

(1)–(4) (сплошные кривые), а также распределения температуры при подстановке в (1) теплового источника вида (5). Прежде всего отметим, что для обоих видов теплового источника описанная в [15] промежуточная волна отсутствует. К сожалению, в [15] не дан физический смысл указанной волны. В проведенных ранее численных исследованиях [1, 2, 5, 9, 10, 13] подобные волны также не обнаружены. Кроме того, как видно из рис. 4, качественное развитие процесса различно: для первого вида теплового источника произойдет воспламенение, для второго — остывание очага. Это обстоятельство объясняется отмеченным выше выводом работы [2] о возникновении ошибок при неправильном описании функции тепловыделения, что всегда должно учитываться при разработке новых теорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т. // Докл. АН СССР.— 1963.— 148, № 2.— С. 380.
2. Merganov A. G. // Combust. Flame.— 1966.— 10, N 4.— P. 341.
3. Thomas P. H. // Ibid.— 1973.— 21, N 1.— P. 99.
4. Zaturka M. B. // Ibid.— 1975.— 25.— P. 25.
5. Ананьев А. В., Земских В. И., Лейпунский О. И. О тепловом самовоспламенении системы горячих очагов // ФГВ.— 1983.— 19, № 4.— С. 49.
6. Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. О возбуждении химической реакции в «горячей точке» // Там же.— 1980.— 16, № 4.— С. 75.
7. Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. // Хим. физика.— 1982.— № 3.— С. 419.
8. Вилюнов В. Н., Буркина Р. С. // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Материалы VI Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1980.— С. 18.
9. Князева А. Г., Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. Особенности очагового теплового воспламенения при различных начальных распределениях температуры // ФГВ.— 1988.— 24, № 3.— С. 45.
10. Земских В. И., Лейпунский О. И. Повторное воспламенение конденсированных реагирующих веществ // Там же.— 1987.— 23, № 2.— С. 3.
11. Vilyunov V. N., Zarko V. E. Ignition of solids.— Amsterdam; Oxford; N. Y.; Tokyo: Elsevier, 1989.— 442 p.
12. Князева А. Г., Буркина Р. С. // Макроскопическая кинетика и химическая газодинамика. 1989.— С. 94.
13. Буркина Р. С., Князева А. Г. К задаче об очаговом тепловом воспламенении в веществе, способном к автокаталитическому превращению.— Деп. в ВИНТИ 23.09.86, № 6809.
14. Сеплярский Б. С., Афанасьев С. Ю. // Хим. физика.— 1989.— 8, № 5.— С. 646.
15. Сеплярский Б. С., Афанасьев С. Ю. Анализ нестационарной картины воспламенения очага разогрева // ФГВ.— 1989.— 25, № 6.— С. 9.
16. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.
17. Zinn J. // J. Chem. Phys.— 1962.— 36, N 7.— P. 1949.
18. Boddington T. // 9th. Symp. on Comb. Acad. Press.— N. Y.: Lond., 1963.— P. 287.
19. Friedman M. M. // Trans. Faraday Soc.— 1963.— 59, N 6.— P. 1865.
20. Thomas P. H. // Combust. Flame.— 1965.— 9, N 4.— P. 369.

г. Томск

Поступила в редакцию 27/VII 1990,
после доработки — 6/III 1991

УДК 536.413 : 662.611

*Л. Я. Кашпоров, Ю. Е. Шелудяк, В. М. Мальцев,
В. Н. Маршаков, В. В. Ухов, А. Г. Распопин*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ НА ОЦЕНКИ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ НИТРОГЛИЦЕРИНОВЫХ ПОРОХОВ

Проведены экспериментальные исследования линейного коэффициента теплового расширения нитроглицериновых порохов П, НБ, НМФ-2 в области температур 103–373 К и получены уравнения для температурной зависимости объемного КТР и плотности исследованных порохов. Сильная зависимость плотности нитроглице-

риновых порохов от температуры приводит к увеличению оценок значений тепловых параметров волны горения — критической энтальпии и теплового потока на условной границе зоны химических реакций и прогретого слоя — по сравнению с оценками, полученными в предположении постоянства плотности.

При исследовании влияния начального теплового состояния на скорость горения u нитроглицериновых порохов и других горючих систем [1] установлено, что массовая скорость горения $u\rho$ определяется уравнением

$$u\rho = \frac{q}{h^* - h(T_n)}, \quad (1)$$

в котором тепловые параметры волны горения — критическая энтальпия h^* (максимальное количество тепла, которое можно ввести в порох при условиях нагрева, соответствующих режиму горения) и тепловой поток q на условной границе зоны химических реакций и прогретого слоя — не зависят от начальной температуры T_n и являются физическими константами, определяющими установившийся режим горения.

