

**КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРИСТОГО ЗАРЯДА
ПРИ САМОПРОИЗВОЛЬНОМ ПРОНИКНОВЕНИИ
ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ЕГО ПОРЫ**

А. Д. Марголин, С. В. Чуйко

(Москва)

При горении пористого заряда под уменьшающимся, постоянным и медленно возрастающим давлением нарушение устойчивости нормального горения происходит самопроизвольно [1, 2]. Самопроизвольное проникновение газа в поры происходит только благодаря тому, что в реальном пламени всегда имеются нестационарные и неоднородные возмущения газовых потоков. Процесс самопроизвольного нарушения нормального горения происходит в два этапа: проникновение горячего газа по порам в глубь заряда и последующее существенное воздействие его на процесс горения (воспламенение или пиролиз стенки поры, механическое разрушение заряда). Таким образом, критерий самопроизвольного нарушения устойчивости нормального горения должен включать в себя условия проникновения газа в поры и воздействия его на процесс горения.

Искомый критерий должен выражаться через соотношения безразмерных параметров, описывающих процесс горения пористого заряда. Диаметр поры d может образовать безразмерный параметр в виде отношения к другой величине с размерностью длины, характеризующей процесс горения. (Заметим, что в случае вынужденного нарушения нормального горения нужно было бы учесть величины, определяющие внешние условия, например, скорость изменения давления.) Такими величинами является ширина характерных зон горения l (может быть несколько таких зон l_i), и характерный размер зерен вещества D . Кроме того, в критерий будут входить безразмерные числа, характеризующие течение газа и теплообмен (числа Нуссельта, Прандтля, Льюиса-Лыкова):

$$d/l = F\left(\frac{l}{l_1}; \frac{l}{l_2}; \dots; \frac{l}{D_i}; Pr_i; Lu; Nu; \frac{T_r}{T_*}; \frac{T_n}{T_0}; \frac{T_r}{T_0}; \frac{\lambda_r}{\lambda_T}\right). \quad (1)$$

Здесь λ_T и λ_r — коэффициенты теплопроводности конденсированной и газовой фаз; T_0 , T_r , T_n — температуры (начальная, сгорания и плавления). В случае узких зон или слабого влияния параметра l/D для данного вещества имеем

$$d/l = \text{const при } l/D_i \rightarrow 0. \quad (2)$$

Если для группы веществ критерий слабо зависит от безразмерных чисел, стоящих в скобках формулы (1), то и в этом случае он будет иметь вид (2). Анализ экспериментальных данных показывает, что наиболее

существенным параметром из приведенных в формуле (1) является отношение d/l , так как диапазон изменений остальных комплексов значительно уже. В связи с этим, в первом приближении все параметры, кроме d/l , будем считать постоянными, т. е. критерий нарушения нормального горения принимает вид (2). Константу в (2) можно рассматривать как постоянный член разложения функции F в ряд Тейлора в окрестности среднего значения параметров. Из теории горения известно, что ширина зоны прогрева конденсированной и дымогазовой фаз l_τ и l_r есть $l = \lambda/\rho c U$. Ширина зоны химической реакции в конденсированной и дымогазовой фазах пропорциональны ширине зоны прогрева, и только ширина зоны догорания может несколько отклоняться от этой величины. Учитывая сделанные замечания, конкретизируем условие (2):

$$\rho dUc/\lambda = \text{const}, \quad (3)$$

где c/λ может относиться или к конденсированной, или к газовой фазе. Условие устойчивости горения заключается в выполнении неравенства

$$\rho dUc/\lambda \geq \text{const}. \quad (4)$$

Критерии устойчивости горения пористых зарядов (2)–(4) были впервые получены в работе [3]; в настоящей работе дан более строгий вывод этого критерия. Позднее в работе [4] было предложено считать, в критерии (2) в качестве l ширину слоя расплава для плавких и ширину зоны прогрева газа для неплавких веществ, а условие устойчивости горения принимать в виде $pd = \text{const}$, где p — давление, или $p(1-\delta) = \text{const}$.

