

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Friedman, A. Masek. Combustion and Flame, 1962, 6.
2. Т. И. Алексеева, М. А. Гуревич, Е. С. Озеров. Тр. ЛПИ им. М. И. Калинина, № 280, 1967.
3. Д. А. Гордон. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». ИЛ, 1963.
4. H. Shelton, C. D. Hendriks, R. F. Wuerker. Appl. Phys., 1960, 33, 7.
5. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.

УДК 662.232.1+536.468

О ЗАЖИГАНИИ ПИРОКСИЛИНА

В. Ф. Михеев, С. С. Хлевной
(Новосибирск)

В последнее время выполнена серия экспериментальных работ по зажиганию ряда взрывчатых веществ при различных граничных условиях теплообмена [1—8]. Получены данные для азида бария, пироксилина, поливинилнитрата, нитрокрахмала, нитроглицеринового пороха. Установлено, что наблюдаемые в опытах закономерности могут быть объяснены тепловой теорией, предполагающей развитие экзотермических реакций в прогретом слое конденсированной фазы ВВ в качестве определяющих процесс зажигания.

В связи с этим возникла принципиальная возможность оценивать по данным зажигания эффективные кинетические параметры химических процессов (энергия активации E , произведение теплового эффекта реакции на частотный фактор $Q_1 k_0$) [9], что и было сделано в указанных выше работах. Кинетические параметры для нитроклетчатки, определенные этими методами при высоких температурах, оказались отличающимися от параметров, полученных по результатам прямых измерений методом высокотемпературной импульсной калориметрии [10].

Отличаются они также и от параметров, вычисленных из большого количества экспериментальных данных для широкого интервала температур (от 70 до 300°С) и практически совпадающих с результатами импульсной калориметрии [10]. Поэтому представляет интерес изучить зажигание нитроклетчатки постоянным потоком, обратив особое внимание на строгую контролируемость условий нагрева.

Зажигание нитроклетчатки (пироксилин № 1) исследовалось на графитовой световой установке [5]. Образцы пироксилина (таблетки диаметром 16 и толщиной 4 мм) прессовались до плотности $1,49 \div 1,50 \text{ г/см}^3$ из тщательно просушенного порошка и приклеивались к подставке из оргстекла (диаметр 20, толщина 5 мм). В поверхность образца клеивались две манганин-константановые ленточные микротермопары (толщина $5 \div 6$, ширина $\sim 60 \text{ мк}$). База клейки термопар равнялась $13 \div 14 \text{ мм}$, спай находился примерно на середине базы. К боковой поверхности образца ленточные термоэлектроды приклеивались ацетоном, а после просушки покрывались тонким слоем клея Б-88. Образцы выдерживались в эксикаторе с селикагелем не менее 10 суток. Концы термоэлектродов пропускались затем через сверления в подставке, и после установки в специальном держателе подпаивались к удлинительным проводам. Затем поверхность образца, воспринимающую

щая излучение, покрывалась тонким слоем ламповой сажи. Это позволяло увеличить коэффициент поглощения облучаемой поверхности (до $\sim 0,97 \div 0,98$), избавиться от эффекта прозрачности, а так как воспринимающая поверхность медного кольцевого калориметра имела также сажевое покрытие, то тем самым исключалась необходимость определения коэффициента поглощения пироксилина.

Образец и калориметр помещались в бомбу перед кварцевым окном, через которое подается излучение. Начальная температура образцов $19\text{--}22^\circ\text{C}$, окружающая среда — азот при атмосферном давлении. Показания термомпар регистрировались на магнитоэлектрическом осциллографе Н-105.

Воздействие света прекращалось в момент вспышки, когда возникающая у поверхности образца пламя пережигало тонкую медную проволочку ($18 \div 20 \text{ мк}$), включенную в цепь питания реле шторного затвора.

Время зажигания определялось по осциллограмме записи разогрева поверхности образца от начала нагрева до начала резкого подъема температуры, означающего, что зажигание произошло. К этому же моменту относятся и измеренные температуры зажигания. Теплофизические коэффициенты пироксилина были измерены методом, описанным в [11]. Для этого прессовались тонкие таблетки (диаметр 16, толщина 1 мм) до плотности, равной плотности поджигаемых образцов.

