

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ НА ГОРЕНИЕ НЦ-Порохов в динамических условиях роста давления

Леонов Г.Н.

Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул

Аннотация. Проводится анализ влияния нескольких видов пористости на процесс горения порохов на основе нитроцеллюлозы. Описываются математические модели и приводятся результаты численных экспериментов.

Ключевые слова: порох, пористость, горение.

Горения порохов на основе нитроцеллюлозы (НЦ) представляет собой сложный физико-химический процесс. Если рассматривать только артиллерийские пороха, в частности, чисто нитроцеллюлозные, пироксилиновые пороха (НЦ-пороха), то некоторые экспериментальные данные по скоростям их горения трудно объяснить имеющимися представлениями о механизме их горения [1,3,4], в частности, только тепловыми представлениями о горения. Так могут наблюдаться довольно существенные различия в скоростях горения одной марки пороха при постоянном, или практически постоянном химическом составе. Так термодинамический расчет дает практически идентичные энергетические характеристики и данные по составам конечных продуктов горения. Кроме того, наблюдается не пропорциональное изменение скорости горения от остаточных воды и летучего растворителя растворителя (спирт+эфира) и ряд других фактов [1,3,4]. По-видимому, все это может быть связано не столько с тепловой стороной горения, сколько с другими факторами, которые начинают сказываться с динамикой процесса горения при высоких давлениях. Среди факторов, которые никаким образом не учитываются в теоретических описаниях горения порохов – это структура к-фазы. И тепловая теория Я.Б.Зельдовича и другие теории рассматривают к-фазу как гомогенное, сплошное анизотропное твердое тело. В тоже время практика показывает, что это далеко не так [1]. Общеизвестно, что структура твердых тел образуется в процессе их формирова-

ния. Для НЦ-порохов формирование итоговой не гомогенной структуры связано с сырьем и технологией изготовления топливных элементов

Для непористых порохов на основе НЦ для практических целей применяется степенной закон горения

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

Причем для высоких давлений на основе экспериментальных данных для непористых НЦ-порохов можно принять $\nu = 1$. Численные значения единичной скорости горения u_1 полностью определяется энергетикой (рецептурой) к-системы.

Согласно схеме рис.1 структура к-фазы топливных элементов НЦ-порохов 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. Внутренняя поверхность волокон НЦ может колебаться от 2 до 11 m^2/gr в зависимости от степени нитрации и от исходного сырья [2]. Кроме того, растворимость НЦ в растворителях (НГЦ, ДНГ, спирт+эфир), применяемых для штатных артиллерийских НЦ-порохов зависит от содержания азота и 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, прежде всего нерастворимой части, всегда сохраняется в топливных элементах. Необходимо отметить, что технология изготовления топливных элементов к-систем на основе чистой НЦ предполагает удаление летучего растворителя, что также приводит к образованию пористой структуры. Соответственно, структура к-фазы определяется двумя факторами: исходным сырьем и технологическими параметрами. Таким образом, структура к-фазы к-систем НЦ-порохов всегда будет иметь гетерогенную структуру вследствие как химических, так и физических неоднородностей. При этом основной гетерогенностью является пористость к-фазы, которая носит многоуровневый характер. Условно ее можно разделить на пористости в зависимости от размеров и природы образования:

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

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

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

Каждая из пористостей $\eta_0^{(i)}$ влияет на скорость горения по собственному 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 её в узком приповерхностном слое δx_κ , где идет разрушение к-системы как континуума (твёрдого тела) по топохимическому механизму на внутренних поверхностях [5]. В данной работе рассматривается влияние лишь пористости, размеры которой при высоких давлениях соизмерима или больше толщины прогретого слоя Δ , т.е. при которой $2R_0^{(i)} \geq \Delta$. Модель такой к-фазы рассматривалась в работах [8-10] и приведена на рис.1.

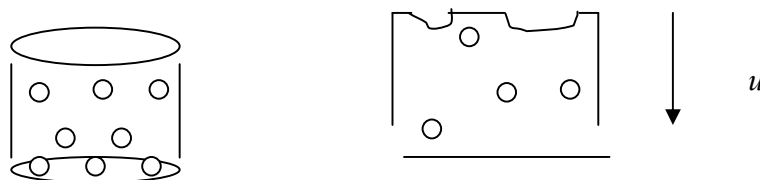


Рис.1.

При условии $2R_0^{(i)} \geq \Delta$ в силу геометрического закона горения [1,3] поверхность горения должна иметь неровный, изрытый, «кратерообразный» характер. То, что поверхность топливных элементов имеет «кратерообразный» характер, можно увидеть поверхности пористого пироксилинового пороха после принудительно гашения при сбросе давления.

При полной газонепроницаемости к-фазы в работах [8,9] предложена геометрическая модель горения, которая в первом приближении показала существенное влияние пористости на линейную скорость горения. Однако полной газонепроницаемости к-систем на основе НЦ. По данным работы [5,10] изменение пористости к-фазы 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 ξ можно выразить соотношением:

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

Здесь величина η - это пористость к-фазы, величина $\Delta\bar{S}$ определяет относительное увеличение горячей поверхности за счет горения по порам. При подходе фронта горения к единичной поре она может воспламениться либо мгновенно, либо с некоторой задержкой воспламенения. Число пор, участвующих в горении на единице поверхности определяется общей пористостью, размерами пор и глубиной проникновения продуктов горения вглубь к-фазы. Так как абсолютно газонепроницаемых порохов на основе НЦ нет, то глубина «изрытости» поверхности горения за счет горящих пор интегрально определяется общей пористостью к-системы и глубиной проникновения продуктов горения вглубь пористой к-фазы. 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 $2R_0 \geq \Delta \left(\delta = \frac{\Delta}{R_0} \leq 2 \right)$ будет равна:

