

ледующим сопоставлением результатов с расчетами по феноменологической модели. В рамках самой феноменологической модели следует планировать дальнейшие работы по численному моделированию с целью изучения картины устойчивости при возмущениях большой амплитуды.

Поступила в редакцию
2/IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М., Наука, 1975.
2. И. Г. Ассовский. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1973.
3. M. Summerfield, L. H. Caveny et al. J. Spacecraft and Rockets, 1971, 3.
4. Ю. А. Гостинцев. ФГВ, 1974, 10, 5.
5. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. ПМТФ, 1964, 5.
6. Э. В. Конев. Канд. дис. Новосибирск, ИХКиГ СО АН СССР, 1967.
7. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., Наука, 1973.
8. С. М. Милфейт, А. Д. Баер, Н. В. Райап. РТК, 1972, 10.
9. В. Е. Зарко, В. Н. Симоненко, К. П. Купцовой. ФГВ, 1975, 11, 4.
10. И. М. Бабиков. Теория колебаний. М., Гостехтеориздат, 1958.

РОЛЬ ИСПАРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЗАЖИГАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. Г. Страковский, П. И. Уляков, Е. И. Фролов
(Москва)

Влияние испарения на развитие зажигания рассматривалось в [1] для случая воспламенения систем, реагирующих в газовой фазе, при достаточно высокой температуре окружающей среды. В работах [2, 3] на примере гексогена и тетрила показано, что воспламенение вторичных ВВ хорошо описывается тепловой теорией с предположением о ведущей роли реакций в конденсированной фазе [4, 5]. Верхняя граница q_r интервала потоков, определяющая пределы применения этой теоретической модели, находится из условия: температура зажигания T_z при потоке g_r равна температуре кипения. Экспериментальная зависимость времени зажигания t_z от потока для двух указанных ВВ имела вид, представленный на рис. 1, 1. При потоках $q > q_1$ (величины q_1 близки к значениям q_r) зажиганию предшествовал период испарения ВВ, приводившего к значительному увеличению времени зажигания по сравнению с расчетной величиной.

Рассмотрим развитие процесса при дальнейшем увеличении потока. При достаточно интенсивном воздействии возникнет значительный массовый поток испаряющегося вещества, что приведет к нарушению фазового равновесия: давление насыщенного пара станет больше атмосферного, а температура поверхности $T_{исп} > T_{кип}$ [6]. Увеличение давления у поверхности за счет оттекающих паров (реактивная добавка) вызовет дополнительное повышение величины $T_{исп}$.

С ростом q скорость испарения должна возрастать. Но при любой модели твердого тела скорость испарения однозначно определяется температурой поверхности, поэтому увеличение потока приводит к монотонному росту температуры (см., например, [7, 8]). Через определенное время может установиться квазистационарный режим испарения с $T_{исп}(q) > T_{кип}$. Зависимость $T_{исп}(q)$ можно приближенно получить, выражая скорость испарения u в соответствии с законом Аррениуса

$$u = z'e^{-L/RT_{исп}} \quad (1)$$

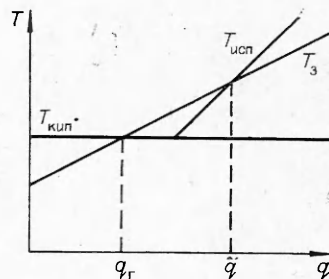
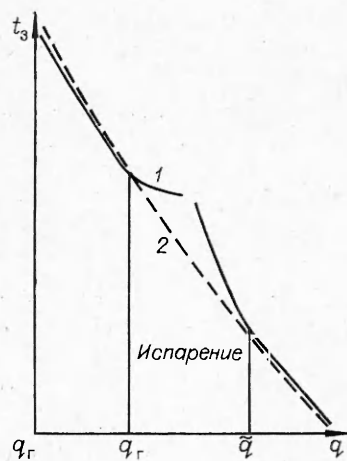


Рис. 2. Температурная схема для определения пределов применения тепловой твердофазной модели к описанию процесса зажигания летучих ВВ.

Рис. 1. Общий вид зависимости времени зажигания летучего ВВ от потока.