Различные механизмы воздействия проникшего газа на стенки поры рассмотрены в работе [2]. Были получены соотношения, определяющие возможность поджигания, пиролиза и т. д. Условие образования прогретого слоя конденсированной фазы, соответствующего стационарному горению при данных условиях, есть:

$$\frac{1}{4 \text{Nu}} \cdot \frac{v - U_\tau}{U_\tau} \cdot \frac{d}{l_\tau} \cdot \frac{d}{l_r} \geq 1, \quad (5)$$

где индекс (г) относится к газовой, а индекс (т) — к конденсированной фазе. Скорость втекающей в пору струи пропорциональна скорости оттекающего от поверхности горения газа и зависит от ряда безразмерных критериев, определяющих движение этого газа:

$$v = \frac{\rho U}{\rho_r} f\left(\frac{d}{l_1}, \frac{l_1}{l_2}, \dots, \frac{d}{D}, \text{Pr}_i, \text{Nu}, \frac{T_r}{T_*}, \frac{T_r}{T_0}, \frac{T_n}{T_0}\right). \quad (6)$$

Подставив выражение (6) в формулы (3.11) и (3.12) из работы [2] и принимая $v/U_\tau \gg 1$, получим, что условие поджигания (или возникновения пиролиза) стенок поры определяется следующими безразмерными параметрами:

$$\frac{d}{l_\tau}; \frac{d}{l_r}; \frac{d}{l_i}; \frac{d}{D}; \text{Pr}_i; \text{Nu}; \frac{\lambda_r}{\lambda_\tau}; \frac{T_r}{T_*}; \frac{T_r}{T_0}; \frac{T_n}{T_0}. \quad (7)$$

где T_* — температура поверхности конденсированной фазы при горении.

Видно, что набор параметров (7), как и следовало ожидать, не содержит новых величин по сравнению с набором (1). При выводе условий (2)–(4) мы предполагали, что различия химической кинетики

Т а б л и ц а 1

Вещество	$D, \text{ мк}$	δ	$(\rho U)_*$	$(\rho U d)_* 10^3$	Источник
Тротил	150—200	0,5	0,47	0,56	[7]
	150—200	0,7	1,97	1,07	[7]
Тетрил	150—20	0,5	0,32 (0,75)	0,38 (0,9)	[7]
	150—20	0,7	0,96 (1,2)	0,52 (0,66)	[7]
	200	0,63	1,5	1,17	[9]
	85	0,59	1,25	0,55	[9]
	85	0,52	1,15	0,60	[9]
	200	0,61	1,10	0,94	[9]
	290	0,59	0,82	1,1	[9]
	130	0,48	0,60	0,56	[9]
	200	0,48	0,44	0,64	[9]
	560	0,60	0,19	0,55	[9]
Пикриновая кислота	150—200	0,5	0,945	1,13	[7]
	150—200	0,7	2,15	1,16	[7]
ТЭН	500—850	0,525	0,53	2,17	[10]
	150—200	0,5	0,9	1,08	[7]
	150—200	0,7	2,1	1,14	[7]
	20	0,27	1,44	0,51	[9]
	20	0,40	1,94	0,39	[9]
	20	0,66	8,7	0,60	[9]
	200	0,565	0,965	0,99	[9]
	200	0,61	1,15	0,98	[9]
	200	0,66	1,44	0,99	[9]
	365	0,64	1,06	1,41	[9]
	510	0,565	0,675	1,77	[9]
730	0,565	0,48	1,80	[9]	
ПХА	150—200	0,5	0,39	0,468	[7]
	150—200	0,7	0,52	0,280	[7]
Гексоген	150—200	0,5	0,6	0,77	[7]
	150—200	0,7	1,22	0,66	[7]
	130—200	0,745	1,94	0,68	[9]
	200	0,65	0,9	0,65	[9]
Октоген	200—600	0,635	0,55	0,85	[10]
	104—124	0,555	0,84	0,51	[10]
	64—76	0,565	1,4	0,51	[10]
	53—64	0,570	2,5	0,73	[10]
Гремучая ртуть	50*	0,7	8,0	1,14	[11]
Порох Н	150—200	0,5	0,33	0,4	[7]
	150—200	0,58	0,56	0,472	[7]
	150—200	0,7	0,8	0,435	[7]
Нитроклетчатка	150—200	0,5	0,9	1,08	[7]
	150—200	0,7	1,8	0,97	[7]
	100—150	0,125	0,186	1,08	[12]
	100—150	0,25	0,33	0,83	[12]

Примечание. $u = \frac{2}{3} D \frac{1-\delta}{\delta} = \frac{4S_n}{M}$, где δ — относительная плотность заряда; S_n — площадь сечения поры; M — смоченный периметр. * Оценка.