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

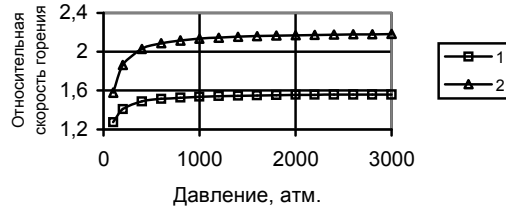
Так как можно предположить, что при неизменной рецептуре (составе) и непористой структуре к-фазы единичная скорость горения в законе горения (1), т.е. $u_1 = const$, то логически следует увеличение показателя ν в законе горения при высоких давлениях за счет увеличения эффективной поверхности горения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

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

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

На рис.2 приведены графики изменения относительной скорости горения при различных начальных пористостях η_0 и равномерно распределенных порах одного размера.

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.2.

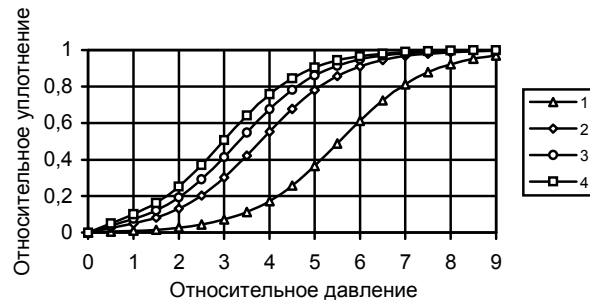
Экспериментально было выявлено, что при горении пористых НЦ-порхов в динамических условиях горения (в замкнутом и полужамкнутом объемах) происходит необратимое уплотнение к-фазы, т.е. удельная плотность топливных элементов увеличивается. При этом прослеживается два отрезка по давлению, на которых характер уплотнения существенно различен. На первом отрезке от $P_0 = 1$ атм. до некоторого давления P^* происходит только упругое, обратимое уплотнение.

Второй участок – это давления свыше P^* , на котором происходит необратимое уплотнение к-фазы. На имеющихся экспериментальных данных была построена феноменологическая модель уплотнения к-фазы в динамических условиях горения. Если ввести $z = \frac{\rho_n - \rho_n^0}{\rho_0 - \rho_n^0}$ относительное уплотнение к-фазы, то динамика изменения z с давлением определяется моделью [10]:

$$\begin{cases} \frac{dz}{dP} = K, & P \leq P^* \\ \frac{dz}{dP} = kz(1-z^2), & P > P^* \end{cases} \quad (5).$$

Значения постоянных K и k определялись их экспериментальных данных. На рис.3 приведены графики относительного уплотнения $z = z(P/P^*)$ при различных начальных значениях z^* . Численные значения давлений P^* определяются многими фактора-

ми: исходной пористостью η_0 , начальной температурой, рецептурными факторами и т.п.



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

Рис.3.

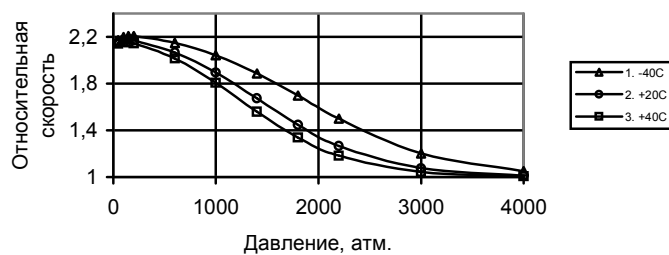
Так как в процессе горения при динамическом изменении давления происходит уплотнение, то, соответственно, происходит изменение эффективной поверхности горения, что в свою очередь влечет изменение скорости горения и изменение показателя в законе горения. На рис. 4 приведены графики изменения относительной скорости горения от давления $\xi = \xi(P)$ при различных начальных температурах с учетом уплотнения.

Видно, чем выше начальная температура, тем интенсивнее процесс уплотнения, т.е. уменьшается текущая пористость и избыточная поверхность горения $\Delta \bar{S}$, тем быстрее скорость горения пористого пороха стремится к скорости горения непористого.

Так как относительная скорость горения является функцией давления, то и показатель в законе скорости горения должен быть функцией давления (4).

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

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



$$\eta \sim 0,06, R_0 = 50\mu.$$

Рис.4.

Из (6) видно, что 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 НЦ-порохов 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 пористого НЦ-пороха с увеличением температуры происходит более интенсивное уплотнение к-фазы. Это, в свою очередь, приводит к более резкому падению относительной скорости горения. И обратная картина наблюдается при уменьшении начальной температуры топливных элементов. Если обозначить через β_0 температурный коэффициент скорости горения непористого НЦ-пороха, то температурный коэффициент скорости горения пористого НЦ-пороха можно оценить следующим выражением [10]:

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

Структурная составляющая температурного коэффициента линейной скорости горения $\Delta\beta$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от отношения $\frac{\xi(T, P)}{\xi(T_0, P)}$, 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 β будет уменьшаться.

Литература

1. Граве И.П. Внутренняя баллистика. Пиростатика. – Арт. академия им. Дзержинского, Л, 1938. – 351 с.
2. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. – М.: Оборонгиз, 1962. – 703 с.
3. Corner J. Theory of the interior ballistics of guns. – New York-London, 1950 – 530 с.
4. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972.
5. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйков С.В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973. – 292 с.
6. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, – 346 с.
7. Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. – М.: Наука, 1968. – 255 с.
8. 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.
9. 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, N 1, с.140-143.
10. Леонов Г.Н., Влияние пористости на закономерности горение конденсированных систем// В кн. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. – Новосибирск: Наука, 2001, с. 84-94.