и законом сохранения энергии

$$u = q/\rho[L + c(T_{исп} - T_0)]. \quad (2)$$

Формула (2) получена в предположении, что при $T_{исп} < T_з$ ($T_з$ — температура зажигания при данном потоке) тепловыделением за счет химической реакции в к-фазе можно пренебречь. При высоких значениях энергии активации E , характерных для ВВ, такое предположение представляется оправданным. В формулах (1), (2) z' — предэкспонент, слабо зависящий от температуры; L — удельная теплота испарения; ρ — плотность; c — удельная теплоемкость; T_0 — начальная температура ($T_0 = 239$ К).

Качественный ход зависимости $T_{исп}(q)$ представлен на рис. 2 (масштаб по оси q — логарифмический). Поскольку для летучих ВВ величина L , как правило, существенно меньше значения E , определяющей зажигания, $T_{исп}$ растет с увеличением потока значительно быстрее, чем $T_з$. Поэтому при некотором значении потока \tilde{q} величина $T_{исп}$ достигает значения $T_з$ (кривые $T_{исп}(q)$ и $T_з(q)$ пересекутся). При $q > \tilde{q}$ температура зажигания будет меньше величины $T_{исп}$, т. е. процесс самоускорения химической реакции в к-фазе разовьется раньше, чем установится режим квазистационарного испарения, энергозатраты на испарение к моменту зажигания будут малы и параметры воспламенения в этом случае можно будет рассчитывать в рамках тепловой и твердофазовой модели без учета испарения. Из изложенного следует, что характер зависимости времени зажигания от потока для рассматриваемого случая имеет вид, представленный на рис. 1, 2.

Оценки показали, что величина потока \tilde{q} , например, для тетрила составляет $\sim 10^5$ Вт/см². Реализовать такие потоки в экспериментах затруднительно. Однако для некоторых вторичных ВВ значение \tilde{q} гораздо ниже. Это относится, например, к модельному составу, содержащему тротила и гексогена 40 и 60% соответственно. На рис. 3 представлены результаты измерения величин времени зажигания этого состава излучением СО₂-лазера (коэффициент отражения состава на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм составлял $5,2 \pm 0,3\%$, поглощательная способность $k = 196 \pm 10$ см⁻¹). Экспериментальные точки соответствуют результатам 5—7 измерений. Опыты проводились при атмосферном давлении в среде азота и воздуха.

Во всех опытах при потоках $q < \tilde{q}_{экс} \approx 240$ Вт/см² воспламенению предшествовал период газификации (испарения), которая отчетливо видна на кинограммах процесса (моменты начала газификации показаны на

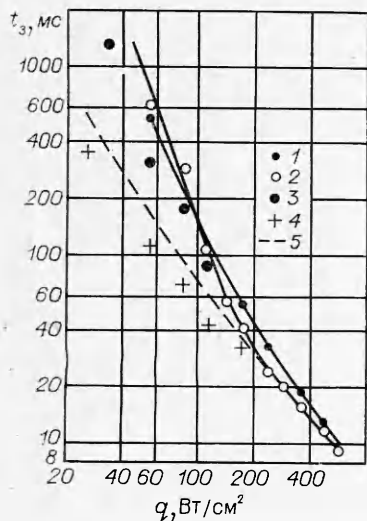


Рис. 5. Зависимость времени зажигания модельного состава от потока.

1 — расчетная зависимость (с учетом испарения); 2, 3 — экспериментальные результаты соответственно в атмосфере азота и воздуха; 4 — времена начала испарения; 5 — зависимость $t_3(q)$ при отсутствии испарения (расчет).

ментальной зависимости $t_3(q)$ для модельного состава действительно соответствует кривой 2 на рис. 1. Рассчитаем на основании данных эксперимента величину \bar{q} и сравним ее с экспериментальным значением $\bar{q}_{\text{экс}} = 240 \text{ Вт/см}^2$, начиная с которого испарение не оказывает влияние на процесс зажигания.

Прежде всего для расчета зависимости $T_3(q)$ определим кинетические параметры состава на основании зависимости $t_3(q)$ в интервале потоков $q = 240 \div 570 \text{ Вт/см}^2$, в котором влиянием испарения на величины t_3 можно пренебречь. С этой целью, используя в качестве нулевого приближения данные работы [2] для гексогена, пересчитаем t_3 в этом интервале на случай поверхностного поглощения ($k \rightarrow \infty$). Затем, произведя расчеты в соответствии с методикой [2, 3], получим

$$E = 720 \pm 60 \text{ Дж/г}, \quad Q_z = (2 \pm 0,7) \cdot 10^{16} \text{ Вт/г}, \quad (3)$$

где Q — удельный тепловой эффект; z — предэкспонент.

