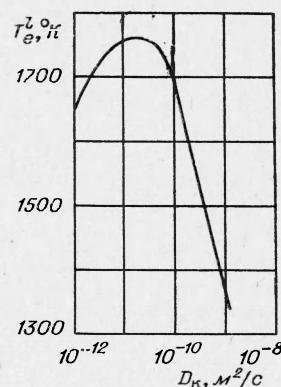


Рис. 2.

риментов [1], эта схема удовлетворительно аппроксимирует опытные зависимости предела воспламенения от размера частиц и содержания кислорода.

Некоторых дополнительных пояснений заслуживает факт превышения расчетных значений пределов воспламенения над опытными значениями в области больших размеров частиц (рис. 3, 2, 3 — расчет, 2', 3' — эксперимент, 2, 2' — $n_{ke}=0,33$, 3, 3' — $n_{ke}=0,48$). Здесь расчетные кривые получены при условии постоянства температуры среды. Опытные точки характеризуют температуру среды на пределе воспламенения в том месте потока, где наблюдалось воспламенение последних горевших частиц. До этого места частицы летят в потоке, темпе-

ратура которого уменьшается вследствие отвода тепла в окружающую среду. Не исключено поэтому, что указанный опытный предел воспламенения может оказаться ниже расчетного, если в расчете не учитывается переменность температуры среды. Покажем это на конкретном примере. Уравнения (9)–(10) интегрировались при условии, что $T_e = T^* - at$, $\omega_k = 0$, $n_k = 0,33$, $2r_0 = 10^{-4}$ м, $h_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ м, $D_k = 6 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Для двух значений коэффициента $a = 0$ и $3 \cdot 10^4$ град/с

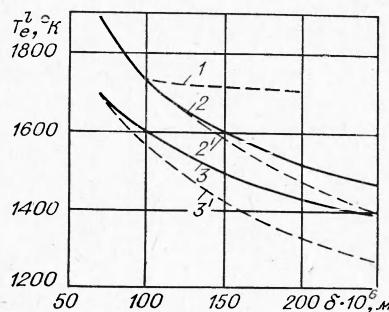


Рис. 3.

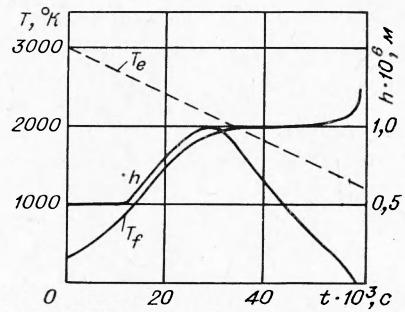


Рис. 4.

(рис. 4) отыскивались предельные режимы по признакам (14), (15) при изменении T^* . Было получено, что при $a=0$ предельная температура равна 1730°K , а при $a=3 \cdot 10^4$ град/с начальная температура $T^*=3030^\circ\text{K}$, температура в месте воспламенения («месте» резкого подъема температуры частицы) $T_e=1380^\circ\text{K}$. Как видим, различие расчетной предельной температуры, найденной при $T_e=\text{const}$, и опытной в месте воспламенения может быть весьма заметным. Причиной этого является то, что от «начала» воспламенения (сразу за первой точкой перегиба кривой $T_f(t)$) до момента воспламенения (точка максимума кривизны зависимости $T_f(t)$) проходит время, в течение которого температура среды успевает заметно уменьшиться. Указанное различие может быть заметным при любом законе поверхностного окисления металла.

Из приведенных результатов следует вывод о необходимости учета переменности температуры в расчетах характеристик воспламенения частиц. Этого усложнения расчета можно избежать в тех случаях, когда падение температуры вдоль потока меньше доверительного интервала опытного измерения локальной температуры. Если в эксперименте уменьшение температуры среды существенно, то константы, полученные из расчета при постоянной температуре среды, должны характеризоваться несимметричным доверительным интервалом. Так, при использовании приведенных выше кинетических констант расчетные пределы воспламенения совпадают с экспериментальными в пределах доверительного интервала для опытных значений $+15 \div -8\%$ при надежности $\sim 0,95$. Существенно, что расчетные значения не меньше опытных и, следовательно, характеризуют более жесткие условия обеспечения воспламенения частиц бора.

При построении графиков и расчета кинетических констант использованы следующие значения физических величин:

$$c = 1,24 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг·град}; \lambda^* = 0,11 \text{ Вт/м·град}; \alpha = 0,75; T^* = 2073^\circ\text{K}; \\ q = 2,66 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг}; l = 5,55 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}; Nu = 2,1; \frac{\mu_n}{\mu_k} = 0,875; \frac{\mu_n}{\mu_p} = 0,4; \\ \rho_m = 2,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3; c_m = 0,92 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг·град}; l/R = 46800 \text{ град}; p = \\ = 10^5 \text{ Н/м}^2; p_* = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ Н/м}^2.$$

Поступила в редакцию
11/XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Гуревич, И. М. Кирьянов, Е. С. Озеров. ФГВ, 1969, 5, 2.
2. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1967, 3, 2.

УДК 662.215.1

ПРИБЛИЖЕННАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАЛОЙ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ В ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВАХ

А. В. Дубовик, А. А. Гончаров, В. К. Боболев
(Москва)

Наблюдаемый в последние годы прогресс в развитии экспериментальных методов исследования детонационных процессов в конденсированных ВВ успешно стимулировал работы, связанные с изучением малой скорости детонации (МСД), возникающей вблизи пределов возбуждения и распространения детонационного режима [1—3]. В настоящее время наибольшее признание получил кавитационный механизм распространения МСД в жидких ВВ [4—7], хотя имеются работы, авторы которых придерживаются спинового механизма МСД [8, 9], механизма тройного пересечения ударных волн («маховский диск») впереди фронта реакции [10], а также механизма кристаллизации вещества во фронте волны [11].

Согласно кавитационному механизму МСД, движение волновых возмущений в оболочке заряда непрерывно порождает впереди детонационного фронта множество кавитационных полостей (разрывов сплошности жидкого вещества), которые являются очагами реакции во фронте волны, поскольку ударный разогрев однородной жидкости недостаточен для инициирования быстрой реакции, поддерживающей стационарную величину МСД. Высокая чувствительность жидкий ВВ к ударному схлопыванию газовых и кавитационных пузырьков убедительно продемонстрирована в ряде последних работ [3, 12—16]. Очевидно, что для существования указанного режима детонации необходимо, чтобы скорость звука в материале оболочки заряда (или другого проводника упругих возмущений) превышала величину МСД $D \approx 2$ км/с.

Для иллюстрации кавитационной модели МСД на рис. 1 в соответствии с результатами работ [4, 5, 17—19] схематически представлена картина возмущенного течения жидкости перед фронтом детонации и структура детонационной волны при стационарном распространении МСД ($D \approx 2$ км/с). Можно выделить четыре основные области потока. На участке I вдоль оболочки заряда распространяются упругие волны S_1, S_2, S_3 и т. д., амплитуда которых уменьшается с удалением от фронта МСД. Они вносят возмущение в жидкость, в которой появляются одиночные пульсирующие кавитационные пузырьки. Интенсивно развитая кавитационная зона возникает на участке II за волной S_1 вследствие заметного расширения оболочки, вызванного непосредственным (силовым) воздействием фронта детонации, а также из-за возможного расклинивающего эффекта продуктов МСД и зарождением очагов реакции вблизи стенок заряда. В области высокого давления III осуществляется инициирование реакции в пределах пузырьков и