Учитывая постоянство q , можно записать уравнение (1) в более удобном для анализа экспериментальных данных виде

$$\frac{(u\rho)_{20}^*}{u\rho} - 1 = \frac{h(T_n)}{h^*}. \quad (2)$$

Зависимость обратной массовой скорости горения $(u\rho)^{-1}$ от энтальпии $h(T_n)$ представляет собой прямую линию, отсекающую на оси абсцисс при $(u\rho)^{-1} = 0$ значение критической энтальпии h^* , а на оси ординат при $h(T_n) = 0$ прямая отсекает экстраполированное значение обратной массовой скорости горения $[(u\rho)_{20}^*]^{-1}$. За начало отсчета энтальпии пороха приняли начальную температуру $T_n = 293,15 \text{ K} = 20^\circ \text{C}$. Тепловой поток, в соответствии с уравнениями (1) и (2), определяется соотношением

$$q = (u\rho)_{20}^* h^*. \quad (3)$$

В работе [1] при анализе экспериментальных зависимостей $(u\rho)^{-1} = f[h(T_n)]$ не учитывали изменение плотности при изменении начальной температуры из-за отсутствия необходимых для расчета $\rho(T)$ данных о коэффициенте теплового расширения (КТР) пороха Н. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований КТР нитроглицериновых порохов Н, НБ, НМФ-2 и получены уточненные оценки значений тепловых параметров волны горения h^* и q с учетом температурной зависимости пороха Н. Кроме того, в работе рассмотрено также влияние учета зависимостей плотности и энтальпии пороха от давления на оценки значений h^* и q .

Исследования температурной зависимости КТР порохов проведены на изготовленном НПО «Дальстандарт» кварцевом dilatометре, выполненном по двухштоковой оптико-механической схеме. Схема dilatометрического устройства показана на рис. 1. Испытуемый образец 9 размещается на плоском дне медного блока 10. На поверхности блока намотан нагреватель, а в стенке блока установлен термометр сопротивления 8. Медный блок подвешен к плите dilatометра 4 на тонкостенной трубке 6 из нержавеющей стали. Один кварцевый шток 7 упирается в испытуемый образец, а другой — в дно блока рядом с образцом. На свободные концы штоков надеты магнитные ярма 2, между которыми зажат калибровочный ролик 3 с консольно укрепленным на нем зеркальцем. Вызванное изменением температуры изменение длины образца Δl через си-

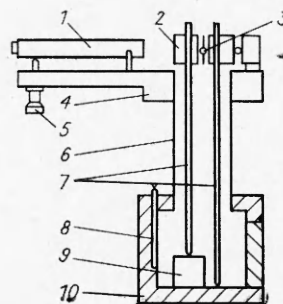


Рис. 1. Схема dilatометрического устройства.

Таблица 1

Относительное изменение (в %) размеров и массы m кубического образца пороха Н после каждого последовательного цикла измерений КТР

T_{\max} , К	δl_1	δl_2	δl_3	δV	δm	$\delta \rho$
354	-0,596	-0,245	0,299	-0,543	-1,048	-0,508
350	-0,845	-0,294	0,299	-0,842	-1,266	-0,427
360	-0,696	-0,196	0,000	-0,892	-1,665	-0,779

стему штоков преобразуется в пропорциональное Δl изменение угла поворота ролика с зеркальцем, регистрируемое отсчетным устройством 5 автоколлиматора 1. Линейный КТР определяется из уравнения

$$\alpha = \frac{A(N_2 - N_1)}{l(T_2 - T_1)} + \alpha_{\text{кв}}, \quad (4)$$

где $A = 5,6 \cdot 10^{-6}$ мм — постоянная дилатометрического устройства; N_2 и N_1 — показания дилатометрического устройства при температурах T_2 и T_1 ; l — длина образца при T_1 ; $\alpha_{\text{кв}}$ — линейный КТР плавленного кварца. Результаты измерений КТР относили к средней температуре опыта $T_{\text{ср}} = (T_1 + T_2)/2$.