На основании этих величин в рамках твердофазной модели рассчитаны зависимости $t_3(q)$ при $q < \bar{q}_{\text{экс}}$ (см. рис. 3) и $T_3(q)$ (рис. 4). Использовались следующие значения теплофизических параметров: удельная теплоемкость $c = 0,88 \text{ Дж/(г} \cdot \text{град)}$, коэффициент температуропроводности $a = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [9].

При низких потоках $q < 100 \text{ Вт/см}^2$, как видно из рис. 3, промежуток времени от начала газификации до момента появления пламени достаточно велик, что позволило непосредственно изменить скорость испарения и ее зависимость от потока как в азоте, так и в воздухе. С этой целью при помощи затвора задавали время облучения образцов Δt (причем $\Delta t < t_3$) и глубиномером с точностью до 0,01 мм измеряли толщину испаренного слоя x . В таких опытах диаметр образца равнялся диаметру облучаемой области. Зависимость $x(t)$ начиная с некоторого момента времени становилась линейной, что соответствует определенной величине установившейся скорости газификации при данном потоке $u(q)$. Результаты измерения величины u представлены в таблице, где

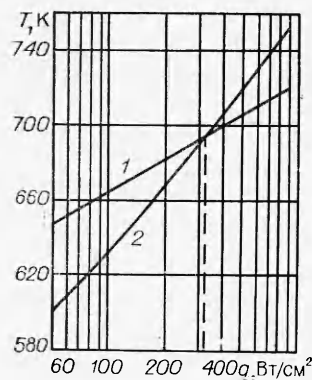


Рис. 4. Расчетные величины температуры зажигания (1) и температуры поверхности в режиме квазистационарного испарения (2) для исследованного состава.

рис. 3). С ростом потока период газификации, предшествующий зажиганию, быстро сокращался и при $q > 240 \text{ Вт/см}^2$ газовыделения вовсе не наблюдалось, а характер зависимости $t_3(q)$ соответствовал закономерностям тепловой твердофазной модели. Таким образом, характер экспери-

Параметры	Азот				Воздух		
q , Вт/см ²	26	33	55	84	26	33	46
u , мм/с	0,38	0,5	0,7	1,0	0,6	0,7	0,8
$t_{н. газ}$, мс	350	235	112	63	350	235	150
$T_{н. газ}$, К	589	586	594	604	589	586	598

приведены также значения времени начала газовыделения $t_{н. газ}$ и величины температуры $T_{н. газ}$, соответствующие этим временам. Видно, что зависимость скорости квазистационарного испарения от потока можно представить

$$u = A + Bq. \quad (4)$$

Методом наименьших квадратов найдены величины коэффициентов: в азоте — $A = 0,010$ см/с, $B = 0,0011$ см/с · см²/Вт; в воздухе $A = 0,031$ см/с, $B = 0,011$ см/с · см²/Вт.

Величина коэффициента A оказалась отличной от нуля, т. е. формально даже при отсутствии внешнего потока скорость газификации не равна нулю. Это обстоятельство объясняется наличием дополнительного потока тепла из продуктов испарения в к-фазу, причем величина этого потока в случае газификации в воздушной среде больше, чем в азоте. Следовательно, дополнительный поток $q_{газ}$ может быть обусловлен газофазными химическими реакциями (см., например, [10]). Запишем уравнение баланса тепла в к-фазе с учетом этого фактора

$$\rho c u (T_{исп} - T_0) = q + q_{газ} + \rho u Q_{исп}, \quad (5)$$

где $Q_{исп}$ — удельная теплота газификации. Из (5) получаем

$$u = \frac{q_{газ}}{\rho [c (T_{исп} - T_0) - Q_{исп}]} + \frac{q}{\rho [c (T_{исп} - T_0) - Q_{исп}]} \quad (6)$$

