

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ  
О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ<sup>1</sup>**

(Обзор)

*С. С. Новиков, П. Ф. Похил, Ю. С. Рязанцев*

(Москва)

Настоящая работа представляет собой попытку систематизировать и изложить с единой точки зрения обширный экспериментальный материал по механизму горения конденсированных систем, опубликованный в последние десятилетия в советской и зарубежной печати. Основой для такого рассмотрения служит тепловая теория распространения пламени, созданная советскими учеными, в частности, академиками Н. Н. Семеновым и Я. Б. Зельдовичем [1—6].

Экспериментальные результаты касаются разнообразных характеристик порохов и взрывчатых веществ от физико-механических свойств, таких, как упругость, адгезионные свойства и др., до относительно труднодоступных теплофизических характеристик зоны горения, в частности структуры ее температурного профиля. Изложение экспериментального материала в полном объеме не представляется возможным. Например, исследованию параметров процесса горения лишь одного типичного представителя класса нелетучих гомогенных систем — пороха Н — посвящено несколько десятков опубликованных в последние годы работ. Положение осложняется также еще тем, что объект исследования — конденсированные системы — отличается большим разнообразием свойств, и поэтому процесс горения каждого конкретного состава характеризуется своими специфическими особенностями. В качестве примера достаточно указать на существенные различия в протекании процесса горения у смесевых и гомогенных конденсированных систем.

Хотя механизм горения, т. е. совокупность физико-химических процессов, приводящих к превращению исходного, находящегося в конденсированном состоянии вещества (или состава) в нагретые до высокой температуры, как правило, газообразные продукты сгорания, в той или иной степени зависит от многих свойств вещества и характеризуется большим числом экспериментальных зависимостей, ниже кратко рассмотрены лишь наиболее важные характерные особенности процесса горения и параметры, оказывающие определяющее влияние на закономерности горения. Сюда относятся прежде всего результаты, касающиеся зависимости скорости горения от давления  $u(p)$ , от начальной температуры  $u(T_0)$  и данные о структуре температурного профиля  $T(x)$  в

<sup>1</sup> Доклад на тематической дискуссии «Механизм горения конденсированных систем».

**Сопоставление экспериментальных и теоретических данных по различным характеристикам горения конденсированных систем**

Рассматриваемый параметр или характерная особенность	Экспериментальные значения или зависимости	Теоретическое значение или качественное физическое истолкование
1. Зависимость скорости горения от давления $u=u(p)$	<p>Экспериментальная формула <math>u=ap^v</math> (<math>0 &lt; v &lt; 1</math>) справедливая в большинстве случаев в этом интервале; <math>v</math> — любое рациональное число.</p> <p>При давлениях 100—1000 ат найдено <math>u=b+ap</math> для ВВ.</p> <p>Предполагается, что ведущая реакция — бимолекулярная и тогда <math>n=2</math>; <math>v=1</math>. Характерным диапазоном изменения скорости горения конденсированных смесей можно считать 0,5—500 мм/сек</p>	<p><math>v = \frac{n}{2}</math>, где <math>n=1, 2, 3</math> — порядок реакции (модель Зельдовича — Беляева).</p> <p>Имеются попытки объяснения на основе модели взаимодействия стадий.</p> <p>Явление «плато» на кривой <math>u(p)</math> в некотором интервале <math>p_1 &lt; p &lt; p_2</math> <math>\frac{du}{dp}=0</math>; падение скорости горения с ростом давления <math>\frac{du}{dp} &lt; 0</math> имеет место как для смесей, так и для некоторых индивидуальных ВВ (пикрат калия).</p> <p><math>r/u = a + bp^{2/3}</math> — закон «двух третей» в модели «грануляриодиффузионного» пламени Самерфельда.</p> <p>Согласно работе [23], зависимость даже при ведущей роли к-фазы может быть истолкована как зависимость, обусловленная различной (при различных давлениях) растворимостью продуктов разложения к-фазы</p>
2. Зависимость скорости горения от начальной температуры $u=u(T_0)$	<p>Эмпирические формулы:</p> $\left( \frac{\partial \ln u}{\partial T_0} \right)_p = 0,8 \div 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K};$ $u = u_1(p) e^{\beta T_0}; u_1(p)(1+\alpha T_0);$ $\frac{u_1(p)}{1-\beta T_0}, \frac{u_1(p)(1+\alpha T_0)}{1-\beta T_0}, \alpha=4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}; \beta=14 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K};$ <p>интервал <math>T_0=140 \div 150</math> °С. Два типа конденсированных веществ:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Зависимость <math>u(T_0)</math> линейная в полулогарифмических координатах.</li> <li>2. <math>u(T_0)</math> — кусочно-линейная (с изломом). Для смесей закономерности те же:</li> </ol> $\beta_+ > \beta_-; \frac{\partial \beta}{\partial p_0} < 0$	<p>В модели Зельдовича — Беляева <math>u \sim \exp(\beta T_2)</math>, но <math>\beta</math> не более <math>1/T_s \sim 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}</math> для пороха Н при <math>T_s = 600</math> °К. Имеются попытки связать излом с переходом ведущей роли от газовой фазы к конденсированной [27, 28]</p>

