

тор идеального смещения, то равная с экспериментом эффективность разложения оксида азота достигается, естественно, при меньшем значении избытка воздуха после дожига. На рис. 3 нанесены также значения дополнительного избытка окислителя, подаваемого в расчетах для дожига горючих компонентов, которые обеспечили равную с экспериментом эффективность разложения оксида азота.

Хорошее согласование расчетной зависимости с данными промышленных опытов позволяет говорить об адекватности выбранной модели (1)–(8) процессам, происходящим в газовой ступени. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что в условиях топочной камеры при $T \sim 1500$ К, $\tau > 200$ мс, $\alpha_{гс} \sim 0,8 \div 0,95$ газовая ступень может обеспечить снижение выхода оксида азота на 30–40 %. Такое уменьшение можно получить независимо от предшествующих огнетехнических мер подавления выхода NO. Согласование расчетных и экспериментальных данных по разложению NO газовой ступенью позволяет считать достигнутые значения конверсии оксида азота близким к предельным для условий промышленных топочных камер.

Авторы выражают благодарность И. Г. Шпильбергу за помощь при проведении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. — М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // 13th Int. Symp. on Combust.— Pittsburg, 1971.— P. 374.
3. Соммер Т. М., Джексон С. А., Линдстрем Г. Д. Дальнейшая разработка системы сжигания топлив с низким уровнем выбросов NO_x и их применение в работающих на угле энергетических котлах // Тр. Америк. об-ва инженеров-механиков. Энергетические машины.— 1980.— № 3.— С. 143–153.
4. Sigehiro M., Takasi K., Hirose Y. et al. Combustion Technology of a pulverized coal with low emissions NO_x for a big thermal power station // Papers of the ISCC, 1987/ Ed. J. Feng.— Springer Verlag, 1989.
5. Мелхоланд Г. А., Ланье В. С. Применение двухступенчатого сжигания для снижения уровня выбросов NO_x в блочных жаротрубных котлах // Тр. Америк. об-ва инженеров-механиков. Энергетические машины.— 1985.— 107, № 3.— С. 126–131.
6. Haynes G. S. The oxidation of hydrogen cyanide in fuel-rich flames // Combust. Flame.— 1977.— 28.— P. 113.
7. Haynes G. S. Reactions ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon — air flames // Ibid.— P. 81.
8. Mitchell J. W., Tarbell J. M. A kinetic model of nitric oxide formation during pulverized coal combustion // AJChE J.— 1982.— 28, N 2.— P. 302.
9. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/ Г. Б. Спьярев, Н. А. Ватолиц, Б. Г. Трусов и др.— М.: Наука, 1982.

г. Алма-Ата

Поступила в редакцию 8/VIII 1991,
после доработки — 10/XI 1992

УДК 536.46

О. Б. Ковалев, А. П. Петров, В. М. Фомин

ГОРЕНИЕ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В УСЛОВИЯХ СТАТИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Механические напряжения оказывают прогрессирующее воздействие на характеристики горения смесевых твердых топлив. На основе кинетической теории долговечности полимеров, входящих в их состав, изучен механизм влияния напряженно-деформированного состояния на скорость стационарного горения. В результате приложенного напряжения активизируются химические связи полимерной матрицы и возрастает скорость ее термической деструкции. Показано, что это — главная причина увеличения скорости горения при одноосном растяжении. Получена аналитическая формула, выражающая зависимость скорости горения от величины задаваемой или экспериментально измеряемой деформации.

© О. Б. Ковалев, А. П. Петров, В. М. Фомин, 1993.

Экспериментальные исследования горения образцов смесевых твердых топлив (СТТ) [1] показали, что под действием статических растягивающих напряжений линейная скорость горения повышается. Согласно [1], это может произойти за счет объемного изменения начальной пористости и накопленной усталости, вызванной предысторией нагружения. Считается, что увеличение скорости горения при нагружении связано с ростом газопроницаемости в приповерхностном слое [2] и образованием на поверхности системы микротрещин, ориентированных по нормали к поверхности [1], проникание пламени в которые интенсифицирует процесс горения.