Измерения КТР порохов проведены в области температур 103—373 К с шагом от 3 до 50 К при нагреве и при охлаждении образцов. Для исследований КТР изготовили образцы из цилиндрических шашек порохов, а КТР измеряли в направлении диаметра α_{\perp} и образующей α_{\parallel} исходной шашки. Диаметр исходных шашек пороха для порохов НБ, Н и НМФ-2 составлял 4,56; 4,85 и 9,7 мм соответственно. Кроме того, проведены измерения КТР на кубическом образце пороха Н с длиной ребра 10 мм, изготовленном из шашки большого диаметра. Для уменьшения воздействия кварцевого штока на образец (суммарная масса штока с магнитом 23 г) под шток подкладывали пластинку из кварцевого стекла толщиной 5 мм. После первой серии определения КТР порохов с целью проверки установки измерены КТР образца из меди высокой чистоты. Максимальные отклонения полученных значений КТР меди от справочных данных [2] не превышали 10 %.

При высоких температурах наблюдалась усадка образцов, вызванная, с одной стороны, размягчением пороха, а с другой — убылью массы пороха. Это приводило к сильному занижению результатов, полученных при нагреве. Поэтому при высоких температурах значения КТР порохов получены в основном при охлаждении образцов после стабилизации показаний дилатометрического устройства при максимальной температуре опыта, которая достигалась после выдержки образца при этой температуре в течение нескольких часов. В табл. 1 указаны изменения размеров и массы кубического образца пороха Н после каждого последовательного цикла измерений, отнесенные к первоначальным характеристикам образца. Подчеркнутые значения δl отмечают направление, в котором действовала нагрузка. Термостатирование пороха Н при высокой температуре приводит к уменьшению его плотности и разрыхлению в результате убыли массы, а повторное термостатирование при более низкой температуре сопровождается небольшим увеличением плотности, что связано с уплотнением образца под действием нагрузки измерительного устройства.

Линейный КТР исследованных образцов нитроглицериновых порохов обладает сильной анизотропией — α_{\perp} в направлении диаметра шашки намного больше, чем α_{\parallel} в направлении образующей, а при высоких температурах растягивающие усилия в направлении диаметра шашки пороха Н становятся настолько велики, что приводят к сжатию шашки в

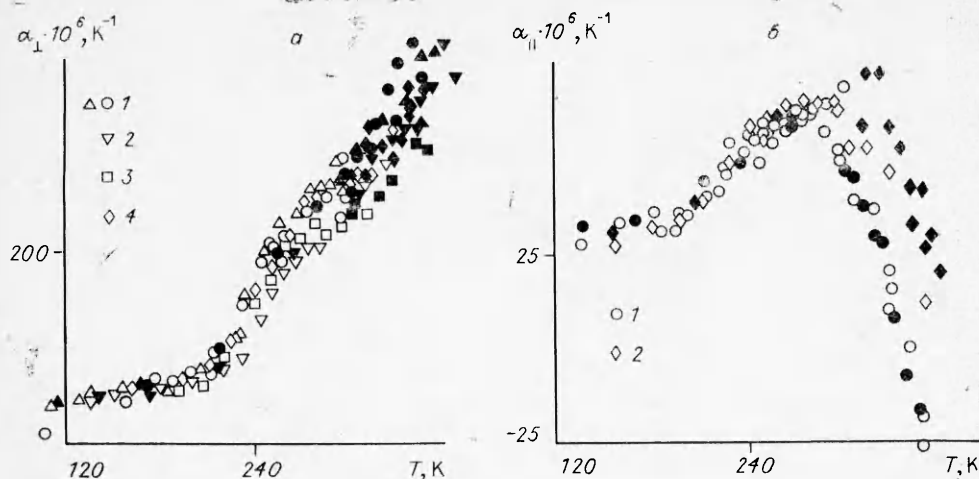


Рис. 2. Зависимость $\alpha(T)$ нитроглицириновых порохов в направлении диаметра (а) и образующей (б) шашки (светлые точки — нагрев, темные — охлаждение). а — 1 — порох Н, кубический образец, 2 — порох Н, $d = 4,85$ мм, 3 — порох НБ, $d = 4,56$ мм, 4 — порох НМФ-2, $d = 9,7$ мм; б — 1 — порох Н, 2 — порох НМФ-2.

направлении образующей (α_{\parallel} становится отрицательным — образец сжимается при нагреве и расширяется при охлаждении) (рис. 2).