## Продолжение.

Рассматриваемый параметр или характерная особенность	Экспериментальные значения или зависимости	Теоретическое значение или качественное физическое истолкование
3. Структура температурного профиля в зоне горения (общие характеристики)	<p>Гладкий монотонный характер <math>T(x)</math> с тремя максимумами объемного тепловыделения: в к-фазе, в пародымогазовой зоне и в зоне светящегося пламени. Второй максимум — наибольший, по абсолютной величине (<math>\sim 10^4 \text{ кал} \cdot \text{см}^3/\text{сек}</math>), но весьма плавный; соответствующая ему функция тепловыделения существенно неаррениусовская.</p> <p>Характерные значения <math>T_g = 2000 - 3000^\circ\text{C}</math></p>	<p>В модели Зельдовича—Беляева «колоколообразная» функция объемной скорости тепловыделения с резким максимумом температуры. В работах Райса — Джинелла, Парра—Кроуфорда, Вилюнова учтены три узкие зоны тепловыделения, однако сопоставление этих теорий с экспериментом затруднено необходимостью знать значения многих кинетических и других параметров, численным счетом и трудностями получения из них качественных следствий.</p> <p>Модель Джонсона—Нахбара [17] в принципе позволяет учесть пространственную протяженность зоны тепловыделения, но по своей схеме это модель одностадийна.</p>
4. Прогретый слой и зона тепловыделения в к-фазе	<p>Первые оценки количества тепла, записанного в к-фазе, принадлежат Аристовой и Лейпунскому [55].</p> <p>Термопарные измерения Зенина [54] показали, что в порохе Н прогретый слой заметно расширен за счет температурной зависимости коэффициента температуропроводности <math>\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(T - T_0) = 0,8 \cdot 10^{-3} + 0,15 \cdot 10^{-5}(T - T_0) \text{ см}^2/\text{сек}</math></p> <p>Явление беспламенного горения целиком связано с экзотермическими реакциями в к-фазе. С ростом давления тепловыделение в к-фазе растет.</p> <p><math display="block">\left. \begin{aligned} \lambda_s &amp;\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ кал}/\text{см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{K} \\ \rho_s &amp;\sim 1,6 \text{ г}/\text{см}^3 \\ c_s &amp;\sim 0,35 \text{ кал}/\text{г} \end{aligned} \right\} H</math></p>	<p>По Зельдовичу, толщина прогретого слоя <math>\chi_T = \chi/u</math>; с учетом</p> $\begin{aligned} \chi(T); \chi_T &\approx \frac{1,3\chi}{u}, \xi = \frac{\bar{u}}{\chi_0} x; \ln \bar{\theta} = \xi + \\ &+ a(1 - \bar{\theta}); a = \frac{\chi_1(T_s - T_0)}{\chi_0}; \bar{\theta} = \\ &= \frac{T - T_0}{T_s - T_0}. \end{aligned}$ <p>Формула скорости распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде в Т-модели при нулевом порядке реакции в приближении Зельдовича—Франк—Каменецкого имеет вид</p> $m = \sqrt{\lambda^2 \varphi_s^2 + \int_{T_0}^{T_s} \Phi(T) dT}, [26]$