Как известно [2, 3], СТТ представляют собой типичные высоконаполненные полимеры, наполнителем в которых служат твердые неорганические частицы окислителя и металла, а в качестве связующего — различные органические полимерные материалы. Механические свойства СТТ определяются природой связующего, его адгезией к наполнителю, размером частиц наполнителя и его объемным содержанием. Наибольшее влияние на реологические характеристики оказывает полимерное связующее в силу малости модуля упругости (по сравнению с наполнителем). СТТ присущи механические свойства, типичные для полимерных материалов [3].

Известны работы [4—6], в которых изучено влияние напряженного состояния на скорость механохимической деструкции и различных окислительных реакций полимерных материалов. Согласно [4—6], термоокислительные реакции под действием напряжений идут с большей интенсивностью, чем без них при той же температуре. Исследования природы термостойкости и долговечности полимеров в напряженном состоянии [6] показали, что летучие продукты, образующиеся при разрушении полимеров под действием постоянного растягивающего напряжения, оказались идентичными по составу с продуктами термодеструкции. При этом энергии активации механического разрушения и термодеструкции многих полимерных материалов близки [6], а скорость выделения газов экспоненциально росла с увеличением приложенного напряжения.

Таким образом, согласно [4—6], механодеструкцию полимеров вполне можно рассматривать как термодеструкцию, активированную напряжением.

В данной работе предпринята попытка исследовать влияние напряженно-деформированного состояния на горение СТТ с позиций термофлуктуационной молекулярно-кинетической теории термостойкости и долговечности полимеров [6—8].

Внутренняя структура СТТ состоит из карманов — элементарных ячеек, содержащих полимерное связующее и ограниченных соизмеримыми по размерам частицами ПХА [9]. Рассмотрим сечение такого кармана плоскостью, совпадающей с фронтом горения (рис. 1). Удлинение ячейки при одноосном растяжении будет происходить в основном за счет деформации связки, имеющей модуль упругости на несколько порядков меньше. Если растянуть ячейку в горизонтальном направлении, то ее размер $A'B' = L + \Delta l$. На линии *II* это удлинение произойдет за счет отрезка связи $l = L - d$, а на линии *I* — за счет отрезка связи L .

Относительное удлинение на уровнях *I* и *II* различно, так как оно зависит от процентного содержания связки в них. При непрерывном растяжении наибольшие напряжения в связке возникают там, где ее содержание наименьшее (на рис. 1 это линия *II*). При достижении напряжением предела прочности может произойти разрушение связки или ее отслоение от зерен ПХА в точках *M*, *N* и образование макротрещин. Аналогично можно представить механизм объемного деформирования карманов во внутренних слоях СТТ с образованием дефектов и пор.

Эксперименты проводились с образцами модельных составов конденсированных систем, изготовленных в виде балочек размерами $80 \times 40 \times 10$ мм с выбранной центральной частью шириной 20 мм (рис. 2). К широким концам балочек приклеивались эпоксидным клеем державки,

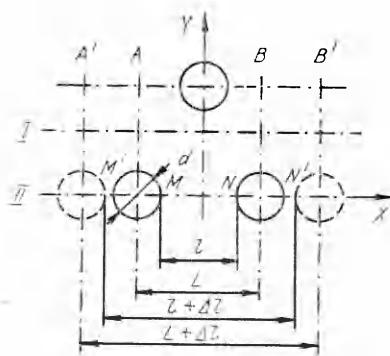


Рис. 1. Схематическое представление элементарной ячейки СТТ и ее деформации.

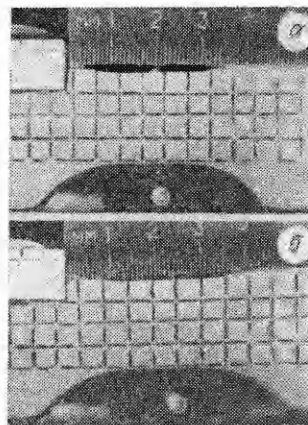


Рис. 2. Боковые поверхности исходного (а) и растянутого (б) образцов СТТ в форме балочки.

