

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА

А. В. Николаев, А. Н. Михеев, Ф. Я. Гимельшейн

(Новосибирск)

Тепловое самовоспламенение взрывчатых веществ исследовано в [1—3]. Основное внимание уделялось выявлению причин, приводящих к возникновению вспышки, и изучению процессов, непосредственно ей предшествующих. Характер самовоспламенения в силу недостаточных инструментальных возможностей определялся в ограниченном объеме. Работа [4] была специально посвящена исследованию характера вспышки ряда веществ. Автором предложен метод оценки интенсивности вспышки по высоте подскока шарика, закрывающего отверстие пробирки с исследуемым веществом, помещенной в термостат. Этот метод позволил получить данные по интенсивности вспышки различных соединений. Для оценки таких параметров вспышки, как длительность, максимально достигаемая температура, скорость горения при температуре вспышки и других, требуется привлечение различных экспериментальных методов.

Термографическое исследование нитроглицеринового пороха проводилось в [5]. Оно подтвердило факт экзотермического взаимодействия стабилизирующих добавок с продуктами разложения нитроклетчатки [6]. Эта предшествующая вспышке реакция начинается при температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ и заканчивается до начала воспламенения пороха. Вспышка зафиксирована на приводимой в [5] термограмме лишь в виде резкого вертикального выброса кривой ДТА.

В данной работе приводятся результаты исследования процесса самовоспламенения пороха Н, полученные на автоматизированной установке термического анализа [7]. Использование ЭВМ в ходе эксперимента и микротермопарных датчиков позволило получить полную температурную кривую воспламенения пороха, установить вид возникающего при этом температурного поля и выявить физические особенности развития процессов, приводящих к вспышке нагретой пороховой массы.

Автоматизированная установка термического анализа, на которой проводились эксперименты, включает в себя печь программируемого нагрева, ЭВМ типа «Электроника-100» и аппаратуру связи между ними. Специальное программное обеспечение создает возможность ввода в ЭВМ данных эксперимента в ходе его проведения и последующую их обработку.

Методика ДТА-эксперимента применялась в ее традиционном виде [8]. Порошок исследуемого баллиститного пороха со средней плотностью $0,425 \text{ г/см}^3$ помещался в стеклянную или кварцевую пробирку высотой 22 и внутренним диаметром 5 мм. Эталонным веществом служила окись алюминия. В качестве датчиков использовались дифференциальные платина-платинородиевые термопары с диаметром электродов 50 мкм. Навеска и скорость нагрева изменялись от 50 до 125 мг и от 10 до 40°C/мин соответственно. Опыты проводились в открытом сосуде.

В ходе опыта непрерывно регистрировалась разность температур образца и эталона (ΔT) и температура последнего, что позволило определить температуру печи в момент вспышки (T_0) и получить температурную кривую процесса воспламенения и горения образца.

Типичная температурная кривая процесса самовоспламенения пороха Н приведена на рис. 1, а. Можно выделить четыре характерных

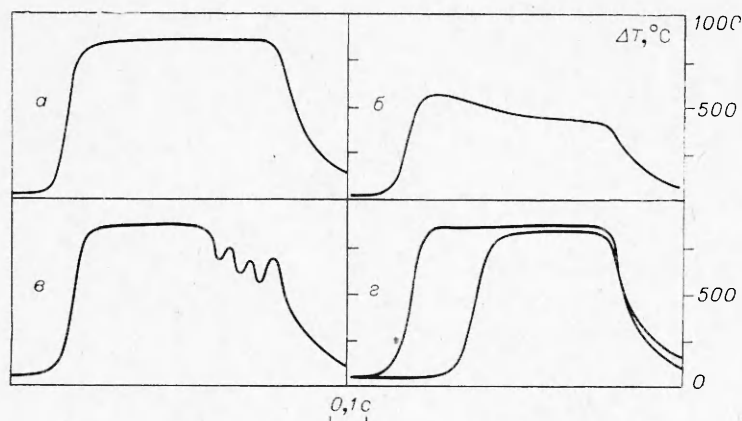


Рис. 1. Температурные кривые вспышки пороха Н; скорость нагрева печи 20 град/мин.
m, мг: а) 100, б) 50, в) 125. г) 100.