## Продолжение

Рассматриваемый параметр или характерная особенность	Экспериментальные значения или зависимости	Теоретическое значение или качественное физическое истолкование
5. Характеристики горящей поверхности ( $T_s$ , $\varphi_s$ и др.)	<p>Для ряда индивидуальных ВВ (тротил, тетрил, нитрогликоль и др.) <math>T_s</math> равна температуре кипения. <math>dT_s/dT_0=0</math>. Для пороха Н интервал изменения <math>T_s \sim 270-400^\circ\text{C}</math>; <math>dT_s/dT_0 \sim 0,3</math>. По данным термопарных измерений</p> $\varphi_s = \left( \frac{dT}{dx} \right)_s \sim 3 \cdot 10^5 \text{ град/см.}$ <p>У смесевых систем горящая поверхность существенно неоднородная и неодномерная. <math>T_s</math> заметно выше <math>\sim 500-600^\circ\text{C}</math>.</p>	<p>В модели Зельдовича—Беляева: <math>T_s = T_{\text{кип}} \frac{dT_s}{dT_0} = 0; \varphi_s = \frac{u}{x} (T_s - T_0)</math>.</p> <p>В многостадийных моделях <math>T_s</math> определяется условиями «сшивки» (непрерывности) различных областей температурного профиля.</p> <p>В феноменологической теории нестационарных явлений при горении порохов (Новожилов) <math>dT_s/dT_0=r</math> — из эксперимента.</p> <p>В модели Грина <math>u=B \exp(-E/RT_s)</math></p>
6. Характеристики пародымогазовой зоны	<p>Максимальная интенсивность объемного тепловыделения, функция скорости тепловыделения — неаррениусовская, с широким максимумом. Состояние вещества в зоне — аэро-взвесь. Ширина зоны <math>l \sim p^{-n}</math></p>	<p>См. замечания по п. 3 таблицы  <math>l \sim p^{-v}; v \leq 1</math></p>
7. Характеристики зоны светящегося пламени	<p>Относительно низкая интенсивность (скорость) тепловыделения (по данным термопарных измерений). Температура близка к максимальной (по оптическим данным). Режим самовоспламенения по Похилу [56]</p>	<p>Возможность режима индукции в пламени обоснована в работе Зайделя—Зельдовича [20]. Расчеты Мержанова—Филоненко показали, что в газовой фазе баллиститного пороха имеет место именно этот режим [18, 19]</p>
8. Пределы устойчивого горения	<p>а) При данной начальной температуре <math>T_0</math> и диаметре цилиндрического образца <math>d</math> существует, по-видимому, значение <math>p_{\min}</math> такое, что при <math>p &lt; p_{\min}</math> стационарное горение невозможно.</p> <p>б) При данных <math>p</math>, <math>d</math> существует <math>T_{0\min}</math> такое, что горение невозможно при <math>T_0 &lt; T_{0\min}</math>.</p> <p>в) При данных <math>p</math>, <math>T_0</math> существует <math>d_{\min}</math> такое, что при <math>d &lt; d_{\min}</math> стационарное горение невозможно (по К. К. Андрееву). Положения а) и б) достоверно исследованы для пороха Н при пониженных давлениях. В вакууме при <math>p=10^{-2} \text{ мм рт. ст.}</math> <math>T_{0\min}=110^\circ\text{C}</math>.</p> <p>г) Согласно пункту в), а также опытам по горению пороха вблизи его контакта с металлом, существует критическое значение теплоотвода из зоны горения, выше которого горение невозможно.</p>	<p>В теории Я. Б. Зельдовича <math>T_{0\min} = -\frac{1}{\beta} + T_s</math>, <math>\varphi &lt; \varphi_{kp}</math>, где <math>\beta \approx E/2 RT_f^2</math>, при этом <math>u(T_{0\min}) = u_{\min}</math>; <math>\varphi_{kp} = \frac{u_{\min}}{x(T_s - T_{0\min})}</math>.</p> <p>Вопрос о <math>p_{\min}</math> не рассматривался.</p> <p>Задача о пределах распространения пламени в газовой смеси по цилиндрической трубе с теплоотводом в стенки рассмотрена в работе [57]. Найдено, что вследствие теплоотвода скорость пламени может уменьшиться от равновесного (без теплоотвода) значения не более, чем в <math>e</math> раз.</p> <p>Вопрос о существовании <math>d_{\min}</math> и других пределов стационарного горения в многостадийных моделях [24] и в модели Б. В. Новожилова [49] остается открытым</p>

## Окончание

Рассматриваемый параметр или характерная особенность	Экспериментальные значения или зависимости	Теоретическое значение или качественное физическое истолкование
9. Нестационарная скорость горения	<p>а) В работе [51] найдено, что при резких изменениях давления в камере сгорания наблюдается ряд эффектов, обусловленных нестационарной скоростью горения в переходных режимах.</p> <p>б) Косвенным проявлением нестационарной скорости горения можно считать наличие недогоревшего состава пороха на металлической подложке и зависимость толщины остатка от давления [38].</p> <p>в) Акустическая неустойчивость (раскачка акустических колебаний в камере сгорания) обусловлена нестационарной скоростью горения. Имеется ряд зарубежных работ [45], посвященных измерению акустической проводимости горящей поверхности</p>	<p>Расчет по теории Зельдовича дает удовлетворительное согласие с экспериментом.</p> <p>Расчет толщины остатка по теории нестационарной скорости с использованием дробно-линейной эмпирической зависимости <math>\mu(T_0)</math> дает хорошее согласие с экспериментом.</p> <p>Расчет акустической проводимости горящей поверхности проводился в работах [58]. По порядку величины согласие с экспериментом имеет место</p>
10. Особенности механизма горения смесевых систем.	<p>а) Зависимость скорости горения от дисперсности для монодисперсных и бидисперсных систем.</p> <p>б) Возможность контактного горения вдоль границы раздела окислитель — горючее.</p> <p>в) Зависимость скорости горения от соотношения окислитель — горючее <math>\mu(\alpha)</math>.</p> <p>г) Статистические особенности структуры пламени в газовой фазе. Нестационарность и неодномерность зоны горения [37]</p> <p>д) Возможность кинетического и диффузионного режимов горения</p>	<p>Модель горения черного пороха Лейпунского—Новожилова не дает правильного порядка величины скорости.</p> <p>Закономерности горения предварительно неперемешанных газов по Зельдовичу [4].</p> <p>Горение многослойных систем по Нахбар—Новожилову [46, 50].</p> <p>Контактное горение по Либроповичу [59].</p> <p>Модель «перманентной нестационарности» зоны горения [37]</p>

зоне горения. В целях краткости и наглядности рассматриваемые результаты сведены в таблицу, содержащую также упоминание об основной физической идеи, на которой основано теоретическое истолкование приведенной в таблице зависимости.