за которые образец растягивался в специальном устройстве до заданной величины. На боковую поверхность наносилась масштабная сетка, по которой определялась деформация в выбранном сечении. Предварительно растянутые образцы сжигались в модельной камере с оптическим окном, через которое проводилась киносъемка движения фронта горения. Оптическая регистрация позволяет контролировать процесс горения и фиксировать аномальные отклонения. Давление в камере поддерживалось примерно постоянным. Осуществлялся проток газа от пневмотрассы высокого давления через воздушный редуктор, связанный с камерой обратной связью. Подъем давления за счет горения приводил к уменьшению основного расхода через редуктор. Последовательная обработка кадров кинограммы при известной скорости съемки позволила построить график зависимости изменения координат фронта горения поверхности образца в функции времени. Из графика легко определялась скорость.

На рис. 3 приведена типичная кинограмма горения нагруженного образца модельного состава при давлении 4 МПа. Интервал между кадрами 0,1 с, направление процесса указано стрелкой. Образцы нагружались в пределах деформаций, не вызывающих разрушения, затем поджигались. Результаты экспериментов представлены на рис. 4. Разброс данных экспериментов здесь обусловлен рядом причин. К ним относятся возможные колебания начальной температуры и влажность воздуха, локальные изменения состава образцов, высокая интенсивность горения составов и связанная с этим неточность фиксации фронта горения и т. д.

Согласно [10], на элементарных поверхностях горения полимерного связующего и ПХА выполняются соотношения

$$\rho_1 u_1 S_1 = \rho_T u_T \alpha_1 S_0, \quad \rho_2 u_2 S_2 = \rho_T u_T \alpha_2 S_0,$$

где ρ_2, u_2 — плотность и линейная скорость горения ПХА; ρ_T, u_T — средние плотность и скорость горения СТТ; α_2, α_1 — массовые доли ПХА и горючего; S_0 — горящая поверхность образца, а S_1, S_2 — поверхности горючего и ПХА. Если ввести объемное содержание горючего m_1 и ПХА m_2 , то последние соотношения в условиях НДС примут вид

$$m_1' \rho_1' u_1' = \alpha_1 \rho_T' u_T', \quad m_2' \rho_2' u_2' = \alpha_2 \rho_T' u_T',$$

где штрихом помечены изменившиеся при деформации параметры. Отсюда нетрудно получить

$$\frac{u_T'}{u_T} = \left(\frac{m_1'}{m_1} \right) (\rho_1' / \rho_1) (\rho_T / \rho_T') (u_1' / u_1). \quad (1)$$

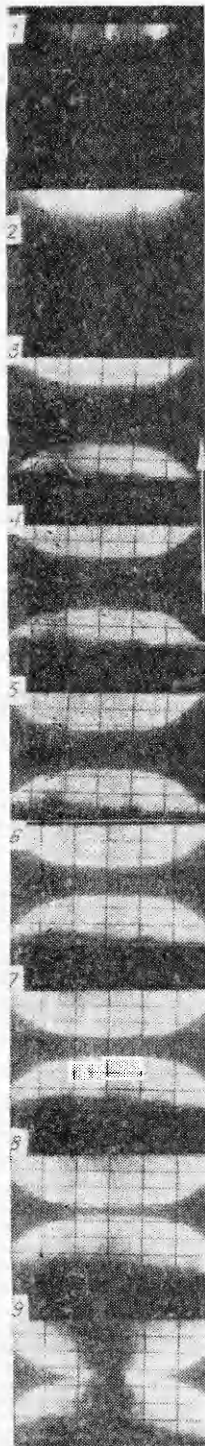
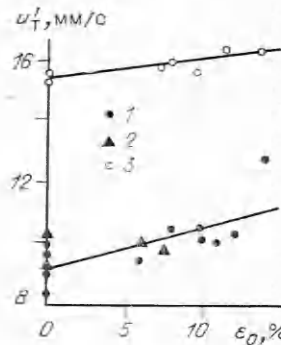


Рис. 3. Типичная кинограмма воспламенения и горения образцов СТТ при нагружении с деформацией $\epsilon_0 = 6,9\%$.

1, 2 — воспламенение верхней части поверхности; 3 — переход горения на нижнюю поверхность; 4–8 — двухстороннее горение и утоньшение средней части образца; 9 — перегорание и разрушение перемычки.