участка этой кривой: начальный саморазогрев, крутой подъем, стационарный участок и спад процесса. На отдельных частях температурной кривой введены характеризующие их параметры. Медленное термическое разложение (выгорание) вещества, предшествующее вспышке, оценивалось температурой саморазогрева ΔT . Крутой подъем характеризовался длительностью фронта t_{ϕ} и максимальной скоростью изменения температуры T'_{\max} . Пологий участок кривой, соответствующий устойчивому горению образца, оценивался длительностью $t_{\text{ст}}$ и максимальной температурой процесса $T_{\max} = \Delta T_{\max} + T_0$. Спад температурной кривой характеризует процесс догорания пороховой массы и охлаждение датчика.

В экспериментальных исследованиях выяснялись зависимости перечисленных выше параметров от скорости нагрева печи и величины навески, а также характера их изменения по высоте исследуемого сечения. Все данные, приведенные ниже, представляют собой значения, усредненные из 5—7 опытов.

Для выяснения особенностей протекания процесса самовоспламенения в пространстве изменялась координата установки измерительной термопары, а также устанавливались две термопары в разных сечениях. Навеска, составляющая 100 мг, и скорость нагрева, равная 20 град/мин, при этом не менялись. При нагревании баллиститный порох вспенивается и увеличивается в объеме, поэтому предварительно проведено несколько опытов для определения высоты вспененной массы вещества. С этой целью над поверхностью образца устанавливался легкий (из тонкой фольги) электрический контакт, который при вспенивании образца замыкался. Перемещение контакта по высоте пробирки позволило установить границу вспененной массы. Опыты показали, что с момента образования пены до вспышки проходит 5÷6 с, а исходный порошок пороха увеличивается в объеме в 1,7 раза, достигая уровня 21 мм при исходной высоте 12 мм.

Температура печи в момент вспышки T_0 при навеске 100 мг и скорости нагрева 20 град/мин составляла во всех опытах $166 \pm 3^\circ\text{C}$, $T_{\max} = 990 \pm 10^\circ\text{C}$ и практически не менялась с изменением высоты исследуемого сечения. Остальные характеристики процесса сведены в табл. 1, где показано, что в сечении $x=24$ мм три параметра имеют экстремальное значение: ΔT и T'_{\max} — максимальны, а t_{ϕ} — минимальна. Это является следствием возникновения вспышки в области данного сечения. Затем фронт горения сверху вниз распространяется по всей массе образца.

Таблица 1

Изменения параметров температурной кривой вспышки по высоте исследуемого сечения

x , мм	ΔT , °C	$t_{\text{ф}}$, мс	$\dot{\tau}'_{\text{max}}$, град/(м·с)	$t_{\text{ст}}$, мс	u , с/м
6	16±3	120±10	14,6±1,6	435±55	1,4
9	24±2	125±15	14,6±1,6	535±35	1,7
12	16±3	130±10	12,2±1,8	575±45	2,1
15	25±2	135±15	12,8±2,2	580±40	2,6
18	32±3	110±10	17,0±1,8	710±70	2,6
21	46±3	95±5	17,6±1,8	810±75	2,6
24	54±2	85±10	19,6±1,2	755±55	3,2
27	48±2	120±10	16,4±1,6	785±65	3,4

Длительность стационарного участка процесса позволяет оценить линейную скорость горения образца на участке от измеряемого сечения до конца зоны горения. Соответствующая кривая $u = x/t_{\text{ст}}$, построенная по данным табл. 1, приведена на рис. 2. Если полагать, что массовая скорость горения пороха постоянна, то наблюдаемое изменение линейной скорости по высоте может быть обусловлено различной плотностью образца в результате его вспенивания. Перелом этой кривой в области сечения $x=21$ мм свидетельствует о выходе в газовую фазу, что согласуется с приведенными выше данными о высоте вспененной массы вещества перед вспышкой.

