

## ЛИНЕЙНЫЕ НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЭФФЕКТЫ — ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Б. В. Новожилов  
(Москва)

Процесс горения твердых ракетных топлив во многом определяется физико-химическими явлениями, происходящими в поверхностном слое твердой фазы. Прямые методы исследования этих явлений (термопарные и оптические) уже привели к некоторому прогрессу в понимании характера химических реакций в рассматриваемой зоне, однако экспериментальные трудности, присущие им, ограничивают возможность получения большого объема информации. Достаточно указать, что к настоящему времени опубликовано лишь небольшое количество работ (основные из них [1—5]), посвященных этому вопросу, причем в ряде случаев получены результаты, противоречащие друг другу. Так, например, в [3] высказывается утверждение о независимости температуры поверхности баллиститного пороха от начальной температуры, в то время как в [2] такая зависимость обнаружена.

Между тем полное представление о характере явлений, происходящих в реакционном слое конденсированной фазы, необходимо как для развития теории стационарного режима горения твердого топлива, так и для расчета практически важных режимов нестационарного горения (воспламенение, горение при переменном давлении, потухание при резком спаде давления и т. п.). Как показано в [6—9], в приближении безынерционности всех процессов, за исключением теплопроводности в твердой фазе. Прямые методы исследования этих явлений (термопарна основе стационарных зависимостей скорости горения  $u$  и температуры поверхности  $T_1$  от давления  $p$  и начальной температуры  $T$ , т. е.  $u(p, T_0)$  и  $T_1(p, T_0)$ .

Очевидно, что сравнение экспериментальных данных по нестационарному горению с теорией может дать определенную информацию об указанных функциях. Полученные таким образом сведения могут быть в дальнейшем использованы при расчете других, гораздо более сложных, нестационарных явлений.

В работе рассматривается вопрос о возможности получения такой информации из сопоставления теоретических и экспериментальных результатов, относящихся к линейным нестационарным явлениям. Под линейными понимаются процессы, слабо отличающиеся от стационарных (скорость горения, в частности, близка к стационарной).

Известно [6—9], что в линейном приближении теория связывает характеристики нестационарных процессов (акустическую проводимость горячей поверхности, частоту и декремент затухания скорости горения в неустойчивых режимах, параметры камеры, при которых возникает неустойчивость, и т. п.) с некоторыми параметрами пороха, определяемыми кинетикой реакций, происходящих при горении топлива. К таким параметрам относятся

$$\nu = \left( \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} \right)_{T_0}, \quad k = \beta (T_1 - T_0) = (T_1 - T_0) \left( \frac{\partial \ln u}{\partial T_0} \right)_p, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{T_1 - T_0} \left( \frac{\partial T_1}{\partial \ln p} \right)_{T_0}, \quad r = \left( \frac{\partial T_1}{\partial T_0} \right)_p.$$

Удобно ввести также их комбинацию

$$\delta = \frac{\partial(u, T_1)}{\partial(p, T_0)} = \nu_r - \mu k. \quad (2)$$

Равенство  $\delta=0$  отвечает случаю, когда скорость горения зависит только от температуры поверхности  $u(T_1)$ .

Лишь величины  $\nu$  и  $\beta$  достаточно точно могут быть определены в опытах по стационарному горению.

Рассмотрим некоторые линейные нестационарные эффекты и покажем, что параметры (1) можно найти из сравнения теоретических и экспериментальных результатов.

В ряде опытов, например [10—11], было показано, что горение топлив в малых камерах сгорания и при малых давлениях становится неустойчивым, т. е. давление в камере начинает испытывать колебания с экспоненциально увеличивающейся амплитудой. Частота колебаний давления гораздо меньше акустической частоты камеры, поэтому такая неустойчивость получила название неакустической или низкочастотной. Изменяющееся во времени давление в этом случае можно с большой точностью в любой момент времени считать постоянным по объему камеры. Теория этого явления была дана для специального случая постоянной температуры поверхности ( $\delta=r=\mu=0$ ) в [12], а для общего случая — в [8].

Приведем необходимые для дальнейшего рассмотрения результаты [8]. Связь между частотой колебаний, параметрами камеры и пороха имеет следующий вид:

$$1 + i\chi\gamma = \Phi(k, \nu, r, \delta, \gamma), \quad (3)$$

где  $\gamma$  — безразмерная, вообще говоря, комплексная частота, а  $\chi$  — аппаратная константа камеры:

$$\gamma = \omega + i\lambda, \quad \omega = 2\pi f \frac{\kappa}{u_0^2}, \quad \chi = \frac{Vu_0^2}{AF\sigma\kappa} = \frac{\bar{v}u_0\rho}{F\rho S\kappa}, \quad (4)$$

причем  $f$  — число колебаний в единицу времени,  $\chi$  — температуропроводность твердой фазы,  $V$  — объем камеры,  $u_0$  — скорость стационарного горения при среднем значении давления в камере  $p$ ,  $F$  — сила пороха,  $\sigma$  — сечение сопла,  $A$  — коэффициент истечения (поток массы через сопло есть  $A\rho\sigma$ ).