Рис. 4. Зависимость скорости горения от деформации нагруженных образцов двух модельных типов СТТ А (1, 2) и В (3) с различными средними модулями упругости E_0 .

E_0 , МПа: 1 — 2,0, 2 — 0,637, 3 — 2,5 ÷ 3,0; m_1 : 1 — 0,25, 2 — 0,25, 3 — 0,4.



Если первые три множителя (1) выразить через среднюю объемную деформацию θ_0 и объемную деформацию связки θ_1

$$\frac{m_1'}{m_1} = \frac{1 + \theta_1}{1 + \theta_0}, \quad \rho_1'/\rho_1 = 1/(1 + \theta_1), \quad \rho_T'/\rho_T = 1(1 + \theta_0), \quad (2)$$

то можно убедиться, что их произведение равно единице.

Оценим влияние напряжения на скорость линейного пиролиза ненаполненного полимера, пренебрегая изменением его пористости. В основе кинетической теории прочности полимеров лежит термофлуктуационная природа разрушения. Нагруженное состояние образца вызывает ориентированное напряжение в молекулярных цепях, в результате чего требуется меньше энергии на их разрушение. Исходя из представлений [6–8, 11], для твердых полимеров — кристаллических и аморфных в твердом состоянии с модулем упругости $E_1 \sim 10^9$ Па [4], высокомолекулярных эластомеров с $E_1 = 10^6 \div 10^7$ Па [7] уравнение долговечности запишем в виде [11]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_1 - \gamma\sigma_1}{RT}\right),$$

где τ , T — время и температура; U_1 — энергия активации разрушения; σ_1 — напряжение; γ — структурно-чувствительный коэффициент; $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с — период колебаний атомов.

Предположим, что в области температур, близких к температуре химического распада связей, в полимере протекают два независимых физико-химических процесса — термическая деструкция и механическое разрушение. При этом определяющим из них будет тот, время действия которого на элементарный акт разрыва связей меньше. Тогда скорость механотермодеструкции под воздействием температуры и напряжения будем определять в виде полусуммы

$$W(\sigma_1, T) = \frac{1}{2} \left[k_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right) + k_1 \exp\left(-\frac{U_1 - \gamma\sigma_1}{RT}\right) \right], \quad (3)$$

где k_0 и $k_1 = \tau_0^{-1}$ — предэкспоненциальные множители; U_0 — энергия активации термической деструкции.

В предположении о тонкости температурного прогретого слоя полимерного материала уравнение переноса тепла в системе координат, связанной с фронтом горения, имеет вид [12]

$$\lambda_1' \frac{d^2 T}{dx^2} + c_1' \rho_1' u_1' \frac{dT}{dx} + Q' W = 0, \quad (4)$$

$$u_1' = \int_0^{\infty} W(x, u_1') dx,$$

$$x = 0: T = T_s, \quad x = \infty: T = T_0.$$

Здесь u_1' — скорость линейного пиролиза; λ_1' , c_1' , ρ_1' — коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность полимера в напряженном состоянии; Q' — тепловой эффект реакции разложения; T_s — температура поверхности горения; T_0 — начальная температура. Следуя [12], из (3), (4) легко получить линейную скорость пиролиза в напряженном состоянии

$$u_1'^2 = \frac{\lambda_1' RT_s^2}{2\rho_1' c_1' U_0} \frac{k_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT_s}\right)}{(T_s - T_0 - Q'/2c_1'\rho_1')} \left\{ 1 + \frac{k_1 U_0}{k_0 U_1} \frac{\exp\left(-\frac{U_1 - U_0}{RT_s} + \frac{\gamma\sigma_1}{RT_s}\right)}{\left(1 - \frac{\gamma\sigma_1}{U_1}\right)} \right\}. \quad (5)$$

При $\sigma_1 = 0$, $U_1 = U_0$, $k_1 = k_0$ формула (5) совпадает с известной из [12]

$$u_1'^2 = \frac{\lambda_1' RT_s^2}{\rho_1' c_1' U_0} \frac{k_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT_s}\right)}{(T_s - T_0 - Q'/2\rho_1' c_1')}. \quad (6)$$