веществ полностью учитываются величиной скорости горения U_p , температурами T_* и T_r . Это допущение представляется оправданным, так как Я. Б. Зельдович показал, что процесс воспламенения, на который в наибольшей степени влияет химическая кинетика, можно приближенно описать величинами U_p и T_* [5]. Кроме того, считается, что процесс существенно не зависит от параметра ρ_r/ρ_t .

Анализ экспериментальных данных. Для многих взрывчатых веществ отношение c/λ не измерено, однако имеющиеся данные показывают, что эта величина изменяется от вещества к веществу обычно в узких пределах, что позволяет вместо (3) принять критерий устойчивости в виде $d\rho U \geq \text{const}$.

В табл. 1 приведена полная сводка экспериментальных данных по критическим условиям нарушения нормального горения в условиях постоянного давления, опубликованных к настоящему времени. В табл. 2

Таблица 2

Вещество	$(\rho U d)_* \cdot 10^2$	$P, \text{ атм}$			
		10	100	10	100
		$d_*, \text{ мк}$		h	
Тротил	0,8	850	108	1,0	1,0
Пикриновая кислота	0,85	625	90	1,35	1,2
Нитроклетчатка	0,98	330	100	2,6	1,1
ТЭН	1,11	540	55	1,5	2,0
Порох Н	0,435	120	40	7,3	2,8
Тетрил	0,71	235	48	3,6	2,2
Гексоген	0,69	163	21	4,8	4,7
Октоген	0,65	140	24	6,0	4,5
ПХА	0,37	110	20	7,7	5,1
Гремучая ртуть	1,14	111,5	4,3	33,0	11,5

Примечание. Среднее значение $(\rho U d)_*$ равно для нитроэфиров $1,05 \pm 0,07$, для нитросоединений — $0,75 \pm 0,1$ (в $10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$).

приведены средние значения величины $(\rho U d)_*$ для всех веществ. Там же указаны критические размеры поры d_* , превышение которого вызовет нарушение нормального горения (для давлений 10 и 100 атм). Расчет константы в выражении (3) с помощью формулы (5) при типичных значениях характеристик веществ дает величину $0,25 \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$ (при $v = U_p/\rho_r$). Среднее значение $(\rho U d)_*$ по данным табл. 1 равно $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$; по данным табл. 2 — $(0,84 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$. (Указано среднее арифметическое отклонение.) Наименьшее значение величины $(\rho U d)_*$ имеет перхлорат аммония — $0,38 \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$ ¹; наибольшее — ТЭН и гремучая ртуть $\sim 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$. Данные табл. 1—2 охватывают все типичные вторичные взрывчатые вещества, а также одно инициирующее — гремучую ртуть, и один нитроглицериновый порох. Узкие пределы изменения критической величины $(\rho U d)_*$ служат подтверждением развитых выше соображений и позволяют рассмотреть полученное значение константы уравнения (3) как достаточно универсальную характеристику устойчивости горения взрывчатых веществ. Если считать, что в (3) c и λ относятся к газовой фазе, то соотношение (3) представляет собой аналог числа Пекле (U_p — скорость

¹ В дополнение к табл. 1 отметим, что согласно работе [8] у перхлората аммония $0,71 \geq (\rho U d)_* \cdot 10^2 > 0,326$.

горения). Подставив в (3) типичное значение $(\lambda/c)_r = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$, получаем критическое значение числа Пекле $(\text{Pe})_* = (\rho U d)_* (c/\lambda)_r = 40-45$. В общем случае на устойчивость горения влияют и конденсированная и газовая фазы, как видно из формул (1) и (5). Если считать, как это было сказано выше, что для группы веществ $I_r/l_r = \text{const}$, то в условие (2) можно подставлять и λ_r и λ_r . Для определенности примем условие устойчивости в виде:

$$\text{An} = \rho U d c_r / \lambda_r \leq \text{An}_* \quad (8)$$

Отношение $(d\rho U c/\lambda)_r$, характеризующее степень устойчивости горения пористых зарядов по отношению к самопроизвольному нарушению, названо нами числом Андреева в честь крупного советского ученого, который внес большой вклад в исследование горения пористых зарядов взрывчатых веществ.