Функция  $\Phi$  представляет собой отношение безразмерных комплексных амплитуд скорости горения твердой фазы и давления. Она вычислена в [6] и имеет вид

$$\Phi = \frac{\nu + \delta z_1}{1 - k + z_1 \left( r - \frac{ik}{\gamma} \right)}, \quad z_1 = \frac{1}{2}(\sqrt{1 + 4i\gamma} - 1). \quad (5)$$

При определенном значении аппаратной константы  $\chi_k$  частота  $\gamma$  вещественна (декремент затухания  $\lambda=0$ ; критический режим). При  $\chi < \chi_k$  горение неустойчиво ( $\lambda < 0$ , а амплитуда давления в камере экспоненциально возрастает. Наоборот, при  $\chi > \chi_k$  режим горения устойчив. Если каким-либо способом изменить давление в камере (например, принудительным введением в камеру дополнительной порции газа), то оно колебательным образом возвращается к стационарному значению ( $\lambda > 0$ ).

Наиболее полные данные о неакустической неустойчивости приведены в [11]. Исследовалось смесевое топливо  $U-TF$ , содержащее 75% перхлората аммония со средним диаметром частиц 225 мк, 18% сополимера полибутадиена и акриловой кислоты и добавки алюминия и хромита меди. Зависимость скорости горения от давления выражается

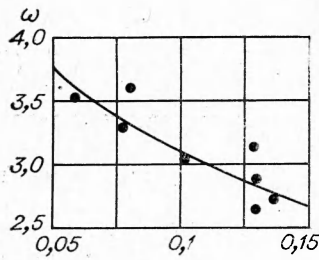


Рис. 1.

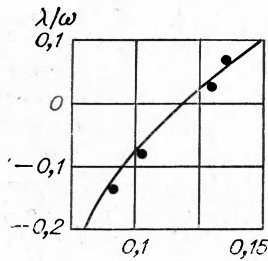


Рис. 2.

формулой  $u=0,32 p^{0,46}$ , причем давление должно быть выражено в атмосферах, а скорость — в сантиметрах в секунду. Температуропроводность топлива  $\kappa=1,96 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с.

Здесь необходимо сделать одно замечание. Теория нестационарных явлений [6—9] предполагает одномерный характер горения, т. е. она развита для однородных порохов. Для смесевых составов ее можно применять лишь тогда, когда процесс теплопроводности в твердой фазе можно считать одномерным. Это будет справедливым в том случае, если характерная толщина прогретого слоя твердой фазы будет много больше (или много меньше) среднего размера частиц. При  $p=10$  атм толщина прогретого слоя  $\kappa/u \sim 10^{-3}$  см, что много меньше среднего диаметра частиц.

В [11] были измерены частота и декремент затухания колебаний в зависимости от аппаратурной константы для нескольких значений давления. Экспериментальные результаты для давления  $p=8,4$  атм изображены точками на рис. 1 и 2. Теоретические кривые построены следующим образом. Параметр  $\delta$  был положен равным нулю.

Он входит в функцию  $\Phi$  только в комбинации  $\nu + \delta z_1$ , а так как  $\nu \sim 0,5$ ,  $|z_1| \sim 1$  и  $\delta \ll 1$ , то для определения  $\delta$  нужна достаточно хорошая точность опытов, которой результаты [11] не имеют. Наоборот, зависимость  $\Phi$  от параметров  $k$  и  $r$  сильная. Для их определения достаточно иметь значения  $\chi_k$  и  $\omega_k$ . Эти величины были взяты следующими:  $\omega_k=2,9$  и  $\chi_k=0,12$  (при этих значениях декремент затухания обращается в ноль). Расчет по формулам (3)—(5) (при условии  $\delta=0$ ) дал  $k=1,15$  и  $r=0,137$ . С этими значениями были получены зависимости  $\omega(\chi)$  и  $\lambda(\chi)$ , показанные на рис. 1 и 2. Расчет велся в предположении  $\lambda \ll \omega$ , что позволило ограничиться членами только порядка  $\lambda/\omega$ . Нулевое приближение для частоты  $\omega_0$  находилось из условия

$$i\chi\omega_0 = Im\Phi(\omega_0), \quad (7)$$

которое эквивалентно соотношению (в дальнейшем приводятся выражения, справедливые в общем случае  $\delta \neq 0$ )

$$\omega_0 \chi = \frac{\delta \left[ B(1-k) + (A^2 + B^2) \frac{k}{\omega_0} \right] - \nu \left( Br - \frac{Ak}{\omega_0} \right)}{(1-k)^2 + 2(1-k)(A^2 + B^2) \left( Ar + \frac{Bk}{\omega_0} \right) + (A^2 + B^2) \left( r^2 + \frac{k^2}{\omega_0^2} \right)}. \quad (8)$$