Специально проведенные опыты с регистрацией потери массы позволили установить, что к моменту вспышки выгорает $\sim 20\%$ исходного вещества. Зная объем вспененной массы и среднюю скорость горения, можно оценить величину массовой скорости горения при температуре вспышки, которая оказалась равной $0,5 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Вид кривой начального разогрева $\Delta T(x)$ (рис. 3) может быть объяснен наличием двух зон тепловыделения: над поверхностью пены и в ее глубине. Процесс термического разложения в объеме исходного вещества приводит к вспениванию за счет газификации летучих компонентов пороха [9, 10] и образования газообразных продуктов разложения, а вспышка возникает вследствие реакций в пародымогазовой фазе над поверхностью пены. Это подтвердили также опыты с двумя термодарами, спай которых находились в разных сечениях: сигнал термо-

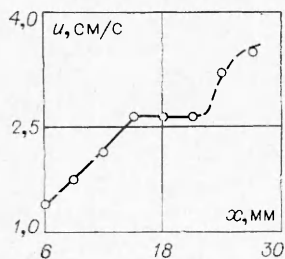


Рис. 2. Изменение линейной скорости горения по высоте исследуемого сечения.

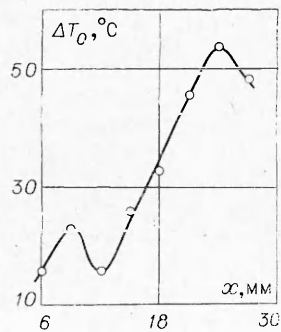


Рис. 3. Изменение начального разогрева вспененной массы вещества по высоте исследуемого сечения.

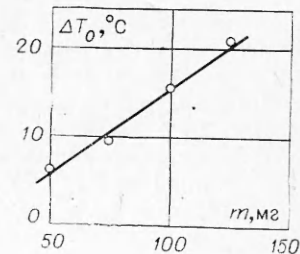


Рис. 4. Зависимость начального разогрева от величины навески.

Таблица 2

Влияние величины навески и скорости нагрева на характеристики температурных кривых

Навеска, мг	Скорость нагрева, град/мин	Высота слоя пороха, мм	Температура вспышки, °С	Максимальная температура, °С	Начальный саморазогрев, °С	Длительность фронта, мс	Максимальный градиент температуры, °С/(м·с)	Длительность стационарного участка, мс	Линейная скорость горения, см/с
50	20	6	165±1	680±15	6±1	140±15	7,6±1,2	310±60	1,9
75	20	9	167±1	910±25	10±2	120±15	11,8±1,6	430±70	2,1
100	20	12	164±2	990±10	16±3	130±10	12,2±1,8	575±45	2,1
125	20	15	163±1	985±15	21±2	120±10	12,4±1,4	435±60	3,4
100	10	12	156±1	950±15	8±2	125±15	11,6±1,4	580±55	2,1
100	40	12	167±1	980±15	16±3	105±10	13,8±1,2	300±50	4,0

пары, расположенной в сечении $x=23$ мм, на 340 мс опережает сигнал второй термодатчика, находящейся на высоте 13 мм (рис. 1, *г*). Величина линейной скорости горения, полученная из опытов с двумя датчиками, совпадает со значениями, вычисленными по длительности пологого участка.

В табл. 2 приведены результаты экспериментов, полученные при различных навесках и скоростях нагрева. Термодатчик во всех опытах устанавливался на поверхности порошка. Как видно из данных таблицы, при одной и той же скорости нагрева с увеличением навески пропорционально возрастает температура саморазогрева. Ввиду неизменности во всех опытах начальной плотности пороха это означает, что саморазогрев прямо пропорционален высоте образца в пробирке. Начальный саморазогрев определяется тепловыделением в объеме образца и теплоотводом, который кроме кондуктивного механизма, связанного с отводом тепла через стенку пробирки, включает конвективный теплоотвод продуктами газификации пороха. Интенсивность последнего определяется температурным градиентом газовой среды на границе вспененного вещества. С увеличением навески растет парциальное давление активных продуктов газификации, вступающих над поверхностью пены в экзотермическую реакцию. Это приводит к возрастанию температуры над поверхностью вещества, а следовательно, к снижению интенсивности конвективного теплоотвода и росту начального саморазогрева (рис. 4).