Сравнивая (4) и (5), находим

$$Q_{исп} = c(T_{исп} - T_0) - 1/B, \quad q_{газ} = A/B. \quad (7)$$

Используя в качестве первого приближения в (7) значение $T_{исп}$, равное средней величине $T_{н. газ}$ (см. таблицу), получим: $Q_{исп} = -280$ Дж/г, $q_{газ} = 28$ Вт/см² (воздух), $q_{газ} = 9$ Вт/см² (азот). Как и следовало ожидать, газификация состава является эндотермическим процессом с тепловым эффектом, весьма близким к теплоте испарения тротила $L = 320$ Дж/г [11]. На основании полученного значения $Q_{исп}$ и измеренных величин скорости квазистационарного испарения можно определить приближенное выражение для температурной зависимости $u(T)$ (рассматривая газификацию как химическую реакцию нулевого порядка, и полагая, как в случае испарения, $E = Q_{исп}$)

$$u = 2 \cdot 10^4 \cdot e^{-280/RT} \text{ см/с}. \quad (8)$$

Исключая из (6) и (8) величину u , найдем искомую зависимость температуры при стационарной газификации от потока, которая приведена на рис. 4, 2. Абсцисса точки пересечения зависимости $T_{н. газ}(q)$ и $T_{исп}(q)$ (см. рис. 4) определяет величину потока $\tilde{q} = 310$ Вт/см², что находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальной величиной $\tilde{q}_{экс} = 240$ Вт/см².

Таким образом, представленная на рис. 2 упрощенная температурная схема не только объясняет качественный характер зависимости времени зажигания от потока при наличии испарения (см. рис. 1), но позволяет также производить расчеты величин потоков q_r и \tilde{q} , определяющих пределы применения тепловой твердофазной модели к описанию зажигания летучих вторичных ВВ.

При зажигании потоками $q < \tilde{q}$, как видно на примере модельного состава, из продуктов газификации к поверхности образца поступает дополнительный тепловой поток, который может быть обусловлен реак-

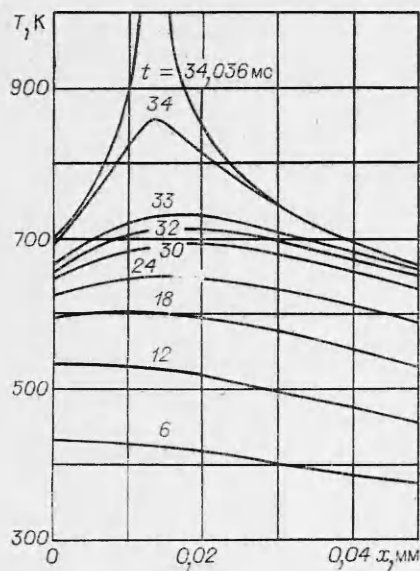


Рис. 5. Нестационарные профили температуры в поверхностной зоне ВВ.

на величины параметров зажигания в рамках твердофазной модели, т. е. установить, как влияет унос массы и энергии из поверхностной зоны при испарении на нагрев ВВ и условия самоускорения реакции в к-фазе.

Рассмотрим полубесконечное пространство ВВ $y \geq 0$, нагреваемое монохроматическим световым потоком q . Поглощательная способность ВВ на используемой длине волны равна k . В процессе нагрева происходит испарение с поверхности вещества, т. е. граница поверхности движется со скоростью $u = z' e^{-L/RT}$. Поглощением излучения в газообразных продуктах пренебрегаем. Тогда в системе координат, связанной с движущейся поверхностью $x = y - ut$, математическая формулировка задачи имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + u(T) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{kq}{\rho c} e^{-kx} + \frac{Qz}{c} e^{-E/RT}, \quad x \geq 0, \quad t \geq 0, \quad (9)$$

$$T(x, 0) = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}(x \rightarrow \infty, t) = 0, \quad \kappa \frac{\partial T}{\partial x}(x = 0, t) = \rho u(T) L, \quad (10)$$

где κ — коэффициент теплопроводности ВВ.

Решение (9), (10) проведено численными методами. Разностный аналог составлялся на основании явной четырехточечной схемы. При расчете использовались значения кинетических параметров исследованного состава (3) и температурная зависимость его скорости испарения (8), полученные из эксперимента. Это давало возможность непосредственно сопоставить результаты машинного счета с измеренными величинами t_3 и тем самым фактически определить роль реакции в к-фазе в процессе зажигания при наличии испарения. С целью получения приближенных интерполяционных формул рассчитан также ряд вариантов с другими численными значениями параметров.

На рис. 5 показаны типичные нестационарные профили температуры в приповерхностной зоне ($0 \leq x \leq 1/k$) для модельного состава при $q = 240$ Вт/см². Видно, что в процессе нагрева градиент температуры на поверхности становится положительным и максимальное значение температуры реализуется под поверхностью вещества.