Рассматривая СТГ как микронеоднородную среду, введем среднюю деформацию ε_0 и средний коэффициент Пуассона ν_0 . При одноосном растяжении существует связь $\theta_0 = (1 - 2\nu_0)\varepsilon_0$. Поскольку деформации включений (частиц ПХА) пренебрежимо малы, то $\varepsilon_0 = m_1 \varepsilon_1$, $\theta_0 = m_1 \theta_1$. Отсюда $\theta_1 = (1 - 2\nu_0)/m_1 \varepsilon_0$, $\sigma_1 = E_1 \varepsilon_0/m_1$.

Полагая, что скорости разложения полимерной связки в составе СТГ и в чистом виде мало отличаются, из (1), (5), (6) с учетом последнего замечания получим отношение средних скоростей горения СТГ при напряжении и без него

$$\frac{u_T'}{u_T} = \frac{(1 + \alpha\varepsilon_0)^{1/2}}{\sqrt{2}} \left[1 + \Omega \frac{\exp(\omega\varepsilon_0)}{(1 - \beta\varepsilon_0)} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{1 - 2\nu_0}{m_1}, \quad \beta = \frac{\gamma E_1}{m_1 U_1}, \quad \omega = \frac{\gamma E_1}{m_1 RT_s},$$

$$\Omega = \frac{k_1 U_0}{k_0 U_1} \exp\left(-\frac{U_1 - U_0}{RT_s}\right).$$

При выводе (7) предполагалось, что параметры среды под воздействием напряжения слабо изменялись, в частности считалось, что $\lambda_1' \simeq \lambda_1$, $c_1' \simeq c_1$, $Q'/\rho_1' c_1' \simeq Q/\rho_1 c_1$. Формула (7) при малых деформациях может быть представлена в виде

$$\frac{u_T'}{u_T} = 1 + a\varepsilon_0, \quad a = \frac{\alpha(1 + \Omega) + \Omega(\omega + \beta)}{2\sqrt{2}\sqrt{1 + \Omega}}, \quad (8)$$

где a — коэффициент чувствительности скорости горения СТГ к деформациям.

Литературные данные по кинетике термической деструкции и механическому разрушению полимеров довольно ограничены, недостаточно полны и отчасти разобщены, что затрудняет проведение детальных расчетов. Некоторые из них вместе с модулем упругости Юнга приведены

Таблица 1

Литературные данные по кинетике термодеструкции и механическому разрушению некоторых полимеров

Полимер	E_1 , Па	U_1 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	U_0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$lgh_0 \text{ с}^{-1}$	γ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{Па}}$	Ссылка
ПММА	$3,92 \cdot 10^9$	54—55	43	13,32	$1,55 \cdot 10^{-7}$	[7, 15]
Бутадиен-стирольный каучук в твердом состоянии:						
СКС-30	$1,9 \cdot 10^6$	62	—	—	$7,89 \cdot 10^{-5}$	[7, 8, 16, 17]
СКС-26	$2,0 \cdot 10^6$	56	—	—	$8,62 \cdot 10^{-5}$	Там же
Полибутадиен с карбоксильными окончаниями	$1,9-4,9 \cdot 10^4$	—	10,5—16,8	5—10	—	[1, 18]
СКС-30 в высокоэластическом состоянии	$1,9 \cdot 10^4$	13,2	—	—	—	[7]

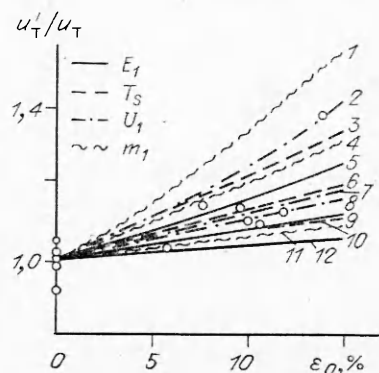
в табл. 1 для полиметилметакрилата (ПММА), бутадиен-стирольного каучука СКС-30, СКН-26 и полибутадиена с карбоксильными окончаниями. Средний коэффициент Пуассона для СТТ на основе резиноподобных связующих мало отличается от 0,5; в частности, в расчетах использовалось $\nu_0 = 0,498$.

