

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович, Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ./ Я.Б. Зельдович ЖЭТФ, т.12.,вып.11/12, с.498-524.
2. Мержанов, А.Г. К теории стационарного горения пороха./ А.Г. Мержанов, Ф.И. Дубовицкий ДАН СССР, 1959 г.,т.129, №1, с.153-156.
3. Вилунов, В.Н. К математической теории стационарной скорости горения конденсированного вещества./В.Н. Вилунов ДАН СССР, 1961 г. т.136, №1, с.136-139.
4. Гальвиц, У. Артиллерийские пороха и заряды. / У. Гальвиц М., Из-во ОП, 1950 г., 194с.
5. Серебряков, М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет./ М.Е. Серебряков М., Оборонгиз, 1962 г., 703с.
6. Горст, А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. / А.Г. Горст М., Машиностроение, 1978 г., 207с.
7. Новожилов, Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив./ Б.В. Новожилов.- М., Наука, 1973 г., 176с.
8. Зельдович, Я.Б. Теория нестационарного горения пороха. / Я.Б. Зельдович, О.И. Лейпунский, В.Б.Либрович.- М., Наука, 1975 г., 131с.
9. Леонов, Г.Н. Особенности механизма горения бездымных порохов при высоких давлениях. / Г.Н. Леонов Материалы Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», г.Томск, Из-во ТГУ,2002 г., с.88-89.
10. Андреев, К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ./ К.К. Андреев -М., Наука, 1966 г., 346 с.
11. Зарко, В.Е. Исследование профиля температуры в газовой фазе стационарно горящего пороха./ В.Е. Зарко, Г.Н.Леонов, В.Г.Григорьев-Физика горения и методы её исследования. ЧГУ, г.Чебоксары, 1975 г., с.27-37.
12. Зельдович Я.Б.,Ривин М.А., Франк-Каменецкий Д.А. Импульс реактивной силы пороховых ракет/Я.Б. Зельдович, М.А. Ривин, Д.А.Франк-Каменецкий М., Оборонгиз, 196 с.

Леонов г.н., д.ф-м.н., профессор, тел.290742, leonov-gn-dfmn@mail.ru, каф. высшей математики и математического моделирования Алтайского государственного технического университета им. И.И.Ползунова.

УДК: 536.46: 533.6

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОХОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Леонов Г.Н.

Впервые приведены аналитические зависимости для температуры поверхности порохов $T_s = T(p)$ на основе нитроцеллюлозы в интервале давлений от 100 до 4000 атм. На основе этих зависимостей приведены формулы для линейных скоростей горения НЦ-порохов $u = u(p)$ и энергий активации терморазложения нитроцеллюлозы в широком интервале давлений.

Ключевые слова: НЦ-пороха, терморазложение, температура поверхности, энергия активации, линейная скорость горения, закон скорости горения к-фаза, функция Аррениуса

Введение

Пороха на основе нитроцеллюлозы (НЦ-пороха), имеют широкое применение. Именно с рассмотрения горения НЦ-порохов стала развиваться теория горения конденсированных систем (к-систем) [1,2,3]. Среди характеристик НЦ-порохов несколько являются определяющими, имеющими большое практическое значение. К ним относятся линейная скорость горения, температура горения и температурный коэффициент скорости горения. Правильное понимание механизма горения НЦ-порохов позволяет проследить влияние рецептурных, сырьевых, технологических и иных факторов на эти характеристики горения, и прежде всего на скорость горения. Именно линейная скорость горения, наряду с

формой, размерами пороховых элементов и весом заряда, определяет динамику газо-энергетического прихода. Температура горения полностью определяется рецептурой пороха. Температурный коэффициент скорости горения определяется рецептурой, температурой горения, начальной температурой пороховых элементов, энергией активации терморазложения, а также технологией изготовления.

Рассмотрение механизма горения

Линейная скорость горения, как правило, задается в виде закона скорости горения $u = u(P)$, т.е. зависимостью скорости горения от давления, при котором происходит горение. Знание закона горения позволяет варьировать формой и размерами пороховых

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОХОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

элементов, а также весом заряда для получения соответствующих баллистических характеристик. В тоже время отмечено, чисто НЦ-пороха одной и той же марки, т.е. рецептуры и размеров, но разных партий изготовления могут иметь отличия в скоростях горения [4,5].