С увеличением навески возрастает также максимальная температура горения, достигая при $m=100$ мг 980—1000°С. Дальнейшее увеличение навески не приводит к возрастанию T_{\max} . Это значение соответствует температуре горения пороха при атмосферном давлении.

При изменении навески меняется характер температурных кривых воспламенения (см. рис. 1, *б*). Уменьшение максимальной температуры при движении фронта горения вдоль оси кюветы в опытах с малыми навесками указывает на значительную газификацию и уход массы исходного вещества к моменту вспышки. Уход продуктов газификации путем фильтрации через слой пороха облегчается с уменьшением высоты вещества в пробирке и поэтому максимально проявляется при навесках с $m=50$ мг. В опытах с навесками в 75 мг этот процесс выражен менее отчетливо, а в случае $m=100$ мг практически не заметен.

При переходе к навескам в 125 мг наблюдается значительное увеличение линейной скорости горения и сильное диспергирование в конце процесса, приводящее к нерегулярности температурной кривой (см. рис. 1, *в*). Аналогичные явления наблюдались и в опытах с $m=100$ мг при скорости нагрева 40 град/мин.

При больших навесках и скоростях нагрева значительная часть газообразных продуктов не успевает до вспышки покинуть пределы зоны реакции, что приводит к некоторому повышению давления в массе образца и диспергированию в процессе горения. При меньших скоростях нагрева процесс газификации и фильтрации происходит постепенно, в результате чего к моменту вспышки значительная часть вещества выгорает. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению T_{\max} и падению температуры при движении фронта реакции вдоль оси пробирки. Значительный отвод продуктов разложения в газовую фазу способствует достижению критического значения скорости реакции в пародымовой фазе при меньших температурах, что приводит к уменьшению температуры вспышки.

Авторы благодарны И. И. Яковлеву за советы и обсуждение работы.

Поступила в редакцию 15/XII 1976,
после доработки — 26/V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1946, XX, 7, 613.
2. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1946, 54, 39.
3. А. И. Гольбиндер.— В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Оборонгиз», 1963.
4. Б. Н. Кондриков.— В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Оборонгиз», 1963.
5. А. А. Ковальский, Э. В. Конев, Б. В. Красильников. ФГВ, 1967, 3, 4.
6. К. Хуггет.— В сб.: Жидкие и твердые ракетные топлива. М., ИЛ, 1959.
7. А. В. Николаев, Ф. Я. Гимельштейн, В. М. Зислин. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1974, 9, 4.
8. Г. О. Пилюян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
9. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 6, 4.
10. В. В. Александров и др. ФГВ, 1973, 9, 1.

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ДИФФУЗИОННОМ ГОРЕНИИ

Ю. Я. Бурико, В. Р. Кузнецов

(Москва)

Исследованию возникновения NO_x посвящена обширная литература. В этих работах основное внимание уделено кинетике окисления азота. Однако смешение и теплоотвод могут оказывать заметное, а иногда и решающее воздействие на образование NO_x , о чем, в частности, свидетельствуют экспериментальные данные [1, 2], полученные при исследовании осесимметричного затопленного турбулентного диффузионного факела водорода. Опыты [1] проведены при $\text{Fr} = u_0^2/gd = \text{const}$ (u_0 — скорость истечения из сопла, d — диаметр сопла, $g = 9,80 \text{ м/с}^2$). Опыты [2] приведены при $\text{Re} = u_0 d/\nu = \text{const}$ (ν — коэффициент кинематической вязкости). Результаты опытов приведены на рис. 1 в виде зависимости $\lg S$ от $\tau = d/u_0$ ($S = c_{\max}/\tau$, c — концентрация NO_x , c_{\max} — максимальная концентрация NO_x на оси факела). Видно, что по мере увеличения характерного времени пребывания в факеле τ концентрация окислов азота и величина S убывают.

Эти результаты не тривиальны и, как будет видно ниже, их нельзя объяснить в рамках предположений, традиционных для теории