При объемном содержании связки $m_1 = 0,1 \div 0,6$ и $T_s = 600 \div 800$ К диапазоны изменения параметров в (7) таковы, что $\alpha = 10^{-3} \div 10^{-2}$, $\Omega \sim 10^{-2}$, $\beta = 1 \div 10$, $\omega = 10^2 \div 10^3$, отсюда $a = 0,1 \div 2,5$. С целью определения закономерностей влияния напряженно-деформированного состояния на скорость горения СТТ проведены расчеты, представленные на рис. 5 при вариации основных параметров, входящих в (7).

В расчетах во всех случаях наблюдается увеличение скорости горения с ростом деформации образцов, причем чем выше модуль упругости E_1 , тем скорость горения более чувствительна к деформации. Однако изменение энергии активации в диапазоне $U_1 = 1 \div 120$ ккал/моль, который включает значительное количество используемых в СТТ полимерных связующих, не оказывает столь существенного влияния. Из анализа результатов, представленных на рис. 5, видно, что значения U_1 , E_1 , m_1 , T_s в указанных характерных диапазонах изменения дают неплохое качественное согласование с опытом, при этом наибольшее влияние на зависимость $u'_T/u_T = V(\epsilon_0)$ оказывает объемное содержание связки, которое определяется составом СТТ. Очевидно, при соответствующем задании состава и всех параметров, входящих в (7), можно получить хорошее ко-

Рис. 5. Расчетные зависимости относительной скорости горения от задаваемой деформации (точки — эксперимент, линии — расчет).

m_1 : 1 — 0,05, 4 — 0,09, 11 — 0,25;
 U_1 , ккал/моль: 2 — 1, 7 — 10, 8 — 62;
 T_s , К: 3 — 300, 6 — 500, 10 — 900;
 E_1 , МПа: 5 — 8, 9 — 4, 12 — 2.



личественное согласование результатов расчета с данными эксперимента (см. рис. 4).

Исследования на долговечность низкомолекулярных полимеров [7] показали, что в отличие от твердых полимеров напряжения не влияют на энергию активации разрушения, но изменяют величину предэкспоненциального множителя. Уравнение долговечности в этом случае записывается в виде

$$\tau = C\sigma_1^{-b} \exp\left(\frac{U_1}{RT}\right),$$

где C , b — постоянные величины, зависящие от типа полимера. Для резины типа СКС-30 в [13] получено: $b = 2,7$, $C = 8,98 \cdot 10^8 \text{ с} \cdot (\text{Па})^{2,7}$, $U_1 = 12,3 \text{ ккал/моль}$. По аналогии с (3) скорость механотермодеструкции определим в виде суммы:

$$W(\sigma_1, T) = k_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right) + k_1 \sigma_1^b \exp\left(-\frac{U_1}{RT}\right), \quad k_1 = C^{-1}. \quad (9)$$

Каучуксодержащие, резиноподобные полимеры в высокоэластическом состоянии [7] характеризуются низкими по сравнению с твердыми полимерами значениями модуля упругости ($E_1 = 10^4 \div 10^6 \text{ Па}$). Так, низкомолекулярная резина из СКС-30 имеет равновесный модуль $E_1^\infty = 1,9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ [7]. При испытаниях на растяжение полибутадиена с карбоксильными окончаниями в [4] получено, что при скорости деформирования 100 мм/мин модуль упругости существенно зависит от температуры: при $T = 243 \div 353 \text{ К}$ $E_1 = 1,9 \cdot 10^4 \div 4,9 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Для низкомолекулярных полимеров в дальнейшем предполагаем, что функциональная связь напряжения и деформации степенная, а зависимость модуля упругости от температуры, по данным [4], аппроксимируем в виде

$$E_1(T) = A_0 \exp[-p(T - T_0)], \quad (10)$$

$$\sigma_1 = E_1(T) \varepsilon_1^n,$$

где $n = 0,9 \div 1,2$ — показатель степени; $A_0 = 4,9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и $p = 8,14 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ — постоянные величины. С учетом (9), (10) из решения уравнения (4) методом [12] получаем связь

$$\frac{u'_T}{u_T} = (1 + \alpha \varepsilon_0)^{1/2} (1 + \Omega_1 \varepsilon_0^{ln})^{1/2}, \quad (11)$$

$$\Omega_1 = \Omega \frac{[E_1(T_s)/m_1]^b}{\left[1 - pb \frac{RT_s^2}{U_1}\right]}.$$