В процессе горения в узкой (менее 1 мм) пространственной области исходное вещество, прежде чем превратиться в конечные продукты сгорания, претерпевает ряд сложных последовательных превращений.

В соответствии с этим весь процесс превращения исходного вещества в конечные продукты сгорания можно разделить на стадии, в каждой из которых протекают физико-химические процессы, определяющие состояние вещества в данной зоне.

В работах, посвященных исследованию механизма горения конденсированных систем, стадией называют обычно некоторую пространственную область зоны горения, обладающую определенными физико-химическими характеристиками, такими как температура (точнее тем-

пературный интервал), агрегатное состояние вещества, концентрация реагирующих веществ, кинетические параметры скорости химической реакции — энергия активации и предэкспонент. Это понятие сложилось постепенно, по мере накопления экспериментальных данных о закономерностях процесса горения, их связи со структурой зоны горения и развития на этой основе теоретических представлений о механизме горения. Так, например, при горении порохов баллиститного типа зона горения естественно разделяется на зону прогрева, зону реакции в конденсированной фазе, преддымогазовую («шипящую») зону и зону светящегося пламени.

Величина скорости горения конденсированной системы зависит как от интенсивности тепловыделения в каждой из стадий, так и от интенсивности тепло- и массообмена между стадиями.

Выявление зависимости скорости горения от физико-химических характеристик процессов, происходящих в каждой из стадий, требует не только детального исследования отдельных стадий, но и их взаимодействия в процессе горения. В полном объеме эта задача в настоящее время не решена. Иногда прибегают к довольно грубой схематизации процесса, выделяя «ведущую» стадию, определяющую в основном величину скорости горения. Далее, при характеристике отдельных стадий выделяются случаи, когда введение понятия «ведущей» стадии отражает реальные особенности рассматриваемого режима горения.

Ранние представления о механизме горения конденсированных систем основывались на предположении о том, что химические реакции протекают с заметной скоростью лишь при высоких температурах, т. е. вблизи зоны светящегося пламени. Наиболее полное отражение эта точка зрения нашла в ставшей ныне классической работе Я. Б. Зельдовича [5]. Сопоставление некоторых выводов этой теории с изложенными выше экспериментальными результатами будет проведено далее. Последующие исследования, а в особенности экспериментальные результаты П. Ф. Похила [12—14] показали, что горение подавляющего большинства конденсированных систем представляет собой более сложный процесс, не укладывающийся в рамки модели Зельдовича — Беляева. Оказалось, в частности, что химическое превращение нельзя считать сосредоточенным в узком температурном (и соответственно пространственном) интервале вблизи максимальной температуры. Интенсивные химические реакции начинаются в зоне горения уже в конденсированной фазе при сравнительно низких температурах в несколько сотен градусов (по Цельсию). Эти реакции существенно экзотермические, поэтому оказалось, что тепло, необходимое для нагрева вещества к-фазы до температуры горящей поверхности, в значительной части выделяется внутри к-фазы, а не поставляется теплопроводностью из зоны пламени, как это предполагалось в модели Зельдовича — Беляева. Другими словами, существенную роль в тепловом балансе к-фазы играет ее саморазогрев. С увеличением давления суммарная величина тепловыделения в к-фазе и его интенсивность возрастают, так что тепло, идущее на разогрев к-фазы и выделяющееся внутри нее при экзотермических химических реакциях, по крайней мере, не убывает. При этом иногда указывают, что наиболее интенсивное тепловыделение в к-фазе может протекать не в массе конденсированного вещества, а в микроскопических пузырьках, образующихся в зоне химической реакции в к-фазе, которую иногда в зарубежных работах называют зоной вспенивания (foam zone). Однако тепло, выделившееся внутри пузырьков еще до газификации к-фазы, передается конденсированному веществу и поэтому должно быть приравнено к теплу, выделенному в к-фазе.

Известны режимы горения конденсированных систем, в которых скорость горения целиком определяется реакцией в конденсированной фазе. Сюда относится прежде всего беспламенное (вакуумное) горение баллиститных порохов и некоторых смесевых систем, а также горение термитов (точнее «безгазовых» составов — термитов, забалластированных инертным окислом). Очевидно, что здесь процессы в к-фазе оказываются «ведущими», поскольку последующие стадии в этих условиях не реализуются. При горении ряда вторичных взрывчатых веществ (так называемые летучие взрывчатые вещества: нитрогликоль, метилнитрат, тротил, гексоген) «ведущей» можно считать стадию превращений в газовой фазе, так как тепловыделение и химические превращения в конденсированной фазе здесь либо незначительны, либо отсутствуют. В дальнейшем показано, что во всех случаях, когда в равной мере развиты все стадии, однозначное и сколько-нибудь достоверное выделение среди них «ведущей» в настоящее время не представляется возможным.

Следующей пространственной стадией зоны горения является пародымогазовая стадия. Ее характерными особенностями следует считать: а) аэрозольное (дисперсное) состояние вещества, б) интенсивные химические реакции и весьма интенсивное тепловыделение.