Экспериментальные данные для высоких давлений показывают, что для линейной скорости горения ее зависимость от давления имеет простой вид [4,5,6]

$$u = u_1 P \quad (1).$$

Здесь: u_1 - единичная скорость горения (скорость горения, приведенная к давлению $P = 1$ атм.; P - текущее давление.

Согласно работе [9] под скоростью горения порохов понимается скорость исчезновения к-фазы, т.е. исчезновение к-фазы как твердого вещества (континуума). Для разрушения к-фазы предполагает разрушение химических связей. Скорость разрыва внутренних связей, т.е. химическая реакция терморазложения к-фазы определяется функцией Аррениуса. Полный разрыв связей в к-фазе происходит на поверхности, которую обычно называют поверхностью горения с температурой T_s . При температурах $T < T_s$ имеем к-фазу, температурах $T > T_s$ имеем так называемую г-фазу, а при температуре $T = T_s$ - поверхность горения. Поэтому поверхность горения интегрально представляется в виде математической плоскости, что, в общем, не отражает её реального состояния. С этих позиций под линейной скоростью горения можно понимать скорость перемещения изотермической поверхности с температурой T_s перпендикулярно вглубь к-фазы. Изменение температуры к-фазы от начальной T_0 до температуры поверхности T_s , согласно тепловой теории горения [1], происходит за счет тепла из г-фазы, что не исключает тепловыделения и к-фазе, где могут начинаться реакции терморазложения. Таким образом, с химической точки зрения скорость горения, как предельный химический процесс распада к-фазы, может быть представлена в виде, подобной по виду функции Аррениуса

$$u = B e^{-\frac{E}{RT_s}} \quad (2).$$

Здесь: E - энергия активации терморазложения к-фазы; R - универсальная газовая постоянная; T_s - температура поверхности

горения; B - некоторая константа. Вектор линейной скорости горения направлен перпендикулярно плоскости T_s вглубь к-фазы (пороха).

Обычно к-фаза НЦ-порохов традиционно предполагается гомогенной, однородной и анизотропной [1-8]. Соответственно, величины E и B в формуле (2) также предполагаются величинами постоянными и независимыми от давления, т.к. характеризуют процессы в к-фазе. В тоже время линейная скорость горения является функцией давления. Таким образом, для получения зависимости линейной скорости горения от давления необходимо иметь зависимость для температуры поверхности от давления $T_s = T_s(P)$, т.е. что температура поверхности горения не может быть величиной постоянной. Кроме того, такое представление скорости горения предполагает, что основное тепловыделение при горении должно происходить в газовой фазе (г-фазе)[3]. Именно такой подход предполагает, что исчезновение (терморазложение) к-фазы как твердого тела в виде линейной скорости горения происходит за счет потока тепла из г-фазы в к-фазу. Величина $T_s = T_s(P)$ должна быть такой, чтобы обеспечивать скорость исчезновения к-фазы, в соответствии с тепловым потоком из г-фазы. Таким образом, значение $T_s = T_s(P)$ будет определять текущую скорость горения пороха при данном давлении. В работе [9] на основе экспериментальных данных приведены зависимости $T_s = T_s(P)$ для модельного баллистического пороха Н и пироксилинового пороха с содержанием азота 13%.

Для высоких давлений от 150 атм. до 4000 атм. можно рекомендовать следующие зависимости для оценки T_s в $^{\circ}K$:

$$\text{для пороха Н} - T_s = \frac{20600}{40,3 - \ln P} \quad (3),$$

$$\text{для ПП N=13\%} - T_s = \frac{28100}{53,0 - \ln P} \quad (4).$$

На рис.1 в сравнении приведены графики изменения температуры поверхности T_s в $^{\circ}K$ от давления

Применение формулы (2) предполагает единую зависимость скорости горения к-систем от температуры поверхности $u = u(T_s)$ независимо от начальной температуры и в предположении гомогенности к-фазы. Такое предположение о единой зависимости скорости горения от температуры поверхности бы-

РАЗДЕЛ I. ТРУДЫ УЧЕНЫХ АЛТАЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ло высказано в работе [7]. Для выполнения
этого необходимо равенство нулю функцио-