В зависимости $\alpha_{\perp}(T)$ исследованных порохов можно выделить области слабого изменения α_{\perp} $T < 240$ К, резкого, почти скачкообразного увеличения и сильного возрастания $T > 250$ К. В первой области значения α_{\perp} , полученные на различных образцах, практически совпадают, во второй величины α_{\perp} пороха Н, полученные на образце из шашки диаметром $d = 4,85$ мм, смещены на $10-15^{\circ}$ в сторону высоких температур относительно данных для кубического образца. В третьей области максимальные значения КТР получены на кубическом образце пороха Н, причем результаты измерений α_{\perp} для двух взаимно перпендикулярных направлений совпадают. Несколько ниже данные для пороха НМФ-2 ($d = 9,7$ мм), а минимальные значения α_{\perp} дают образцы, изготовленные из шашек из порохов Н с $d = 4,85$ мм и НБ с $d = 4,56$ мм.

Зависимость $\alpha_{\parallel}(T)$ получена на кубическом образце пороха Н и цилиндрическом из пороха НМФ-2 (рис. 2, б). Она проходит через максимум при $T \approx 300$ К.

Температурная зависимость плотности порохов определяется объемным КТР

$$\alpha_v = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (5)$$

Вычисленные по соотношению (5) значения α_v порохов Н и НМФ-2 в пределах разброса экспериментальных данных совпадают и могут быть аппроксимированы следующими уравнениями: в области температур $103 < T < 222$ К

$$\alpha_v \cdot 10^6 = -22,02 + 0,9765T, \quad (6)$$

при $222 < T < 245$ К

$$\alpha_v \cdot 10^6 = -1946,8 + 9,6522T, \quad (7)$$

$245 < T < 373$ К

$$\alpha_v \cdot 10^6 = -1310,2 + 9,755T - 0,11 \cdot 10^{-1}T^2. \quad (8)$$

Проинтегрировав уравнения (6) — (8), получим следующие выражения для отношения плотностей при текущей температуре ρ_T и при $T = 293,15$ К = 20°C ρ_{20} : в области температур $103 < T < 222$ К

$$\ln \rho_T / \rho_{20} = 0,510641 \cdot 10^{-1} + 0,220181 \cdot 10^{-4}T - 0,488247 \cdot 10^{-6}T^2, \quad (9)$$

при $222 < T < 245$ К

$$\ln \rho_T / \rho_{20} = -0,162447 + 0,194678 \cdot 10^{-2}T - 0,482609 \cdot 10^{-5}T^2, \quad (10)$$

$245 < T < 373$ К

$$\ln \rho_T / \rho_{20} = -0,573541 \cdot 10^{-1} + 0,131022 \cdot 10^{-2}T - 0,48775 \cdot 10^{-5}T^2 + \\ + 0,36687 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (11)$$

При $T = 222$ К вычисленное по (11) значение ρ_T / ρ_{20} выше определенного по (10) всего на 0,14 %, поэтому для практических расчетов плотности нитроглицериновых порохов уравнение (11) можно использовать вплоть до $T = 222$ К.

Экспериментальные исследования [3, 4] скорости горения пороха Н проведены в области начальных температур от 77 до 413 К. В соответствии с нашими данными плотность пороха при этом изменяется на 13,7 % (от $\rho_T / \rho_{20} = 1,0511$ до $\rho_T / \rho_{20} = 0,914$), что во много раз меньше изменения скорости горения в этой области температур. Однако такое изменение плотности весьма ощутимо сказывается на оценках значений тепловых параметров волны горения h^* и q .

В табл. 2 сопоставлены оценки значений параметров h^* и q , полученных на основании данных [3, 4] в предположении постоянства плотности пороха, с новыми оценками, учитывающими температурную зависимость плотности пороха Н. При учете последней погрешность аппроксимации исходных экспериментальных данных [3, 4] о скорости горения пороха Н уравнением (2) практически не изменяется, а значения h^* и q заметно увеличиваются: на 3—11 % при $p = 0,1$ МПа и на 5—13 % при $p = 2,0$ МПа. При дальнейшем росте давления различие значений тепловых параметров волны горения, полученных при $\rho = \text{const}$ и $\rho = f(T_n)$, достигает 20 %, а зависимость $h^*(p)$ стремится к $h^* \sim \sim 420$ кДж/кг вместо $h^* \sim 350$ кДж/кг при $\rho = \text{const}$.