Явление дисперсирования конденсированного вещества в процессе горения играет существенную роль. Количество дисперсированного вещества может быть значительным (для пороха Н в вакууме процент дисперсирования равен 70). Опыты по осаждению продуктов дисперсирования на холодной металлической пластине, помещенной на некотором расстоянии над горящей поверхностью, показали, что и при повышенных давлениях дисперсирование имеет место. Механизм и закономерности дисперсирования в процессе горения изучены в настоящее время относительно слабо. Практически неизвестны такие важнейшие характеристики, как средний размер и время жизни дисперсированных частиц, зависимость глубины дисперсирования от внешнего давления и начальной температуры образца, химический состав дыма и т. д. Несмотря на это, нет сомнений в том, что образование дымогазовой взвеси является необходимой стадией во всей последовательности превращений, осуществляющихся в зоне горения. На примере баллиститных порохов установлено, что максимум скорости объемного тепловыделения расположен внутри пародымогазовой зоны вблизи горящей поверхности. Сопоставив этот факт с данными об оптической прозрачности «темной» зоны, естественно предположить, что интенсивное тепловыделение внутри этой зоны связано с развитой поверхностью дымогазовой взвеси и протекающих на этой поверхности интенсивных гетерогенных химических реакций. Эту зону иногда называют зоной «холодного» пламени, а режим горения (если последующие стадии каким-либо способом подавлены) — «холоднопламенным».

Границей, разделяющей зону реакции в конденсированной фазе и пародымогазовую зону, является горящая поверхность. Остановимся несколько подробнее на ее характеристиках. По-видимому, наиболее общим определением горящей поверхности (поверхности газификации) может служить определение, согласно которому основным признаком этой поверхности является нарушение сплошности к-фазы. Под горящей поверхностью состояния вещества к-фазы таково, что из любой точки, занятой конденсированной средой, можно по непрерывному пути попасть в любую другую такую же точку. Над горящей поверхностью такое же утверждение справедливо для газовой фазы. Это определение, являясь достаточно общим, в то же время не противоречит извест-

ным данным о структуре горящей поверхности. В модели горения конденсированных систем Зельдовича — Беляева эта поверхность определялась как поверхность раздела пар — жидкость, на которой температура равна температуре кипения данного вещества. Более поздние экспериментальные работы показали, что для легколетучих взрывчатых веществ температура горящей поверхности действительно равна температуре кипения. Интересно отметить, что это вовсе не исключает возможности протекания интенсивной экзотермической реакции в конденсированной фазе. Так, в случае горения тетрила температура горящей поверхности равна температуре его кипения и, в то же время более половины тепла, необходимого для нагрева к-фазы в зоне горения до этой температуры, поставляется за счет саморазогрева к-фазы протекающими в ней химическими реакциями [32].

В случае нелетучих конденсированных систем, таких как баллиститные пороха, температура горящей поверхности едва ли может отождествляться с температурой кипения, хотя в литературе высказывалось мнение [28], что температура горящей поверхности пороха Н является температурой кипения смеси нитроглицерина с продуктами термического распада конденсированной фазы. Известна также попытка построения модели горения нелетучих веществ, в которой газификация вещества к-фазы носит объемный характер и не связана с какой-либо определенной поверхностью [52]. Эта модель горения постулирует отсутствие скачка плотности при переходе из конденсированной фазы в газовую. Нетрудно видеть, что непрерывность плотности в зоне горения не противоречит приведенному выше определению горящей поверхности, а свидетельствует лишь о том, что эта поверхность существенно неплоская. Вопрос о температуре горящей поверхности и о ее зависимости от таких основных параметров, как давление, начальная температура и химический состав вещества, так же как и вопрос о пределах применимости представления о плоской поверхности раздела зон, в значительной степени остается открытым. Так, например, очень существенная для теории нестационарных явлений при горении порохов зависимость температуры горящей поверхности  $T_s$  от начальной температуры  $T_0$  известна лишь для пороха Н и измеряется с большим экспериментальным разбросом. При этом данные различных исследователей [28, 31] противоречат друг другу. По-видимому, наиболее надежны данные работы, согласно которой  $\frac{d T_s}{d T_0} \sim 0,3$ . В этом случае принято говорить о «неаддитивности» изменения температуры горящей поверхности и начальной температуры. Видимо, зависимость  $T_s = T_s(T_0)$  может быть истолкована лишь исходя из представления о существенной роли собственного тепловыделения в тепловом балансе к-фазы. Значительным толчком к исследованиям последних лет по теории устойчивости горения порохов [47—49] послужило расхождение теоретических и экспериментальных значений критерия устойчивости  $\varepsilon = (T_s - T_0) \frac{\partial \ln u_c}{\partial T_0}$ . Согласно теории Я. Б. Зельдовича, устойчивое горение возможно лишь при  $\varepsilon \leq 1$ , а согласно данным работ [29, 31] экспериментальные значения  $\varepsilon$  для пороха Н значительно (в несколько раз) превышают единицу. Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями было уменьшено в работах [47, 48] путем учета тепловыделения в конденсированной фазе. В более ранних работах, содержащих последовательную модель стационарного режима горения, теоретические значения параметра  $\varepsilon$  (при разумных предположениях о величине энергии активации химической реакции в конденсированной фазе)

слишком сильно отличались от экспериментальных, чтобы можно было считать согласие теории и эксперимента удовлетворительным. В противоположность этому данный в работе [49] критерий устойчивости горения порохов хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Эта последняя работа имеет феноменологический характер; в ее основе лежит предположение о непостоянстве температуры горящей поверхности, причем зависимость  $T_s(T_0)$  считается известной из эксперимента. Однако в рамках этой работы нет возможности установить физический механизм зависимости температуры горящей поверхности от начальной температуры.