Частота колебаний и декремент затухания с точностью до членов порядка  $\lambda/\omega$  имеют вид:

$$\omega = \omega_0 + \frac{MP + NQ}{P^2 + Q^2}, \quad \lambda = \frac{PN - MQ}{P^2 + Q^2}. \quad (9)$$

В приведенных формулах величины  $A$  и  $iB$  есть вещественная и мнимая части функции  $z_1(\omega_0)$ , т. е.

$$A = \frac{1}{2} \left( \frac{\omega_0}{B} - 1 \right), \quad B = \sqrt{\frac{1}{8} (\sqrt{16\omega_0^2 + 1} - 1)}, \quad (10)$$

а остальные величины выражаются через  $A$  и  $B$  и их производные

$$A' = \frac{1}{2B} \left( 1 - \frac{\omega_0^2}{B^2 \sqrt{16\omega_0^2 + 1}} \right), \quad B' = \frac{\omega_0}{B \sqrt{16\omega_0^2 + 1}} \quad (11)$$

следующим образом:

$$\begin{aligned}
 M &= 1 - k - \nu + A(r + \chi k - \delta) + B\left(\frac{k}{\omega_0} - \chi \omega_0 r\right), \\
 N &= \chi \omega_0 (1 - k) - A\left(\frac{k}{\omega_0} - \chi \omega_0 r\right) + B(r + \chi k - \delta), \\
 P &= B\left(\chi r + \frac{k}{\omega_0^2}\right) - A'(r - \delta + \chi k) - B'\left(\frac{k}{\omega_0} - \chi \omega_0 r\right), \\
 Q &= -\chi(1 - k) - A\left(\chi r + \frac{k}{\omega_0^2}\right) + A'\left(\frac{k}{\omega_0} - \chi \omega_0 r\right) - B'(r - \delta + \chi k).
 \end{aligned} \tag{12}$$

Сравнение расчета и экспериментальных данных показывает их соответствие. С помощью значений параметров  $k$  и  $r$ , найденных из критических условий, удается описать зависимости  $\omega(\chi)$  и  $\lambda(\chi)$  во всем исследованном интервале изменения  $\chi$ .

Величины  $k$  и  $r$ , полученные при обработке указанного эксперимента, имеют разумную величину. При  $k=1,15$  и  $(T_1 - T_0) \sim 400^\circ \text{C}$  имеем  $\beta \sim 0,003$  1/град, что по порядку величины соответствует значению температурного коэффициента скорости горения для смесевых систем рассматриваемого типа.

Перейдем теперь к акустической неустойчивости горения. Это явление заключается в появлении одной из акустических мод в камере сгорания. В последнее время для исследования акустической неустойчивости стали использовать Т-образные камеры сгорания, сопло которых находится посередине камеры, а топливо расположено на торцах. Очевидно, что условия возникновения колебаний давления в камере и скорость роста их амплитуды должны зависеть от акустической проводимости поверхности горящего топлива и от величины различного рода потерь в камере. Обычно на опыте измеряется скорость роста амплитуды колебаний давления при горении пороха (т. е. коэффициент  $\alpha_1$  во временном множителе  $e^{\alpha_1 t}$ , характеризующем нарастание амплитуды) и скорость ее уменьшения после прекращения горения (коэффициент  $\alpha_2$  в соответствующем множителе  $e^{-\alpha_2 t}$ ). Как показано в [13], безразмерная величина

$$z = \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)l}{c_0}, \tag{13}$$

где  $l$  — длина камеры, а  $c_0$  — скорость звука в ней, связана с акустической проводимостью поверхности горящего топлива  $y$  соотношением

$$z = -\frac{4c_0 \rho u_0}{p} \left( \text{Re } y - \frac{1}{\gamma} \right). \tag{14}$$

Здесь  $\gamma$  — постоянная адиабаты, а  $y$  — безразмерная акустическая проводимость поверхности горящего топлива

$$y = \frac{\rho_1 c_0^2}{\gamma v} \xi, \tag{15}$$

причем  $\rho_1$  — плотность газа в камере,  $v$  — средняя скорость оттекающего от поверхности газа,  $\xi$  — отношение комплексных амплитуд скорости газа и давления (их зависимость от времени определяется множителем  $e^{i\omega t}$ ).