Для различных каучуксодержащих полимеров $b \leq 1$. С повышением температуры (до 100—150 °С) особенно у ненаполненных полимеров типа СКС-30, СКН-40 показатель степени в уравнении долговечности возрастает: $b = 1,5 \div 3,5$ [7]. Если $n \sim 1$, $b > 1$, то $\Omega_1 \sim 10^{-1} \div 10^{-2}$. Поскольку $\alpha \ll 1$, то функция $\frac{u'_T}{u_T} = V(\varepsilon_0)$ из (11) слабо зависит от деформации $\varepsilon_0 < 1$.

На основании проведенных оценок можно заключить, что скорость горения СТТ с низкомолекулярной связкой нечувствительна к малым деформациям. Этот вывод, полученный теоретически, подтверждается данными [1], приведенными в табл. 2 для СТТ на основе полибутадиенового связующего, а также результатами экспериментов авторов на рис. 4, 1, 2 для двух модельных различной твердости составов СТТ с бутилкаучуком.

Таким образом, формулы (7), (11) с учетом типа полимерного связующего предоставляют возможность теоретически рассчитать изменение скорости горения образцов СТТ от задаваемой или измеряемой экспериментально средней деформации ε_0 .

Таблица 2

Изменение линейной скорости горения u_1' (мм/с) двухосновного СТТ в зависимости от деформации ε_0 и давления p при $m_1 = 0,415$ (по данным работы [1])

p , МПа	ε_0 , %				p , МПа	ε_0 , %			
	0	10	20	33		0	10	20	33
3,0	4,55	5,15	5,27	4,83	6,2	6,20	6,54	7,05	6,70
		4,67	5,04	4,78			6,52	7,43	6,22
4,0	5,35	5,44	5,78	7,73	8,0	6,35	7,14	7,90	7,25
		5,91	5,55	5,54			6,16	6,66	6,78
5,0	5,87	5,95	6,41	5,91	10,0	6,40	6,71	6,12	7,48
		5,83	5,56	6,31			6,87	6,69	7,17
				8,47					7,03

В заключение заметим, что гипотеза изменяющейся пористости [1, 2] требует специального экспериментального подтверждения. В работах [1, 2] и др. эта гипотеза недостаточно обоснованно привлекается для объяснения имеющихся фактов увеличения скорости горения СТТ при напряжении. С другой стороны, известно [14], что резины на каучуковой основе, особенно бутилкаучук, имеют довольно низкий коэффициент газопроницаемости. Под давлением в резине происходит уплотнение и газопроницаемость практически исчезает. Это свойство резин широко используется в технологии изготовления автомобильных камер, различных прокладок к деталям машин и т. д. [14]. Поэтому вполне допустимо, что при горении в СТТ под давлением окружающего газа происходит схлопывание пор. Предположим, что это не так. Тогда низкомолекулярные СТТ, в которых используются высокоэластичные резиноподобные связующие, при том же самом напряжении должны испытывать большие деформации, поэтому пористость, газопроницаемость, а затем и скорость горения увеличивались бы в большей степени по сравнению с другими СТТ. Однако результаты проведенных экспериментальных исследований говорят как раз об обратном: о том, что скорость горения низкомолекулярных СТТ менее чувствительна к деформации (см. табл. 2).