Данные о структуре горящей поверхности (и о механизме горения в целом) смесевых конденсированных систем гораздо более скучны, чем для гомогенных систем. Результаты работ [22, 44] свидетельствуют о том, что теплофизическая схема зоны горения баллиститных порохов в общих чертах остается справедливой и для смесевых систем. Вместе с тем существует целый ряд довольно глубоких отличий. В литературе неоднократно обсуждались такие особенности горения смесевых систем, как процессы смешения окислителя и горючего, возможность осуществления диффузационного и кинетического режимов в зоне химической реакции, существование режима контактного горения, зависимости скорости горения от дисперсности компонентов и соотношения окислитель — горючее [15]. Вместе с тем ряд других существенных особенностей механизма горения оставался до последнего времени недостаточно исследованным. Сюда относится в первую очередь нестационарность процессов тепло- и массопередачи в зоне горения. Гетерогенная структура конденсированной фазы смесевых систем обуславливает существенно неодномерную структуру теплового (прогретого) слоя и горящей поверхности. Фронт реакции в газовой фазе также существенно неодномерный. По-видимому, имеет место некоторая аналогия между структурой зоны горения конденсированных смесей и структурой зоны турбулентного горения газов. Физической основой этой аналогии служит статистический характер флуктуаций пламени в обоих случаях, хотя в случае горения конденсированных смесей флуктуации обусловлены случайнym распределением компонентов смеси в конденсированной фазе.

До некоторой степени нестационарность зоны горения смесей была учтена в модели «гранулярно-диффузационного» пламени Саммерфилда [45]. Нестационарность прогретого слоя рассматривалась в модели «перманентной нестационарности» в работе [38]. Рассмотренная в работе [35] модель «зоны влияния» (зоны, прилегающей непосредственно к горящей поверхности) по существу лишь подчеркивает роль структуры горящей поверхности в механизме горения конденсированных смесей. Данные измерений температурного профиля зоны горения смесевых систем [44] подтверждают необходимость учета тепловыделения в к-фазе и «растянутости» зоны интенсивного тепловыделения над горящей поверхностью. Необходимо при этом отметить, что «темная» зона в этом случае практически отсутствует.

Вернемся вновь к рассмотрению общей схемы тепловой структуры зоны горения. Пародымогазовая зона на «горячей» границе смыкается с зоной светящегося пламени (flame zone). Интенсивность объемного тепловыделения в этой зоне относительно невелика (на порядок ниже, чем в дымогазовой). Зона светящегося пламени расположена за дымогазовой и не может оказывать определяющего влияния на скорость горения. В связи с этим интересно упомянуть, что даже в случае типичного летучего вещества — нитрогликоля — оказалось [33], что «эффект

тивная температура» (по А. Ф. Беляеву) гораздо ниже температуры пламени. Впрочем, сам способ определения  $T_{\text{эфф}}$  по температурной зависимости скорости представляется недостаточно обоснованным. Отсутствие определяющего влияния зоны светящегося пламени на скорость горения гомогенных систем ярко иллюстрируется следующим фактом. При повышении внешнего давления скорость горения пороха Н, горящего при 1 атм в холоднопламенном режиме, возрастает плавно, т. е. появление светящегося пламени (например, при давлении 18—20 атм) не вызывает какого-либо скачкообразного повышения скорости горения. Тот же вывод о незначительном влиянии светящегося пламени на скорость горения следует из опытов по «торможению» этой зоны с помощью помещенной в нее металлической пластины [12].

Характерной особенностью зоны светящегося пламени, а возможно также и значительной части зоны «холодного» пламени, прилегающей к светящемуся пламени, является режим самовоспламенения (индукции). Опыты П. Ф. Похила [12] по поджиганию порохов лучистой энергией показали, что продукты газификации нитроглицериновых порохов самовоспламеняются по истечении некоторого времени после того, как они покинули горящую поверхность и отошли от нее на значительное расстояние. Дозированный импульс лучистой энергии небольшой длительности подавался на торцевую поверхность цилиндрического образца пороха. В образовавшемся потоке продуктов газификации значительно позднее момента выключения источника лучистой энергии вдали от поверхности пороха происходило самовоспламенение смеси и возникший фронт пламени двигался против потока продуктов газификации в направлении к поверхности пороха, после чего устанавливался нормальный стационарный режим горения, соответствующий заданным внешним условиям. Более поздние теоретические работы [18—20] показали, что индукционный режим горения газовых смесей является весьма распространенным, в частности, имеет место в потоке продуктов газификации над горящей поверхностью пороха.

