

## МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

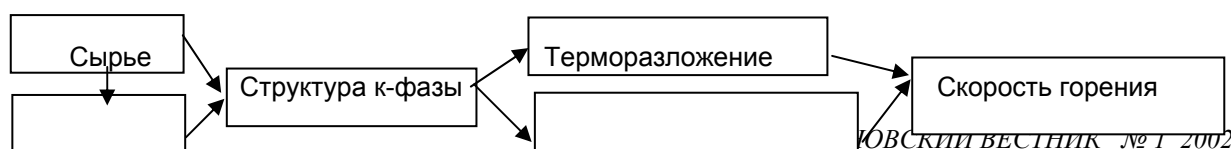
Г.Н. Леонов

Скорость горения к-систем на основе нитроцеллюлозы (НЦ) представляет собой сложный физико-химический процесс. Если рассматривать только артиллерийские пороха, в частности, чисто нитроцеллюлозные, пироксилиновые пороха, то некоторые экспериментальные данные трудно объяснить имеющимися представлениями о механизме их горения [1,2]. Прежде всего, иногда наблюдаются довольно существенные различия в скоростях горения при постоянном, или практически постоянном химическом составе, когда термодинамический расчет дает практически идентичные энергетические данные и составы конечных продуктов горения. Это наблюдается при определении влияния остаточной воды, остаточного растворителя (спирт+эфир), смену сырья (как целлюлозы так и нитроцеллюлозы), степени измельчения НЦ и удельной плотности топливных элементов на закономерности горения. По-видимому, это связано не столько с тепловой стороной горения, сколько с другими факторами, которые начинают сказываться с динамикой процесса при высоких давлениях. Среди факторов, которые никаким образом не учитываются в теоретических описаниях – это структура к-фазы этих к-систем. Как тепловая теория Я.Б. Зельдовича и другие теории рассматривают к-фазу как гомогенное, сплошное анизотропное твердое тело. В то же время для к-систем (порохов) на основе НЦ можно предложить вполне определенную схему образования и влияния пористости на горение (рис.1). С точки зрения тепловой теории горения для рассматриваемых к-систем на основе НЦ и для высоких давлений при условии их абсолютной гомогенности (сплошности) применим закон горения

$$u(P) = u_1 \cdot P^{\nu} . \quad (1)$$

При этом величина  $u_1$  полностью определяется энергетикой (рецептурой) к-системы, а  $\nu = n/2$ , где  $n$  - порядок реакций в г-фазе, где предполагается основное тепловыделение.

Формирование структуры к-фазы.  
Структура к-фазы топливных элементов к-систем на основе НЦ во многом определяется исходной структурой целлюлозы (Ц) и её производной, т.е. нитроцеллюлозы, ввиду того, что основные морфологические параметры структуры волокон Ц сохраняются и в НЦ (рис.1). Так внутренняя поверхность волокон НЦ может колебаться от 2 до 11  $m^2/gp$  в зависимости от степени нитрации и от исходного сырья [3]. Растворимость НЦ в растворителях (НГЦ, ДНГ, спирт+эфир), применяемых для штатных порохов, лежит в узких пределах от ~10,5 до ~12,5 % азота. Так как в любой партии НЦ имеется существенный разброс по содержанию азота (химическая неоднородность), то исходная структура хотя бы частично всегда сохраняется в готовом продукте. Кроме того, сама технология изготовления топливных элементов к-систем на основе чистой НЦ предполагает удаление летучего растворителя, что приводит к образованию пористой структуры к-фазы. Соответственно, структура к-фазы определяется двумя факторами: исходным сырьем и технологическими параметрами. В частности, усадкой для порохов на летучем растворителе и присадкой для порохов на труднолетучем растворителе. Таким образом, структура к-фазы к-систем (порохов) на основе НЦ всегда будет иметь гетерогенную структуру вследствие как химических, так и физических неоднородностей. При этом самой основной гетерогенностью является пористость к-фазы, которая носит многоуровневый характер, схема распределения которой приведена на рис. 2.



# МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Технология

Поверхность горения

Рис. 1.

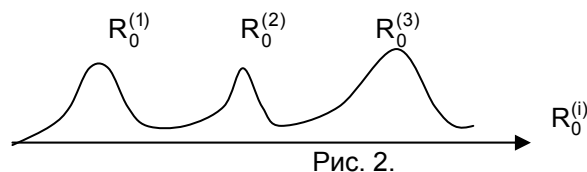


Рис. 2.

Условно ее можно разделить на пористости в зависимости от размеров и происхождения:

$10^{-3} \leq R_0^{(1)} \leq 10^{-1} \mu$  - пористость  $\eta_0^{(1)}$  волокон НЦ;

$10^{-1} \leq R_0^{(2)} \leq 10 \mu$  - технологическая пористость  $\eta_0^{(2)}$ ;

$R_0^{(3)} \geq 10 \mu$  - технологическая за счет порообразователей  $\eta_0^{(3)}$ .

То, что поверхность топливных элементов имеет «кратерообразный» характер, можно увидеть поверхности пористого пироксилинового пороха после принудительно гашения при сбросе давления.

Влияние пористости на горение. Каждая из пористостей влияет на скорость горения по своему механизму и это влияние определяется соотношением между характерными размерами пор  $R_0^{(i)}$  и величиной прогретого слоя  $\Delta = a/u$ . Пористость  $\eta_0^{(1)}$  и частично  $\eta_0^{(2)}$  определяют терморазложение к-фазы в узком подповерхностном слое  $\delta x_k$ , где идет разрушение к-системы как континуума (твердого тела) по топохимическому механизму на внутренних поверхностях [5]. В данной работе рассматривается влияние лишь пористости, размеры которой при высоких давлениях соизмеримы или больше толщины прогретого слоя  $\Delta$ , т.е. при которой  $2R_0^{(i)} \geq \Delta$ . Модель такой к-фазы рассматривалась в работах [4-9] и приведена на рис. 3.

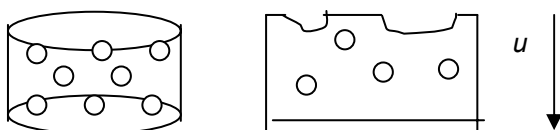


Рис. 3.

Эта геометрическая модель соответствует реальности, т.к. построена на анализе поверхности погашенных пористых пироксилиновых порохов.

Если предположить газонепроницаемость к-фазы, то в этом случае выполняется геометрический закон горения [1,2]. При полной газонепроницаемости к-фазы в работах [7,8] предложена геометрическая модель горения, которая в первом приближении показала возможное существенное влияния пористости на линейную скорость горения. Однако полной газонепроницаемости к-систем на основе НЦ не существует. По данным работы [4,9] при этом изменение пористости всего на 10% может привести к увеличению газопроницаемости с  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  дарси.

Если ввести относительную скорость горения  $\xi = u_n/u_0$ , где  $u_n$  - скорость горения пористой к-системы;  $u_0$  - скорость горения непористой к-системы той же природы, то величину  $\xi$  можно выразить соотношением:

$$\xi = \frac{1}{1 - \eta_0} (1 + \Delta \bar{S}). \quad (2)$$

Здесь величина  $\eta_0$  - пористость к-фазы, величина  $\Delta \bar{S}$  определяет относительное увеличение горячей поверхности за счет горения по порам. При этом при подходе поверхности горения к единичной поре она может воспламениться либо мгновенно, либо с некоторой задержкой воспламенения. Число пор, участвующих в горении определяется общей пористостью, размерами пор и глубиной проникновения продуктов горения вглубь к-фазы. В принципе абсолютно газонепроницаемых к-систем на основе НЦ не существует, глубина «изрытости» поверхности горения за счет