Было найдено с точностью $5 \div 6\%$ (при надежности 0,95), что объемная теплоемкость пироксилина $c_p = 0,436 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град}$ и температуропроводность $a = 7,92 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ в согласии с данными [2]. Количество сажи, необходимое для исключения эффекта прозрачности, было определено из результатов взвешивания пяти образцов до и после покрытия. При среднем весе слоя 1,3 мг толщина его равнялась $\sim 18 \text{ мк}$ (насыпная плотность сажи принималась равной $0,364 \text{ г/см}^3$ [12]).

Обработка опытов по разогреву закопченной поверхности до температуры $\sim 170^\circ\text{C}$ при облучении световым потоком постоянной плотности в координатах $\Delta T = f(\sqrt{\tau})$, где $\Delta T = T - T_0$ — разогрев, $\tau \leq 3 \div 8 \text{ сек}$ — время нагрева, показала, что кривые разогрева спрямляются и проходят через начало координат, т. е. при этих условиях осуществляется режим нагрева **непрозрачного** вещества постоянным тепловым потоком при граничных условиях второго рода [13]:

$$T - T_0 = \Delta T = \frac{2q_0 \sqrt{\tau}}{c \rho \sqrt{\pi a}}, \quad (1)$$

где $q_0 = \text{const}$ — плотность потока; T_0 — начальная температура.

При известных теплофизических свойствах вещества из наклона прямой $\Delta T = f(\sqrt{\tau})$ легко вычисляется поток тепла, передаваемый слоем сажи к поверхности ВВ. Сравнение потоков, определенных этим способом с измеренными непосредственно калориметром, показало, что слой сажи не вносит искажений в тепловую картину процесса.

При временах разогрева $\tau > 3 \div 8 \text{ сек}$ экспериментальные точки лежат ниже прямой $\Delta T = f(\sqrt{\tau})$ и тем ниже, чем больше время: начинает сказываться конвективная теплопередача с поверхности. Оценка теплоотдачи по экспериментальным кривым при временах $10 \leq \tau \leq 19 \text{ сек}$ с применением известного решения задачи Римана [13] показала, что $H = \frac{\alpha}{\lambda} = 1,65 \text{ л/см}$. Несколько увеличенное (на $\sim 15\%$) значение α для закопченного образца по сравнению с теплоотдачей с поверхности нитроглицеринового пороха при тех же условиях [5], объясняется, по-

видимому, более интенсивной теплоотдачей с развитой поверхности слоя сажи. Экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 1.

Каждая группа опытов (см. табл. 1) состоит из 6-8 измерений. Для опытной температуры зажигания (T_3) точность измерений при надежности 0,95 не хуже 2,5%. Среднеквадратические отклонения для q_0 и τ_3 лежат в пределах 3-5%. Импульс зажигания u_3 определен как произведение средних значений потока q_0 и времени зажигания τ_3 .

Таблица 1

Группы опытов	q_0 , кал/см ² ·сек	τ_3 , сек	T_3 , °С	u_3 , кал/см ²	u_1 , кал/см ²	$T_{ин}$, °С
I	4,250	0,42	286	1,78	1,74	268
II	3,230	0,70	279	2,26	2,19	261
III	1,294	4,06	254	5,25	4,87	242
IV	0,862	9,10	242	7,84	7,09	232
V	0,597	20,10	233	12,00	10,34	227

В табл. 1 приведены расчетные величины «полезного» импульса зажигания — энергии, передаваемой единице площади нагреваемой поверхности образца за время задержки [14],

$$u_1 = \frac{q_0}{aH^2} \left\{ 2H \sqrt{\frac{a\tau_3}{\pi}} - [1 - \exp(aH^2\tau_3) \operatorname{erfc}(H\sqrt{a\tau_3})] \right\}. \quad (2)$$

а также помещены расчетные значения «инертной» температуры на поверхности в момент зажигания [14]

$$T_{ин} = T_0 + \frac{q_0}{\lambda H} [1 - \exp(aH^2\tau_3) \operatorname{erfc}(H\sqrt{a\tau_3})], \quad (3)$$

где λ — теплопроводность.