Ширина зоны светящегося пламени для пороха Н при давлениях в несколько десятков атмосфер мала по сравнению с шириной пароды-мазовой зоны. Расстояние от горящей поверхности до зоны светящегося пламени зависит от давления и начальной температуры. Зависимость от давления выражается эмпирической формулой  $l \sim p^n$ , где для пороха Н  $n \approx 2$ . В модели Зельдовича — Беляева [5] показатель  $n$  должен равняться барическому коэффициенту скорости горения ( $v$ ), т. е. не должен превышать единицы.

Заканчивая краткую характеристику стадий горения, полезно остановиться на общей картине последовательного развития стадий по мере повышения давления. В вакууме при давлениях  $10^{-2}$  —  $10^{-1}$  мм рт. ст. имеет место беспламенное горение, протекающее за счет тепловыделения в конденсированной фазе. Существенно при этом отметить, что стационарный режим такого типа возможен лишь при условии предварительного прогрева образца до достаточно высоких начальных температур, достигающих для нитроглицериновых порохов значений 90—110° С. По мере повышения давления появляются следующие стадии: сначала «холодное» пламя, а затем и «горячее», светящееся. При этом полное тепловыделение, соответствующее расчетной, термодинамической калорийности, достигается лишь при давлениях в несколько десятков атмосфер (для пороха Н около 40 атм). Заметим, кстати, что последнее обстоятельство заставляет с осторожностью относиться к сравнению теоретических и экспериментальных данных при давлениях ниже давления, соответствующего полному тепловыделению. Таким об-

разом, исследование структуры зоны горения при повышении давления дает возможность исследовать отдельные стадии горения и их влияние на величину скорости горения. При этом возникает «естественное» предположение о том, что с ростом давления и приближением зоны светящегося пламени к горящей поверхности вклад газовой фазы в тепловой баланс конденсированной фазы должен возрастать и ведущая роль должна перейти к газовым стадиям. Опыт, однако, [53, 54] показал, что вместе с увеличением градиента температуры на горящей поверхности при повышении давления увеличивается также температура горящей поверхности и количество тепла, выделяющегося в конденсированной фазе, так что в итоге роль газовой фазы в балансе тепла конденсированной фазы не возрастает. Что касается самого факта зависимости скорости горения от давления, то, как показано в работе [23], эта зависимость не является доказательством ведущей роли газофазных реакций. Если предположить, например, что момент газификации определяется насыщением раствора газообразных продуктов разложения конденсированной фазы, то давление будет оказывать влияние непосредственно на процессы в к-фазе.

Конкретный механизм химических реакций, протекающих в зоне горения баллиститных порохов, подробно обсуждался в обзоре [42]. При этом особо подчеркивается, что разделение на стадии в значительной степени условно, так как ряд химических превращений протекает одновременно в соседних стадиях.

Предложенный в работах [39, 40] для объяснения различного рода аномалий зависимости скорости горения от давления (таких как «плато», падающие участки) механизм взаимодействия стадий, к сожалению, не применялся к расчету конкретных эффектов. Это направление теории представляется весьма перспективным. Некоторые заключения о ведущей стадии могут быть сделаны на основе рассмотрения зависимости скорости горения от начальной температуры пороха. Из работ [29, 30] известно, что в полулогарифмических координатах ( $\ln u_0, T_0$ ) экспериментальные точки хорошо ложатся либо на прямую линию, либо на ломаную, состоящую из двух прямолинейных отрезков. Первоначальная попытка связать этот излом с переходом ведущей стадии из газовой фазы в конденсированную оказалась неудачной [28], но сам факт линейной зависимости, по-видимому, указывает на то, что на каждом из прямолинейных участков существует некоторая химическая реакция, определяющая скорость горения, с константой скорости реакции аррениусовского вида. (Тот факт, что вместо  $(1/T_0)$  взято  $T_0$ , не противоречит этому утверждению, так как интервал изменения  $T_0$  относительно мал.)

Вопрос об определении кинетических характеристик и температурного интервала в зоне горения, где могла бы протекать указанная реакция, в настоящее время остается открытым. Использование для этой цели в ряде работ [33, 34] зависимости вида  $\beta = \frac{E_{\text{эфф}}}{2R T_{\text{эфф}}^2}$  несомненно с точки зрения теории по некоторым причинам. Основные из них: а) неаддитивность изменения  $T_{\text{эфф}}$  и  $T_0$ , б) указанная формула несправедлива для протяженной зоны реакции с ненулевым температурным градиентом на ее «горячей» границе, в) недостаточность экспериментальных данных по  $\beta(T_0)$  для одновременного нахождения  $E_{\text{эфф}}$ ,

$$T_{\text{эфф}} \text{ и } \frac{d T_{\text{эфф}}}{d T_0}.$$

Таким образом, ни исследование структуры зоны горения и зависимости отдельных стадий от давления и температуры, ни зависимость

скорости горения от давления и температуры не позволяют сделать достоверный вывод о ведущей роли той или иной стадии. В случае горения смесевых систем имеется целый ряд присущих им особенностей механизма горения, еще более осложняющих вопрос о ведущей стадии. По-видимому, нет также экспериментальных методов, которые позволяли бы осуществить контролируемое по величине воздействие на отдельную выбранную стадию зоны горения. Не являются в этом отношении исключением такие факторы, как добавки катализаторов, световое облучение и т. п.