нального определителя для параметров го-
рения

График зависимости температуры поверхности от давления

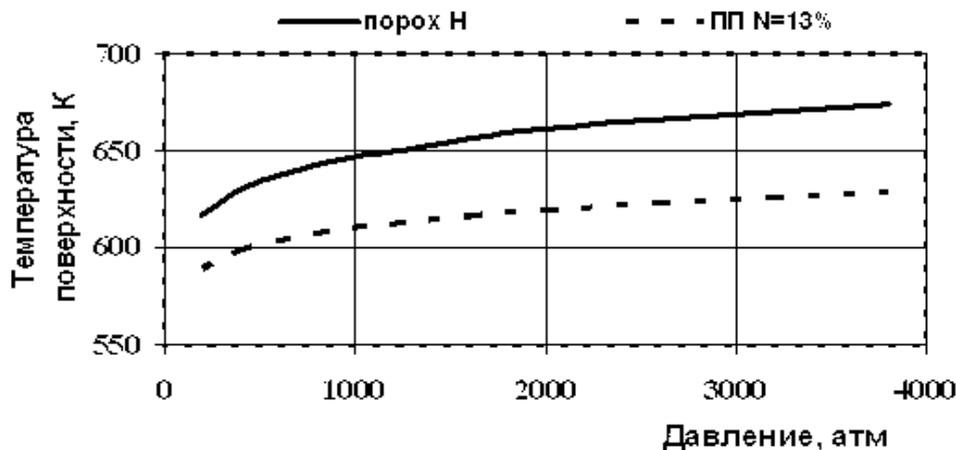


Рисунок 1

$$J = \frac{\partial(u, T_s)}{\partial(P, T_0)} = 0 \quad (5),$$

или

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T_0} \left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_P - \left(\frac{\partial u}{\partial T_0}\right)_P \left(\frac{\partial T_s}{\partial P}\right)_{T_0} = 0 \quad (5').$$

Частные производные для вычисления функционального определителя для модельного пороха Н вычисляются на основе соотношений (6)

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T_0} &= u_1 \left[\frac{\text{см / сек}}{\text{атм}} \right] \\ \left(\frac{\partial u}{\partial T_0}\right)_P &= u \cdot \beta \left[\frac{\text{см / сек}}{\text{град}} \right] \\ \left(\frac{\partial T_s}{\partial P}\right)_{T_0} &= \frac{20600}{(40,3 - \ln P)^2} \frac{1}{P} \left[\frac{\text{град}}{\text{атм}} \right] \\ \left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_P &= \beta \cdot T_s^2 \cdot \frac{R}{E} \end{aligned} \right\} \quad (6),$$

а для пироксилинового пороха ПП с азотом N-13% из соотношений (7)

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_{T_0} &= u_1 \left[\frac{\text{см / сек}}{\text{атм}} \right] \\ \left(\frac{\partial u}{\partial T_0}\right)_P &= u \cdot \beta \left[\frac{\text{см / сек}}{\text{град}} \right] \\ \left(\frac{\partial T_s}{\partial P}\right)_{T_0} &= \frac{28100}{(53 - \ln P)^2} \frac{1}{P} \left[\frac{\text{град}}{\text{атм}} \right] \\ \left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_P &= \beta \cdot T_s^2 \cdot \frac{R}{E} \end{aligned} \right\} \quad (7).$$

В табл.1 приведены зависимости функционального определителя J от давления.

Для расчета были взяты следующие: А) для пороха Н:

$$\beta = 0,003 \frac{1}{\text{град}}, \quad u_1 = 0,0072 \frac{\text{см / сек}}{\text{атм}},$$

$$E = 43 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \quad \text{Б) для ПП N=13%:}$$

$$\beta = 0,002 \frac{1}{\text{град}}, \quad u_1 = 0,0084 \frac{\text{см / сек}}{\text{атм}},$$

$$E = 56 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \quad [5, 10].$$

Таблица 1.

| Порох | Численные значения функционального определителя J | | | | | |
|----------|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Давление, атм. | | | | | |
| | 200 | 600 | 1200 | 2000 | 3000 | 4000 |
| Порох Н | $-7,156 \cdot 10^{-7}$ | $-7,627 \cdot 10^{-7}$ | $-7,949 \cdot 10^{-7}$ | $-8,199 \cdot 10^{-7}$ | $-8,406 \cdot 10^{-7}$ | $-8,558 \cdot 10^{-7}$ |
| ПП N=13% | $-6,124 \cdot 10^{-7}$ | $-6,416 \cdot 10^{-7}$ | $-6,611 \cdot 10^{-7}$ | $-6,761 \cdot 10^{-7}$ | $-6,883 \cdot 10^{-7}$ | $-6,972 \cdot 10^{-7}$ |