При высоких давлениях дополнительными источниками ошибок оценок тепловых параметров волны горения могут стать зависимости энтальпии и плотности пороха от давления. В соответствии с известным уравнением термодинамики энтальпия связана с термическими свойствами соотношением [5]

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\rho} (1 - T\alpha_v), \quad (12)$$

где $v = 1/\rho$ — удельный объем. Полагая ρ и α_v пороха не зависящими от давления, получим уравнение для оценки изменения энтальпии при изменении давления от p_0 до p

$$h(p) - h(p_0) = (p - p_0) \frac{1 - T\alpha_v(T)}{\rho(T)}. \quad (13)$$

В работе [6] приведена графическая зависимость скорости горения от давления $u(p)$ при $T_n = 273,15$ и $323,15$ К для пороха, содержащего 54 % нитроцеллюлозы, 43 % нитроглицерина и 3 % диэтилдифенилуреата. При $p_{\text{max}} = 23,8$ МПа $u_{323}/u_{273} = 1,196$. Согласно (2), критическую энтальпию можно определить из отношения скоростей горения при двух

Т а б л и ц а 2

Сопоставление оценок значений тепловых параметров h^* и q волны горения пороха Н при $\rho = \text{const}$ и $\rho = f(T)$ (цифры в скобках)

p , МПа	T_n , К	h^* , кДж/кг	q , МВт/м ²	δu_{KB} , %
0,1	77—273	57(62,2)	0,076(0,084)	1,3(1,4)
	323—373	191,5(198,2)	0,250(0,257)	—
2,0	123—323	215(242,7)	1,00(1,134)	1,7(1,2)
	323—413	301(320,5)	1,49(1,568)	1,0(0,7)

начальных температурах T_1 и T_2

$$h^* = \left[\frac{u_{T_2} \rho_{T_2}}{u_{T_1} \rho_{T_1}} h(T_2) - h(T_1) \right] : \left(\frac{u_{T_2} \rho_{T_2}}{u_{T_1} \rho_{T_1}} - 1 \right). \quad (14)$$

Ниже приведены значения h^* , вычисленные по уравнению (14) на основании данных [6] для $p = 23,8$ МПа при различных способах учета зависимости плотности и энтальпии от температуры и давления.

h^* , кДж/кг	$\rho = \text{const},$ $h = f(T)$	$\rho = f(T),$ $h = f(T)$	$\rho = f(T),$ $h = f(T, p)$	$\rho = f(T, p),$ $h = f(T, p)$
	348	419	426	414

При расчете плотности коэффициент изотермической сжимаемости пороха $\gamma = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ принят $0,3 \cdot 10^{-3}$ МПа $^{-1}$ при $T = 273,15$ К и $0,5 \cdot 10^{-3}$ МПа $^{-1}$ при $T = 323,16$ К по аналогии с данными [7] для поливинилацетата. Учет зависимостей плотности и энтальпии пороха от давления приводит к изменению h^* в пределах 2 %, тогда как изменение величины u_{323}/u_{273} всего лишь на 1 % приведет к изменению h^* на 5 %. Кроме того, учет зависимостей $h(p)$ и $\rho(p)$ приводит к противоположным результатам и их влияние на оценки h^* частично компенсируется. Поэтому пренебрежение зависимостями $h(p)$ и $\rho(p)$ даже при высоких давлениях не приведет к существенным искажениям оценок значений тепловых параметров волны горения нитроглицериновых порохов.

Таким образом, плотность нитроглицериновых порохов сильно зависит от температуры, и это необходимо учитывать при оценке значений тепловых параметров волны горения h^* и q , а влияние зависимостей $h(p)$ и $\rho(p)$ на h^* и q нитроглицериновых порохов малосущественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашпоров Л. Я., Шелудяк Ю. Е., Мальцев В. М. и др. Влияние начального теплового состояния на скорость горения конденсированных систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черногоровка, 1989.— С. 18—21.
2. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М.: Наука, 1974.— 292 с.
3. Зенин А. А., Нефедова О. И. О горении баллиститного пороха в широком диапазоне начальных температур // ФГВ.— 1967.— 3, № 1.— С. 45—53.
4. Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллиститных порохов // Физические процессы при горении и взрыве.— М.: Атомиздат, 1980.— С. 68—105.
5. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики.— М.: Наука, 1981.— 195 с.
6. Crawford B. L., Huggett C., Daniels F. et al. Direct determination of burning rates of propellant powders // Industrial and Engng Chem. Analytical Chem.— 1947.— 19, N 9.— P. 630—633.
7. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии.— Киев: Наук. думка, 1984.— 330 с.

г. Москва

Поступила в редакцию 24/VII 1990

УДК 536.46

В. К. Смоляков

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С ЧАСТИЧНО ГАЗОБРАЗНЫМ ПРОДУКТОМ

На основе представлений механики гетерогенных сред построены модели самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, учитывающие макроструктурные превращения, связанные с различием плотностей исходных веществ и продуктов, с жидкофазным спеканием и разрыхляющим действием фильтрующегося в порах газа. Приближенными методами получены формулы для скорости горения и ко-