Из изложенного выше сделаем следующие выводы.

1. Процесс горения конденсированных систем — многостадийный. Обоснованного экспериментального или теоретического способа выделения «ведущей» стадии (или химической реакции) нет.

2. Для нелетучих конденсированных систем существенную роль в тепловом балансе конденсированной фазы играют происходящие в ней экзотермические химические реакции.

3. В зоне горения имеются три максимума объемной скорости тепловыделения. Наибольший из них ( $\sim 10^4$  кал/см<sup>3</sup>·сек) находится в дымогазовой «темной» зоне вблизи горящей поверхности. Константа скорости реакции имеет существенно неаррениусовский вид.

4. Диспергирование вещества — необходимая стадия процесса горения.

5. Химические реакции в зоне светящегося пламени, а частично и в дымогазовой зоне, могут протекать в индукционном режиме, не оказывая заметного влияния на величину скорости горения.

6. Зависимость скорости горения от давления в ряде случаев может быть сложной («плато»,  $\frac{\partial u}{\partial p} \leq 0$ ) и не является однозначным аргументом в пользу «ведущей» роли газовой фазы.

7. Зависимость скорости горения от начальной температуры в полулогарифмических координатах — линейная или кусочно-линейная.

8. Процесс горения смесевых систем имеет ряд характерных особенностей: а) зависимость скорости горения от дисперсности компонентов и соотношения окислитель — горючее, б) внутренняя нестационарность и неодномерность зоны горения, в) существование режима контактного горения.

9. Не существует полной теории, описывающей всю совокупность экспериментальных данных.

Ввиду ограниченности объема в прилагаемую библиографию наряду с основополагающими работами включены лишь работы, представляющие характерные направления исследований.

Поступила в редакцию  
22/VI 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 24, 434.
2. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, 10, 1116.
3. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
4. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 9.
5. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12, 498.
6. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1964, 3, 126.
7. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.

8. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. М., «Наука», 1965.
9. А. Ф. Беляев. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1946.
10. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
11. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
12. П. Ф. Похил. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1954.
13. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953.
14. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданов, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 3. М., Изд-во АН СССР, 1955.
15. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
16. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
17. W. E. Johnson, W. Nachbag. Arch. Ration. Mech and Analysis, 1963, **12**, 58.
18. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 8, 1509.
19. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 3, 560.
20. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4, 27.
21. О. И. Лейпунский. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1945.
22. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова. ЖФХ, 1965, **39**, 294.
23. А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1963, **150**, 1304.
24. В. Н. Вилюнов. Докл. АН СССР, 1961, **136**, 1, 136.
25. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, **129**, 153.
26. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3, 43.
27. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, **141**, 1131.
28. В. В. Александров, Э. В. Конев и др. ФГВ, 1966, 1, 68.
29. А. И. Коротков, О. И. Лейпунский. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, 212.
30. П. Ф. Похил, О. И. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, **145**, 860.
31. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский и др. Докл. АН СССР, 1966, 169, 3, 619.
32. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 10.
33. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1940, 14, 1009.
34. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашена. ПМТФ, 1963, 6, 114.
35. Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов, С. А. Цыганов. Докл. АН СССР, 1966, **168**, 1121.
36. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1967, 174, 5, 1129.
37. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. ПМТФ, 1967, 6.
38. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1967, **174**, 5.
39. А. Д. Марголин. ЖФХ, 1964, 38, 6, 1599.
40. Адамс, Вайсмен. Сб. «Жидкие и твердые ракетные топлива». ИЛ, 1959, стр. 421.
41. Гекклер. Сб. «Жидкие и твердые ракетные топлива», ИЛ, 1959, стр. 331.
42. Клейтон, Хаггет. Сб. «Процессы горения». М., Физматиз, 1961, стр. 430.
43. К. К. Андреев. Сб. «Теория взрывчатых веществ». Оборонгиз, 1963.
44. А. І. Javadee, I. Wepograd, M. Sumpfield. AIAA J., 1965, 3, 9, 1580.
45. М. Саммерфилд, Г. С. Самерленд и др. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». ИЛ, 1963.
46. В. Нахбар. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». ИЛ, 1963.
47. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. ПМТФ, 1965, II.
48. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 1.
49. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4.
50. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1960, **131**, 6, 1400.
51. О. И. Лейпунский, В. И. Колесников-Свиридов, А. Н. Маршаков. Докл. АН СССР, 1964, **154**, 4, 907.
52. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, **157**, 412.
53. Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1959, **127**, 131.
54. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1962.
55. П. Ф. Похил, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 5. М., Изд-во АН СССР, 1956.
56. З. И. Аристова, О. И. Лейпунский. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953; ЖФХ, 1946, **20**, 1391.
57. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, **11**, 159.
58. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1964, 6, 77.
59. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4, 33.