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОХОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Из таблицы видно, что значения функционального определителя близки к нулю. Следовательно, предположение о единой зависимости скорости горения от температуры поверхности физически вполне правомерно. По данным работы [7] для модельного баллиститного пороха Н при давлении $P=20$ атм. значение функционального определителя (по модулю) равно

$$|J| = (0.9 \div 0.6) \cdot 10^{-3} \frac{\text{см/сек}}{\text{атм}}$$

Рассмотрим применимость формулы (2) для модельного НЦ-пороха – пороха Н, и для ПП N=13%. Порох Н - баллиститный порох на основе коллоксилина (НЦ с содержанием 11.85% N) и нитроглицерина [7,8]

Для нитроглицерина энергия активации $E = 45 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, а для коллоксилина

$E = 43 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ [9,10]. В качестве энергии активации для данного пороха можно взять энергию активации коллоксилина, как единственно твердого вещества в данном порохе.

$B = 2,432 \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{см}}{\text{сек}} \right]$ [9]. Для нитроцеллюлозы с содержанием азота 13% (ПП N=13%) энергия активации E , определенная для различных интервалов температур у различных авторов существенно различается [10]. Но прослеживается тенденция увеличения энергии активации при увеличении содержания азота, также увеличивается. Поэтому для применения формулы (2) было взято значение

$E = 56 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ [10] и $\hat{A} = 1,0 \cdot 10^{21}$ [9]. На рис.2 приведены графики отношения скорости по формуле (2) к скорости по общепринятой зависимости $u = u_1 P$ (1) с соответствующими значениями единичной скорости u_1 для каждого из рассматриваемых НЦ-порохов.

График отношения скорости горения по формуле (2) к скорости по формуле (1) от давления

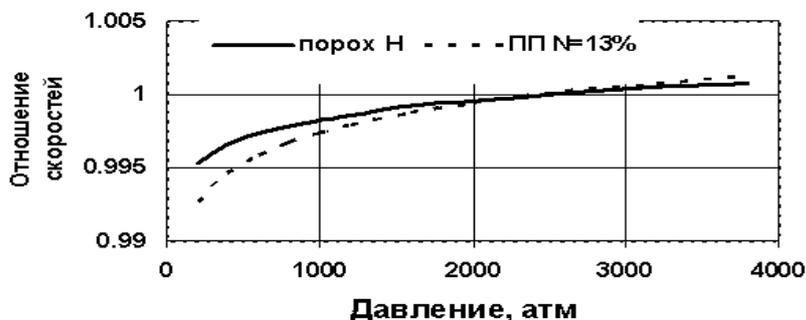


Рисунок 2

Из графиков видно, что максимальные различия в скоростях горения различие в значениях скоростей по формулам (1) и (2) не превышают 10% в интервале давлений от 200 до 4000 атм. Это подтверждает предположение о том, что существует единая зависимость скорости горения от температуры поверхности и закон горения в форме (2), наряду с общепринятой формулой (1), вполне приемлем для НЦ-порохов в широком интервале высоких давлений.

Такой подход не противоречит, а лишь подтверждает тепловую теорию Зельдовича [1]. В работе [3] как раз утверждается, что тепловая теория Зельдовича наиболее приемлема для высоких давлений горения, когда можно пренебречь тепловыделением в к-

фазе по сравнению с теплом, поступающим из г-фазы. В этом случае процесс горения контролируется газофазными химическими процессами тепловыделения. А к-фаза в этом случае рассматривается как инертное тело, тепловая инерционность которого определяет, в частности, нестационарное горение при динамически изменяющемся давлении.

