

ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 662.232.1+536.468

О ЗАЖИГАНИИ ПИРОКСИЛИНА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1

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

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

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

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

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

где λ — теплопроводность.

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 2

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

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

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

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

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

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

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

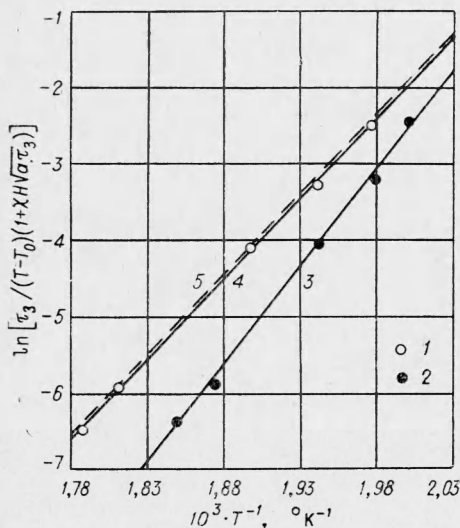
Для реакций нулевого порядка скорость теплоприхода

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

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

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

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



Связь между временем и температурой зажигания:

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

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

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

вещества и инертного тела будут мало различаться, поскольку на границе x_1 скорость реакции уже незначительна, а время разгона до зажигания также мало, чтобы теплопроводность существенно изменила градиент. Эти обстоятельства как раз и используются для построения достаточно хороших приближений по зажиганию на основе задач теплопроводности.

Из (6) легко также видеть, что изменение ширины зоны x_1 только линейно влияет на величину Q_+ . Что касается экспоненциального члена в формуле (6), содержащего в показателе температуру T_3 , то он чрезвычайно сильно зависит от температуры, и по этой причине замена измеренной температуры T_3 на любую другую (температуру перегиба или «инертную») дает различающиеся величины эффективных кинетических параметров.

Таким образом, обработка опытов по зажиганию пироксилина с применением формулы (4) или выражения

$$\ln \frac{\tau_3}{(T_{\text{ин}} - T_0) (1 + \chi H \sqrt{a \tau_3})} = \frac{E}{RT_3} + \ln \frac{F_0 \cdot c}{Q_1 \cdot k_0}, \quad (8)$$

где $T_3 - T_0$ — заменено на $T_{\text{ин}} - T_0$, не вносит изменений в величины E и $Q_1 k_0$. Замена T_3 в правой части (8) на $T_{\text{ин}}$ приводит к более высоким значениям E и $Q_1 k_0$ (см. рис.).

Поступила в редакцию
27/1 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
2. В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 2.
3. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин. ИФЖ, 1966, 10, 4.
4. Ю. М. Григорьев, В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 4.
5. В. Ф. Михеев, А. А. Ковальский, С. С. Хлевной. ФГВ, 1968, 4, 1.
6. В. Е. Зарко, С. С. Хлевной. ФГВ, 1968, 4, 2.
7. С. С. Хлевной, А. П. Калмыкова. ФГВ, 1968, 4, 1.
8. С. С. Хлевной, В. Ф. Михеев. ФГВ, 1968, 4, 4.
9. А. Г. Мержанов. Comb. Flame, 1967, 11, 3.
10. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1970, 1.
11. В. Ф. Жданов, В. П. Маслов, С. С. Хлевной. ФГВ, 1967, 3, 1.
12. Н. Н. Медведев. ИФЖ, 1968, 14, 2.
13. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
14. А. А. Ковальский, С. С. Хлевной, В. Ф. Михеев. ФГВ, 1967, 3, 4.
15. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 1.
16. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1.