

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 (термопара на 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 ν и β 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 γ — безразмерная, вообще говоря, комплексная частота, а χ — 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, χ — температуропроводность твердой фазы, V — объем камеры, u_0 — скорость стационарного горения при среднем значении давления в камере p , F — сила пороха, σ — сечение сопла, A — коэффициент истечения (поток массы через сопло есть $A\rho\sigma$).

Функция Φ 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 χ_k частота γ 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

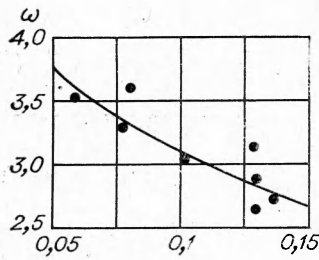


Рис. 1.

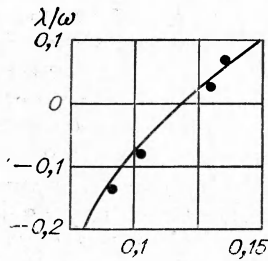


Рис. 2.

формулой $u=0,32 p^{0,46}$, причем давление должно быть выражено в атмосферах, а скорость — в сантиметрах в секунду. Температуропроводность топлива $\kappa=1,96 \cdot 10^{-3}$ см²/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 δ был положен равным нулю.

Он входит в функцию Φ 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 δ нужна достаточно хорошая точность опытов, которой результаты [11] не имеют. Наоборот, зависимость Φ от параметров k и r сильная. Для их определения достаточно иметь значения χ_k и ω_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 λ/ω . Нулевое приближение для частоты ω_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 λ/ω 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 χ .

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 α_1 во временном множителе $e^{\alpha_1 t}$, характеризующем нарастание амплитуды) и скорость ее уменьшения после прекращения горения (коэффициент α_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

$$z = -\frac{4c_0\rho_1\omega_0}{p} \left(\text{Re } y - \frac{1}{\gamma} \right). \tag{14}$$

Здесь γ — постоянная адиабаты, а y — безразмерная акустическая проводимость поверхности горящего топлива

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

причем ρ_1 — плотность газа в камере, v — средняя скорость оттекающего от поверхности газа, ξ — 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 Φ — 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).

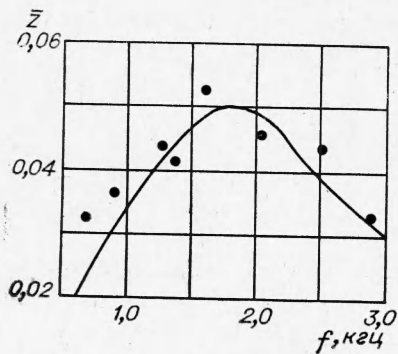


Рис. 3.

$\Delta=0,13$ (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 термодарные измерения температуры поверхности [2]. Экспериментальные ошибки, присущие термодарному 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 баллиститного 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 ω_a — безразмерная частота акустических колебаний давления, совпадающая с собственной частотой топлива.

В работе [15] приведены результаты измерения величины z в зависимости от частоты ω (в опытах по акустической неустойчивости можно с хорошей точностью считать мнимую часть частоты равной нулю) для баллиститного 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/см³, $\nu=0,69$ [16], $\delta=0$, $c_0=940$ м/с, $\gamma=1,25$, $\kappa=10^{-3}$ см²/с и

В режиме неакустической неустойчивости частота колебаний давления в камере ω_n может быть приближенно найдена из соотношения (3)

$$1 = \operatorname{Re} \Phi(\omega_n). \quad (18)$$

В [17] в интервале давлений $1 \text{ атм} \leq p \leq 14 \text{ атм}$ исследовался порох с законом горения $u = 0,1 p^{0,5}$ (скорость в см/с, а давление в атм). Полагая $\kappa = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, из данных [17] можно найти $\omega_a = 3,2$ и $\omega_n = 2,0$. Расчеты по формулам (17) и (18) приводят к вполне разумным величинам $k = 1,3$ и $r = 0,2$.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Теория нестационарных явлений [6—9] достаточно хорошо описывает явления акустической и неакустической неустойчивости.

2. Анализ акустической и неакустической неустойчивости позволяет определить параметры пороха $k = (T_1 - T_0) (\partial \ln u / \partial T_0)_p$ и $r = (\partial T_1 / \partial T_0)_p$, ошибка в измерении r таким способом гораздо меньше, чем при прямых определениях температуры поверхности в зависимости от начальной температуры.

3. Величина r для баллиститных порохов равна приближенно 0,2.

Поступила в редакцию
30/1 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 3.
2. А. А. Зенин, О. И. Нефедова. ФГВ, 1967, 3, 1.
3. В. В. Александров, Э. В. Конев и др. ФГВ, 1966, 2, 1.
4. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. ПМТФ, 1964, 3.
5. I. Rowling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1963, 7, 3.
6. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 6.
7. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1967, 1.
8. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1967, 3, 1.
9. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1968, 4, 4.
10. R. Sehgal, L. D. Strand. AIAA J., 1964, 2, 4. (Русский перевод: Ракетная техника и космонавтика, 1964, 4).
11. M. W. Beckett, N. W. Ryan, A. D. Veag. AIAA J., 1966, 4, 9 (Русский перевод: Ракетная техника и космонавтика, 1966, 9).
12. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1963, 1.
13. R. N. Cantrell, R. W. Hart. J. of the Acoustical Society of America, 1964, 36, 4.
14. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1966, 2.
15. M. D. Horton, E. W. Price. 9-th Symposium (International) on Combustion, 1963.
16. Р. Н. Уимпресс. Внутренняя баллистика пороховых ракет. М., ИЛ, 1952.
17. I. L. Eisel, M. D. Horton a. o. AIAA J., 1964, 2, 7. (Русский перевод: Ракетная техника и космонавтика, 1964, 7).

УДК 536.46+662.612

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА¹

В. М. Мальцев, М. Саммерфильд
(Москва)

Задача данной работы состояла в спектрально-оптическом исследовании факела пламени баллиститного топлива с каталитическими добавками и в выяснении механизма действия их в процессе горения. В на-

¹ Работа выполнена в лаборатории Принстонского университета США в 1971 г.