Подставляя в (8) среднее значение $(\rho U d)_* = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$ и типичное значение $(\lambda/c)_r = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$, получим $\text{An}_* = 6$. Таким образом, если $\text{An} < 6$, то горение устойчиво, при $\text{An} > 6$ нормальное горение пористого заряда невозможно.

Ряд веществ по степени устойчивости горения. Анализ данных табл. 1 и 2 позволяет оценить относительную склонность различных веществ к самопроизвольному нарушению нормального горения. Располагая вещества в ряд по убывающим значениям d_* при данном давлении (в табл. 2 — при 10 и 100 атм), получаем, что наиболее устойчиво горят тротил и пикриновая кислота, а наименее — гремучая ртуть. В качестве количественной характеристики можно использовать величину h отношения d'_*/d''_* , где d'_* относится к данному веществу, а d''_* — к тротилу при нормальной температуре и том же давлении¹.

Нужно иметь в виду, что в связи с нелинейным характером зависимости скорости горения от давления для некоторых взрывчатых веществ, ряд по степени устойчивости горения, полученный при одном давлении, может не совпадать с рядом при другом давлении, что видно из приведенных в табл. 2 данных.

Таким образом, при сопоставлении относительной устойчивости горения взрывчатых веществ указание диапазона давлений является необходимым, а иногда и решающим обстоятельством.

Для новых веществ можно рекомендовать уточнять значение An_* или $(\rho U d)_*$ хотя бы в одной точке, так как из приведенных выше соображений следует, что условие $\text{An}_* = \text{const}$ для одного вещества соблюдается точнее, чем для группы веществ.

Для многих веществ можно положить $U\rho = Bp^\nu$, поэтому вместо формулы (4) получим $p^\nu d = \frac{\text{const}_1 \lambda}{Bc}$. Видно, что в частном случае для

веществ с $\nu = 1$ получается $pd = \frac{\text{const}_2}{B}$. Таким образом, величина pd

не является универсальной константой (зависит от B и ν) в отличие от числа An .

¹ Величину $1/h$ можно назвать тротильным коэффициентом устойчивости горения пористого заряда с точки зрения критического размера пор;

$$h''(p) = \frac{d'_*}{d''_*} = \frac{(\lambda' \text{An}'_*) (c U \rho)''}{(\lambda'' \text{An}''_*) (c U \rho)'} \cong \frac{(U \rho)''}{(U \rho)'}$$

В настоящее время точность определения величины $(\rho Ud)^*$ лимитируется точностью определения величины d . Если монодисперсный заряд имеет относительно небольшую плотность δ , так что зерна вещества практически не дробятся и не деформируются при прессовании, то средний диаметр пор можно определять по приведенной выше формуле, причем для сферических частиц $\delta_{\max} = 0,74$. В случае несферических

одинаковых частиц $d = \frac{2}{3} \frac{1 - \delta}{\delta} D' \sqrt{0,205 S_0 / V_0^{2/3}}$, где V_0 — объем частицы, S_0 — ее поверхность, D' — диаметр шара, равного частице по объему [13]. В общем случае величину d необходимо определять экспериментально, например, по газопроницаемости заряда в тонких слоях или методами микроскопии. Из формулы (4) видно, что при наличии пор различных диаметров в качестве d следует брать величину, близкую к наибольшему диаметру. Устойчивость горения полидисперсных пористых систем требует дополнительного исследования.

Таким образом, установлено, что критерием самопроизвольного нарушения нормального горения пористых зарядов является выражение

$$An \geq 6,$$

а также построен ряд веществ по степени устойчивости их горения.

Поступила в редакцию
9/1 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Боболев, А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. Докл. АН СССР, 1965, 162, 2.
2. А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. ФГВ, 1965, 3.
3. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, 4.
4. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков, А. А. Сулимов. ПМТФ, 1963, 5.
5. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
6. Л. С. Лейбензон. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. ГТИ, 1947.
7. Ма Чи-юнь. Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1963.
8. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев и др. ПМТФ, 1964, 1.
9. К. К. Андреев, С. В. Чуйко. ЖФХ, 1963, 37, 6.
10. J. W. Taylor. Trans. Far. Soc., 1962, 58, 561.
11. А. Ф. Беляев. Докт. дисс. ИХФ АН СССР, М., 1946.
12. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. ГЭИ, 1957.
13. С. С. Забродский. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое. М.—Л., ГЭИ, 1963.