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что напряжение оказывает влияние прежде всего на скорость химической реакции разложения связки, и это, по крайней мере для низкомолекулярных СТТ, является главной причиной увеличения скорости горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kahn M. A study of mechanical failure properties and their effects on combustion characteristics of AP composite propellants.—Tokyo: The Institute of space and astronautical Science.—Report N 598.—1981.—100 p.
2. Либрович В. Б., Ярин А. Л. О влиянии механических напряжений на скорость горения смесевых топлив // ФГВ.—1982.—18, № 5.—С. 58.
3. Москвитин В. В. Сопротивление вязкоупругих материалов. Применительно к зарядам ракетных двигателей на твердом топливе.—М.: Наука, 1972.
4. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжения.—Л.: Химия, 1983.—440 с.
5. Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Запцов Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров.—М.: Химия, 1987.—232 с.
6. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел.—М.: Наука, 1974.—560 с.
7. Бартев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов.—М.: Химия, 1964.—388 с.
8. Бартев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров.—Л.: Химия, 1976.—288 с.
9. Cohen N. S. A pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants // AIAA J.—1983.—21, N 5.—P. 720—725.
10. Beckstead M. W., Derr R. L., Price C. F. A model of composite Solid propellant combustion based on multiple flames // AIAA J.—1970.—8, N 12.—P. 2200—2207.
11. Журков С. Н., Абасов С. А. Температурная и временная зависимость прочности полимерных волокон // Высокомолекулярные соединения.—1961.—№ 3.—С. 441—450.
12. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. К теории стационарного горения пороха // Докл. АН СССР.—1959.—129, № 1.—С. 153—156.

13. Бартенев Г. М., Спичкина Ю. А. Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения в эластомерах // Механика эластомеров.— Краснодар: КГУ, 1978.— Т. 2, вып. 268.— С. 13—21.
14. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука.— Л.: Химия, 1970.— 528 с.
15. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов.— М.: Наука, 1981.— 280 с.
16. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров.— М.: Химия, 1984.— 280 с.
17. Кузьминский А. С., Седов В. В. Химические превращения эластомеров.— М.: Химия, 1984.— 192 с.
18. Cohen N. S., Fleming R. W., Derr R. L. Role of binders in solid propellant combustion // AIAA J.— 1974.— 12, N 2.— P. 212.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 11/ХII 1991,
после доработки — 15/II 1993

УДК 546

А. М. Булаев, Б. В. Степанов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДВУХФАЗНОГО РАСПЛАВА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКОЙ

Проведен анализ различных составляющих процесса формирования литого СВС-покрытия с учетом наличия в реагирующем расплаве интенсивного конвективного движения. Предложена модель теплового взаимодействия расплав — подложка в приближении, что в момент выхода волны горения к подложке процессы горения и фазоразделения завершены. Проведен численный анализ данной модели, результаты которого свидетельствуют об ее адекватности реальному процессу.

Литые СВС-покрытия [1] образуются в результате взаимодействия с металлической подложкой высококалорийной СВС-шихты, приготовленной на основе традиционных металлотермических смесей [2]. Химический состав покрытия определяется не только полнотой выхода целевого продукта в результате процессов горения и фазоразделения, но и количеством расплавившегося материала подложки, доля которого весьма значительна и составляет десятки процентов [3]. При этом средний состав покрытия практически постоянен в большей его части, значительные градиенты концентраций наблюдаются лишь в прилегающем к подложке слое толщиной $\sim 0,1$ см. Для практики важно знать, приплавится ли насыпка шихты конкретного состава и массы, и если приплавится, то какова будет глубина проплавления подложки.

Многообразие, сложность и взаимное влияние процессов, протекающих при формировании покрытия, делают невозможным проведение точных количественных расчетов. Поэтому особую важность приобретает выяснение качественных закономерностей процессов горения, фазоразделения и приплавления с последующим построением упрощенной модели всего процесса с выявлением основных параметров, его определяющих. Весь этот круг вопросов и рассматривается в данной работе.

Зависимость состава покрытия от температуры горения и массы шихты

Зависимость массовой доли материала подложки в химически однородной части покрытия c_0 от температуры горения T_r определялась с использованием данных термодинамического расчета [4]. В экспериментах применялась шихта $x[\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_{\text{стех}}] + (1-x)[\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}]_{\text{стех}}$ в количестве 50 г (где x — массовая доля). Атмосфера — аргон, подложка — диск из Ст. 3 толщиной и диаметром 4 см. Данная смесь позволяет при