На рис. 6 представлена зависимость температуры поверхности состава от времени $T(0, t)$ (кривая 2), а также зависимость $T(x_m, t)$ при

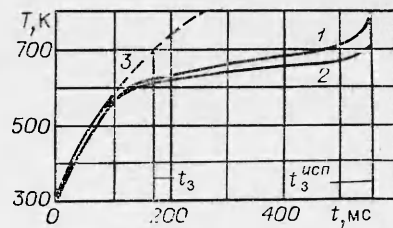


Рис. 6. Расчетные зависимости температуры внутри (1) и на поверхности взрывчатого вещества от времени.

циями в газовой фазе. Представляет интерес определить истинный механизм зажигания при таких потоках (относительную роль газозольных и твердофазных реакций). Поскольку корректный учет совокупности процессов, происходящих в газовой фазе, весьма затруднен, представляется целесообразным определить количественное влияние испарения

величине координаты x_m , примерно соответствующей положению максимума температуры (кривая 1), для потока $q = 55$ Вт/см². Кривая 3 — зависимость $T(0, t)$, рассчитанная при отсутствии испарения для инертного вещества. График хорошо иллюстрирует влияние испарения на величину времени зажигания. При $T < 600$ К, что весьма близко к температуре кипения тротила, испарение практически не влияет на нагрев вещества. С дальнейшим ростом температуры скорость испарения быстро возрастает, под поверхностью образуется максимум температуры, затраты тепла на испарение приводят к быстрому замедлению разогрева поверхностного слоя. В результате температура, при которой развивается самоускорение реакции в к-фазе (в данном случае $T_s \approx 670$ К), достигается через промежуток времени $t_s^{\text{исп}}$, значительно превосходящий время зажигания в отсутствие испарения.

Результаты машинного счета времени зажигания модельного состава представлены на рис. 3, 1. Можно отметить удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей $t_s(q)$. Это свидетельствует о том, что при зажигании состава в области потоков, где испарение является существенным, основную (определяющую) роль играют реакции в к-фазе.

Таким образом, результаты настоящей работы, а также работ [2, 3] показывают, что зависимость времени зажигания летучих вторичных ВВ от потока в общем случае имеет вид, представленный на рис. 1. В интервале потоков $q_r < q < \tilde{q}$ зажиганию предшествует интенсивное испарение ВВ, приводящее к значительному увеличению времени зажигания по сравнению с величинами, рассчитанными в рамках тепловой твердофазной модели. При потоках $q > q_r$ и $q > \tilde{q}$ имеет место удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных величин, влиянием испарения на параметры зажигания можно пренебречь. Величины потоков q_r и \tilde{q} определяются на основании предложенной схемы (см. рис. 2) из условий: $T_s(q_r) = T_{\text{кип}}$, $T_s(\tilde{q}) = T_{\text{исп}}(\tilde{q})$. При зажигании вторичных ВВ в атмосфере холодного газа в случае отсутствия значительного поглощения излучения в продуктах испарения влияние этого процесса на величины параметров зажигания можно достаточно точно учесть в рамках тепловой твердофазной теории.

Авторы выражают благодарность С. С. Хлевному за обсуждение статьи и сделанные рекомендации.

Поступила в редакцию
16/VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1963, 6.
2. Л. С. Страковский, П. И. Уляков, Е. И. Фролов.— В сб.: Горение конденсированных систем. Под ред. А. Г. Мержанова. Черногловка, 1977.
3. Л. Г. Страковский, Е. И. Фролов. ФГВ, 1980, 16, 5.
4. А. А. Ковальский, В. Ф. Михеев, С. С. Хлевой. ФГВ, 1967, 3, 4.
5. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1.
6. Я. И. Френкель. Статистическая физика. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
7. С. И. Анисимов, Я. А. Имас и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М., Наука, 1970.
8. Ю. В. Афанасьев, О. Н. Крохин.— В сб.: Физика высоких плотностей энергии. М., Мир, 1974.
9. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л., Химия, 1973.
10. Б. Н. Кондриков, Т. Дж. Олемиллер, М. Саммерфилд.— В сб.: Вопросы теории взрывчатых веществ. Тр. МХТИ, вып. 83, М., 1974.
11. A. J. V. Robertson. Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 12.