При временах $\tau_3 < 4,5$ сек ($q_0 \cong 1,22$ кал/см²·сек) зажигание пироксилина после прекращения воздействия света не переходит в режим устойчивого самостоятельного горения. Критическое время зажигания для этого ВВ больше, чем для нитроглицеринового пороха с поверхностью, закопченной сажей, где неустойчивость наблюдалась при $\tau < 3,5$ сек, что, очевидно, связано с различием теплофизических констант этих веществ. Отметим, что даже небольшая прозрачность ВВ расширяет пределы устойчивого зажигания [8], а для веществ со значительной прозрачностью (порох Н, для которого пропускание света равно примерно 15 1/см) неустойчивость зажигания не наблюдалась при световых потоках до 30 кал/см²·сек, полученных на дуговой лампе, даже при атмосферном давлении.

Условие зажигания ВВ $Q_+ \geq Q_-$, полученное в [14] для рассматриваемого здесь случая, имеет вид

$$\ln \frac{\tau_3}{(T_3 - T_0)(1 + \chi H\sqrt{a\tau_3})} = \frac{E}{RT_3} + \ln \frac{F_0 \cdot \tau}{Q_1 \cdot K_0}, \quad (4)$$

где величина $(1 + \chi H\sqrt{a\tau_3})$ учитывает влияние внешней теплоотдачи, а F_0 — безразмерная функция зажигания. Соотношение (4) представляет прямую в координатах $[\ln \tau_3 / (T_3 - T_0)(1 + \chi H\sqrt{a\tau_3}), 1/T_3]$, по наклону которой можно оценить эффективную энергию активации процесса. Однако возникает вопрос, какую температуру использовать в соотношении (4): температуру, измеренную термометрами, находящимися в реагирующем слое вещества в момент появления пламени, или расчетную температуру поверхности в тот же момент, считая вещество хи-

мически инертным. Судя по работе [15], можно пользоваться как той, так и другой; правда, вопрос об экспериментальной температуре не детализируется. Применим сначала «инертные» температуры (см. табл. 1). В первом приближении оцениваем E по наклону прямой из соотношения (4), полагая, что теплоотдачи нет ($\chi H \sqrt{a \tau_3} \rightarrow 0$). Полученное значение $E \approx 51800$ кал/моль позволяет определить величину $\chi = 0,713$ [8], поскольку начальная температура T_0 известна. Используя найденное значение χ в соотношении (4), рассчитываем методом наименьших квадратов $E = 50400$ кал/моль и $Q_1 \cdot k_0 = 7,61 \cdot 10^{23}$ кал/г·сек. Полученные значения удовлетворительно согласуются с данными для пироксилина, приведенными в [1, 4]. Рассчитаем времена зажигания, используя полученные кинетические параметры, а также из работ [1, 4].

Расчет проведем по условию зажигания, предложенному в работах [15, 16] и заключающемуся в том, что в момент зажигания сравниваются потоки тепла от внешнего источника и химических реакций в поверхностном слое ВВ

$$\frac{q_0^2}{T_3^2} [\exp(a H^2 \tau_3) \operatorname{erfc}(H \sqrt{a \tau_3})]^2 = \frac{\lambda Q k_0 R}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right). \quad (5)$$

Тепловой эффект реакции Q в этом соотношении выражен в кал/см³. Экспериментальные и расчетные значения времени зажигания приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные		τ_3 , сек (по формуле (5))		
q_0 , кал/см ² ·сек	τ_3 , сек	$E=48500$ кал/моль $Qk_0=6,35 \cdot 10^{21}$ кал/см ³ ·сек [1]	$E=50000$ кал/моль $Qk_0=6,5 \cdot 10^{22}$ кал/см ³ ·сек [4]	$E=50400$ кал/моль $Qk_0=1,14 \cdot 10^{24}$ кал/см ³ ·сек
4,250	0,42	0,58	0,54	0,44
3,230	0,70	0,95	0,89	0,71
1,294	4,06	5,64	5,20	4,05
0,862	9,10	12,51	12,23	9,51
0,597	20,10	26,01	24,13	18,70

Расхождение измеренных и рассчитанных по кинетическим данным [1, 4] времен зажигания не превышает 30÷40%, что можно считать вполне удовлетворительным. Незначительное расхождение (не более 7%) экспериментальных и расчетных времен зажигания при использовании кинетических параметров, полученных по соотношению (4), свидетельствует об идентичности условий (4) и (5). Это понятно, поскольку с точностью до ~5% теплоотвод на задней границе условной зоны реакций в к-фазе в момент зажигания соответствует внешнему потоку тепла от источника, что отмечалось ранее в [14].