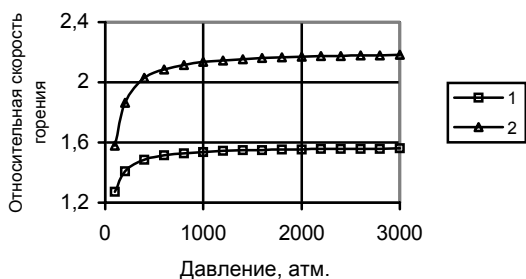
горящих пор интегрально определяется общей пористостью к-системы. Если время задержки воспламенения отдельной поры оценивать временем релаксации прогретого слоя, а глубину «изрытости»  $d$  определить через размеры пор в виде отношения  $k = d/R_0$ , то относительная скорость горения при выполнении условия

$$2R_0 \geq \Delta \left( \delta = \frac{\Delta}{R_0} \leq 2 \right) \text{ будет равна:}$$

$$\xi = \frac{1}{1-\eta_0} \left\{ 1 + \eta_0 \frac{3}{4} \left[ 4k - 4(k+1)\delta + (k+3)\delta^2 - \frac{2}{3}\delta^3 \right] \right\}. \quad (3)$$

На рис. 4 приведены графики изменения относительной скорости горения при различных начальных пористостях  $\eta_0$ .

Зависимость относительной скорости от давления



$R_0^{(3)} = 20\mu$  : 1- пористость  $\eta_0^{(3)} = 0,05$ ; 2- пористость  $\eta_0^{(3)} = 0,10$ .

Рис. 4.

Так как можно предположить, что при неизменной рецептуре (составе) и непористой структуре к-фазы единичная скорость горения в законе горения (1), т.е.  $u_1 = const$ , то логически следует увеличение показателя  $\nu$  в законе горения при высоких давлениях за счет увеличения эффективной поверхности горения на  $\Delta\bar{S}$  [9]:

$$\nu_n = 1 + \Delta\nu_n \text{ и } \Delta\nu_n = \frac{\ln \xi}{\ln P}. \quad (4)$$

Так  $\xi \geq 1$ , то и показатель в силу (4) в законе (1) горения пористой к-системы  $\nu_n \geq 1$ .

Уплотнение к-фазы и скорость горения. Экспериментально при горении к-систем на основе НЦ в динамических условиях горения (в замкнутом и полужамкнутом объемах) происходит необратимое уплотнение к-фазы

после спада давления. При этом четко прослеживается два участка по давлению. Первый до некоторого критического давления  $P^*$  определяет только упругое, обратимое уплотнение, и второй участок давлений, больше  $P^*$ , когда наступает пластическое, необратимое уплотнение к-фазы. На основе имеющихся экспериментальных данных была построена феноменологическая модель уплотнения к-фазы при динамическом

горении. Если обозначить через  $z = \frac{\rho_n - \rho_n^0}{\rho_0 - \rho_n^0}$  относительное уплотнение к-фазы, динамика изменения  $z$  с давлением определяется моделью [9]:

$$\begin{cases} \frac{dz}{dP} = K, & P \leq P^* \\ \frac{dz}{dP} = k_1 z - k_2 z^2, & P > P^* \end{cases}. \quad (5)$$

На рис. 5 приведены графики относительного уплотнения при различных значениях  $z^* = z(P^*)$ . Численные значения  $P^*$  определяются многими факторами: исходной пористостью  $\eta_0$ , начальной температурой, рецептурными факторами, остаточными водой и спирто-эфиром, различными пластифицирующими, флегматизирующими и технологическими добавками. На рис. 6 приведены графики изменения  $P^*$  от температуры к-фазы при  $\eta_0 = 0,05$ .

Так как в процессе горения при динамическом изменении давления происходит уплотнение, то, соответственно, происходит изменение эффективной поверхности горения, что приводит к изменению закономерностей горения, изменению показателя в законе горения. На рис. 8 приведены графики изменения относительной скорости горения от давления при различных начальных температур и  $\eta_0 = 0,05$ . На рис.9 приведен график изменения показателя в процессе горения пористой к-системы с учетом уплотнения к-фазы в динамических условиях горения.



# МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

P

Рис. 9.

Данная модель горения описывает и основные закономерности горения полностью газпроницаемых к-систем. Моделирование проводилось для специфической к-системы, какой является материал типа «СГ». И в этом случае было показано, что показатель в законе скорости растет до 1,4 ( $\nu > 1$ ), а глубина фронта горения характеризуется значениями  $k = (16 \div 20)$  до момента начала уплотнения, после чего начинает резко падать.

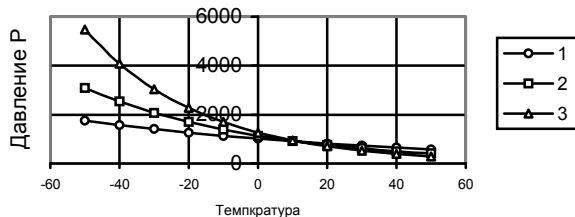
Температурный коэффициент скорости горения. Для практических целей влияние начальной температуры на скорость горения удобно учитывать с помощью температурного коэффициента скорости горения  $\beta$ , который позволяет определить изменение скорости горения с температурой  $T$  относительно некоторой базовой температуры  $T_0$ :

$$u(T) = u(T_0)e^{\beta(T-T_0)}. \quad (6)$$

Из (6) для непористых к-систем, для которых  $\beta > 0$ , увеличение температуры приводит к увеличению скорости горения, а уменьшение температуры к соответствующему падению скорости, что вполне соответствует закону Аррениуса о влиянии температуры на скорость химической реакции. Но для пористых к-систем на основе НЦ и модель и экспериментальные данные показывают нетривиальное поведение скорости горения от начальной температуры. Физически это можно объяснить результирующим действием двух факторов, действующих в противоположных направлениях. Например, при увеличении начальной температуры закон (6) предполагает увеличение скорости горения. Но для пористой к-системы с увеличением температуры приводит к более интенсивному процессу уплотнения, что хорошо видно из графиков рис.6 и рис.7, что, в свою очередь, приводит к более резкому падению относительной скорости горения (рис.8). И обратная картина наблюдается при уменьшении температуры к-фазы. Если обозначить через  $\beta_0$  температурный коэффициент скорости горения непористой к-системы, температурный коэффициент скорости горения пористой к-системы можно определить следующим выражением [9]:

1 -  $z^* = 0,01$ , 2 -  $z^* = 0,05$ , 3 -  $z^* = 0,075$ , 4 -  $z^* = 0,1$ .

Рис. 5.



1 – 0% фл., 2 – 5% фл., 3 – 10% фл.

Рис. 6.

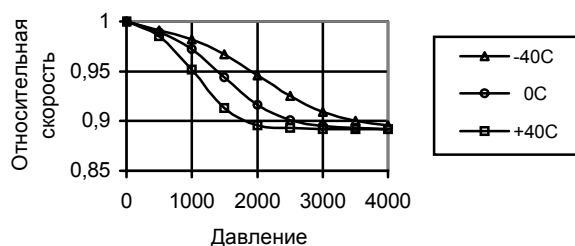


Рис.7.

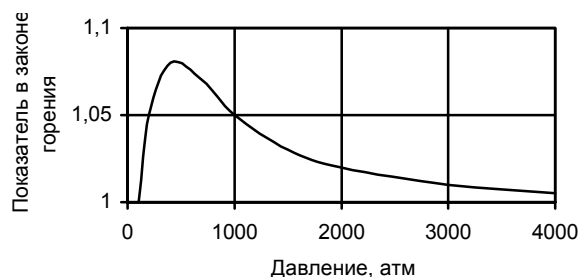
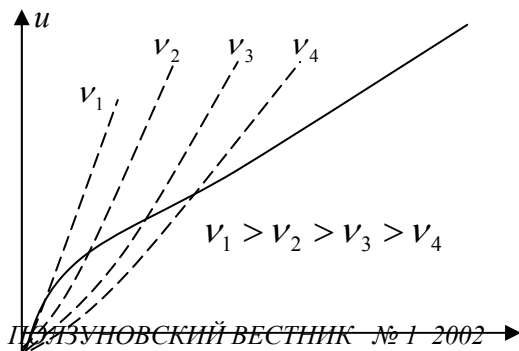