Экспериментальные исследования по определению распределения температуры в волне горения показывают, что для пороха Н в интервале давлений до 30 атм имеются существенные пульсации температуры в г-фазе. От 30 атм. и выше, профиль температуры представляет собой более гладкую кривую от начальной температуры вплоть до

РАЗДЕЛ I. ТРУДЫ УЧЕНЫХ АЛТАЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

температур, больших температуры поверхности [11]. Имеющиеся пульсации температуры в г-фазе определяются процессами на поверхности горения. Но с ростом давления эти пульсации исчезают. Это говорит о том, что волна горения представляет собой волну разряжения, в которой вектор оттока продуктов разложения к-фазы направлен в противоположную сторону от вектора линейной скорости горения [9]. В этой волне все параметры изменяются непрерывно, без скачков, К этим параметрам можно отнести - распределение температуры от начальной до конечной температуры горения, а также плотность, которая изменяется от плотности к-фазы до плотности г-фазы. При постоянном давлении на поверхности горения устанавливается тепловое равновесие, т.е. поток тепла из г-фазы q_g в к-фазу равен потоку тепла q_k от поверхности горения вглубь к-фазы

$$q_k = q_g \quad (6)$$

Это означает, что уравнения теплопроводности для к-фазы и г-фазы в волне горения сопрягаются в соответствии с граничными условиями 4-го рода

$$\lambda_k \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = \lambda_g \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} \quad (7),$$

$$T_S = T_S(P), \text{ при } x = 0 \quad (8).$$

Так как при высоких давлениях температура горения $T_g = const$, и эта температура всегда равна температуре T_p [12], то изменение давления, при котором происходит горение, изменяет тепловой поток q_g в к-фазу, а не за счет изменения температуры горения. Изменение величины q_g осуществляется за счет изменения расстояния между поверхностью горения и зоной тепловыделения в г-фазе. В силу условий (7) и (8) изменяется и температура на поверхности горения $T_S = T_S(P)$. При этом температура поверхности $T_S = T_S(P)$ является параметром согласования между тепловым потоком к поверхности горения q_g и тепловым потоком от поверхности горения вглубь к-фазы q_k , и, соот-

ветственно, скоростью терморазложения к-фазы. Подтверждением этого могут служить формулы по оценке единичной скорости го-

рения $u_1 \left[\frac{см/сек}{атм} \right]$ в зависимости только от температуры в г-фазе для НЦ-порохов на труднотлетучих растворителях:

для нитроглицерина

$$u_1 = 0,000003 \cdot T_V^0 K - 0,0013,$$

для динитродигликоля

$$u_1 = 0,00000314 \cdot T_V^0 K - 0,002.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович, Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ/ Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ, т.12.,вып.11/12, с.498-524.
2. Мержанов, А.Г. К теории стационарного горения пороха/ А.Г. Мержанов, Ф.И. Дубовицкий - ДАН СССР, 1959 г.,т.129, №1, с.153-156.
3. Вилюнов, В.Н. К математической теории стационарной скорости горения конденсированного вещества/В.Н. Вилюнов.- ДАН СССР, 1961 г. т.136, №1, с.136-139.
4. Гальвиц, У. Артиллерийские пороха и заряды/ У.Гальвиц.- М., Из-во ОП, 1950 г., 194с.
5. Серебряков, М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет/ М.Е. Серебряков.- М., Оборонгиз, 1962 г., 703с.
6. Горст, А.Г. Пороха и взрывчатые вещества/ А.Г. Горст.- М., Машиностроение, 1978 г., 207с.
7. Новожилов, Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив/Б.В.Новожилов.- М., Наука, 1973 г., 176с.
8. Зельдович, Я.Б. Теория нестационарного горения пороха/Я.Б. Зельдович, О.И. Лейпунский, В.Б.Либрович.- М., Наука, 1975 г., 131с.
9. Леонов, Г.Н. Особенности механизма горения бездымных порохов при высоких давлениях/ Г.Н. Леонов.- Материалы Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», г.Томск, Из-во ТГУ,2002 г., с.88-89.
10. Андреев, К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ/ К.К. Андреев. М., Наука, 1966 г., 346 с.
11. Зарко, В.Е. Исследование профиля температуры в газовой фазе стационарно горящего пороха/В.Е. Зарко, Г.Н. Леонов, В.Г. Григорьев.-Физика горения и методы её исследования. ЧГУ, г.Чебоксары, 1975 г., с.27-37.
12. Зельдович, Я.Б. Импульс реактивной силы пороховых ракет./Я.Б. Зельдович, М.А. Ривин, Д.А. Франк-Каменецкий.- М., Оборонгиз, 196 с

Леонов Г.Н., д.ф.м.н., профессор, тел.290742, leonov-gn-dfmn@mail.ru, каф. высшей математики и математического моделирования Алтайского государственного технического университета им. И.И.Ползунова.