Применим теперь измеренные температуры зажигания (см. табл. 1) в соотношении (4). Процедура расчета такая же, как с «инертными» температурами. Методом наименьших квадратов получили $E = 41600$ кал/моль и $Q \cdot k_0 = 4,72 \cdot 10^{19}$ кал/г·сек. Эти значения кинетических параметров несколько отличаются от вычисленных по «инертным» температурам и лучше соответствуют результатам, полученным импульсным калориметрическим методом и обработкой данных по термическому разложению пироксилина [10] ($E = 42000$ кал/моль, $Q_1 \cdot k_0 = 1,6 \cdot 10^{19}$ кал/г·сек).

Причина несоответствия величин E и $Q_1 \cdot k_0$, оцененных по «инертной» и экспериментальной температурам, заключается, по нашему мнению, в следующем.

Процесс зажигания ВВ развивается при условии, если скорость выделения тепла Q_+ химическими реакциями в тонком поверхностном слое x_1 (зоне реакции; условия выбора ширины зоны приводятся в [14, 15]) обеспечивает компенсацию возможных теплотерь из этой зоны. Такая компенсация осуществляется в поверхностном слое к-фазы в момент появления пламени. К этому моменту и относится измеренная температура, названная температурой зажигания T_3 . Может ли развиваться процесс при более низкой температуре, выяснить трудно по двум причинам: во-первых, время разгона от начала реакций (точка перегиба на кривой разогрева поверхности) до «срыва» (появление пламени над поверхностью) мало (порядка нескольких десятков миллисекунд), во-вторых, на реальной поверхности вещества с началом реакций могут возникать температурные неоднородности, поэтому отдельные участки поверхности будут иметь и более высокую температуру, чем та, которую фиксирует термометр. Другие участки будут иметь более низкую температуру, но это не представляет интереса, поскольку скорость реакции с уменьшением температуры быстро падает. Температурное поле на поверхности наиболее однородно при нагреве до точки перегиба, что отмечалось в [5].

Однако можно утверждать, что в момент «срыва» произошел разбаланс тепла, и это отражено в условии зажигания $Q_+ \geq Q_-$.

Естественно, температурные неоднородности остаются, но они учитываются в статистическом разбросе измеренных величин температуры «срыва».

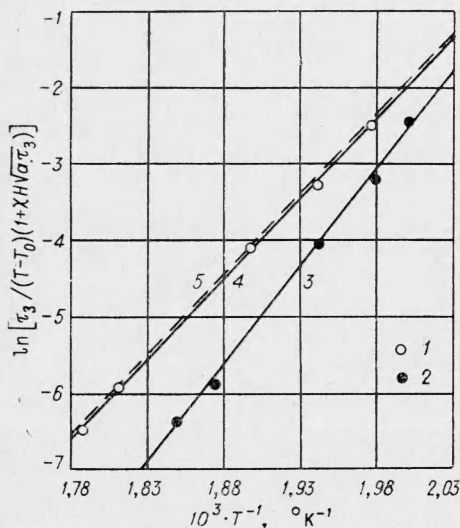
Для реакций нулевого порядка скорость теплоприхода

$$Q_+ = Q_1 k_0 \rho x_1 \exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right), \quad (6)$$

где T_3 — экспериментально измеренная температура зажигания. Скорость теплотерь Q_- зависит от граничных условий и в рассмотренном выше случае с теплоотдачей в окружающую среду равна

$$Q_- = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_1} + \alpha (T_3 - T_0), \quad (7)$$

где тепловой поток на границе x_1 химической зоны обычно вычисляется из соответствующего решения задачи теплопроводности для инертного



Связь между временем и температурой зажигания:

- 1 — для $T = T_3$; 2 — для $T = T_{ин}$; 3 — по формуле (4) с заменой T_3 на $T_{ин}$; 4 — по формуле (4); 5 — по формуле (8).

вещества [14], либо заменяется тепловым потоком с «инертной» поверхности в глубь ВВ, имеющей температуру $T_{ин}$ к моменту зажигания [15, 16].

Легко видеть, что скорость теплоотвода остается почти неизменной, если в (7) разность температур $T_3 - T_0$ заменить на $T_{ин} - T_0$. Можно предполагать, что градиенты $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_1}$ для реакционноспособного