Рис.8.



$$\beta = \beta_0 + \Delta\beta, \text{ где } \Delta\beta = \frac{1}{T - T_0} \ln \left( \frac{\xi(T, P)}{\xi(T_0, P)} \right). \quad (7)$$

Структурная составляющая температурного коэффициента скорости горения  $\Delta\beta$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от соотношения  $\frac{\xi(T, P)}{\xi(T_0, P)}$ , которое может быть как больше единицы, так и меньше единицы. Если процесс уплотнения идет более интенсивнее с ростом температуры в процессе горения в динамических условиях, чем увеличение скорости горения, то величина  $\beta$  будет уменьшаться. На рис. 10 приведены графики изменения температурного коэффициента скорости горения от давления для к-системы при  $\eta_0 \approx 0,05$ ,  $R_0 = 10 \mu$  и  $\beta_0 = 0.003 \text{ } 1/\text{град}$ .

Из графиков видно, что при отрицательных температурах скорость горения на определенных интервалах динамического давления может быть выше, чем при положительных температурах. Этот факт неоднократно был подтвержден экспериментальными данными для пористых пироксилиновых порохов при их испытании в условиях динамического горения в манометрической камере (бомбе). Так как процесс уплотнения во многом зависит от начальной пористости, остаточных воды и спирто-эфира, различных пластифицирующих и иных добавок, то динамику уплотнения можно менять в довольно широких пределах, и, соответственно, и температурную чувствительность скорости горения к-систем на основе нитроцеллюлозы.

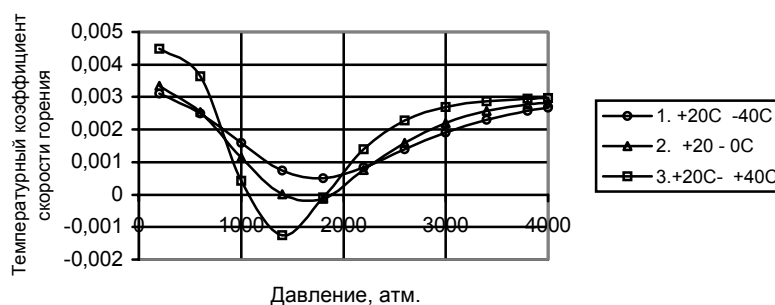


Рис. 10.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М., Оборонгиз, 1962. – 703 с.
2. Corner J., Theory of the interior ballistics of guns, New York-London, 1950 –530 с.
3. З.А. Роговин., Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
4. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйков С.В., Переход горения конденсированных систем во взрыв, М.: Наука, 1973.
5. Андреев К.К., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
6. Беляев А.Ф., Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1968.
7. Аксенов В.С., Когарко С.М., Леонов Г.Н., Любимов А.В., Парфенов А.К., Чиков В.М., О возможном механизме горения топлив (порохов) с несвязанной пористостью, Тезисы докладов 5-го всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, ИХФ АН СССР, 1977. - С.35-36.
8. Аксенов В.С., Борисов В.А., Леонов Г.Н., Любимов А.В., Парфенов А.К., Чиков В.М., Модель горения конденсированных систем с несвязанной пористостью, ФГВ. 1980. - № 1. - С.140-143.
9. Леонов Г.Н., Влияние пористости на закономерности горения конденсированных систем. В кн. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Новосибирск: Наука, С.84-94. 2001.