Из теории нестационарного горения [9, 14] имеем

$$y = 1 + \frac{\nu \Delta}{k} + \left( 1 - \frac{\Delta}{k} \right) \Phi(\omega), \tag{16}$$

где  $\Phi$  — функция частоты и параметров пороха (5);  $\Delta = c(T_1 - T_0)/c_1 T_2$  ( $c$  и  $c_1$  — теплоемкость твердой фазы и газа,  $T_2$  — температура горения).

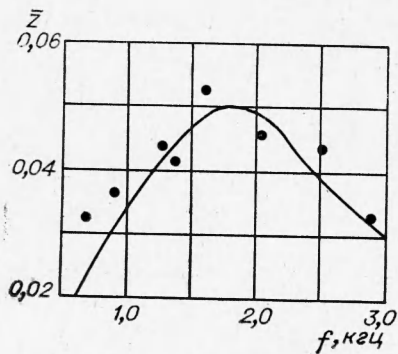


Рис. 3.

В работе [15] приведены результаты измерения величины  $z$  в зависимости от частоты  $\omega$  (в опытах по акустической неустойчивости можно с хорошей точностью считать мнимую часть частоты равной нулю) для баллистического пороха *IPN*. На рис. 3 изображены данные этих опытов для давления  $p=56$  атм ( $u_0=1,4$  см/с) и теоретическая кривая, построенная по формулам (14)–(16). При расчете были использованы следующие значения:  $\rho=1,62$  г/см<sup>3</sup>,  $\nu=0,69$  [16],  $\delta=0$ ,  $c_0=940$  м/с,  $\gamma=1,25$ ,  $\kappa=10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с и

$\Delta=0,13$  (эта величина мало влияет на результаты расчета). Теоретическая кривая, наилучшим образом проходящая через экспериментальные точки, отвечает параметрам  $k=1,45$  и  $r=0,2$ . Отметим, что ошибки эксперимента довольно велики — авторы [15] оценивают их в 40% для низких частот и в 20% в остальной области. Однако зависимость (16) очень чувствительна к значениям параметров  $k$  и  $r$ , и их величины определены с точностью, по-видимому, не худшей чем 10%. Это связано с тем, что функция  $\Phi(\omega)$ , по существу, имеет резонансный характер [6], так что небольшие изменения параметров приводят к существенному искажению кривой  $z(\omega)$ .

Полученное значение  $k$  соответствует произведению  $\beta(T_1-T_0)$ . Температурный коэффициент пороха *IPN* равен  $\beta=0,0038$  1/град [16]; температура поверхности точно не известна, однако для близкого по составу пороха *H* ( $T_1-T_0 \sim 400^\circ\text{C}$  [1]). Значение  $r=0,2$  явно указывает на зависимость температуры поверхности от начальной температуры. Таким образом, анализ акустической неустойчивости подтверждает прямые термодатные измерения температуры поверхности [2]. Экспериментальные ошибки, присущие термодатному методу, не позволили авторам [2] достоверно определить величину  $r$ . Однако значение  $r=0,2$  лежит в указанном ими интервале. Отметим, что количественное сопоставление невозможно еще и потому, что опыты [2] проводились при давлении  $p=20$  атм и с другим типом горючего (порох *H*). Если же говорить о принципиальной стороне дела, т. е. о том, зависит температура поверхности от начальной температуры или нет, то следует признать, что данные [2] и анализ, проведенный в настоящей работе, находятся в полном соответствии и вполне определенно указывают на существование зависимости  $T_1(T_0)$ . Этот вывод противоречит измерениям [3], где было получено  $r=0$ .

В ряде опытов по нестационарному горению не приводится полный объем информации, необходимой для определения параметров пороха. В этом случае можно сопоставить сведения, полученные из разных опытов. Так, в работе [17] исследовались акустическая и неакустическая неустойчивости баллистического топлива, причем были измерены только зависимости частот колебаний давления от среднего давления в большой и малой камерах. Для оценок параметров  $k$  и  $r$  можно поступить следующим образом. При акустической неустойчивости безразмерная частота колебаний давления близка к собственной частоте пороха (максимум акустической проводимости на резонансной частоте). Из [6] известно, что

$$\omega_a = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2}, \quad \omega_0 = \frac{\sqrt{k}}{r}, \quad \lambda = \frac{r(k+1) - (k-1)^2}{2r^2}, \quad (17)$$

где  $\omega_a$  — безразмерная частота акустических колебаний давления, совпадающая с собственной частотой топлива.

