

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

О. Ф. Шлёнский, Н. Н. Лясникова, Е. С. Соколов-Бородкин

ПАРАМЕТРЫ И РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ - КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

**Москва
2009**

УДК 536.46, 662.42

ББК 24.54:35.63

Ш68

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

В. М. Аристов

Доктор технических наук,

начальник сектора Федерального центра двойных технологий “Союз”

А. А. Контелов

Шлёнский О. Ф.

Ш68 Параметры и режимы горения конденсированных систем /
О. Ф. Шлёнский, Н. Н. Лясникова, Е. С. Соколов-Бородкин.
– М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – 135 с.

ISBN 978-5-7237-0739-9

Представлены сведения об основных параметрах математических моделей горения конденсированных систем в различных режимах. Показано, что учет термодинамических характеристик фазовых переходов, сопровождаемых химическими реакциями, позволяет объяснить и описать особенности горения конденсированных систем и отличия от горения газовых смесей.

Предназначено для инженеров и научных работников, специализирующихся в области физики и теории горения и взрыва.

УДК 536.46, 662.42

ББК 24.54:35.63

ISBN 978-5-7237-0739-9

© Оформление. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2009

© Шленский О. Ф., Лясникова Н. Н.,
Соколов-Бородкин Е. С., 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Режимы и параметры процессов горения конденсированных систем (КС) определяются свойствами их компонентов, законами физической химии и уравнениями тепломассопереноса [1].

Важной особенностью процесса горения КС является наличие границы раздела фаз. Прерывный, скачкообразный характер фазового превращения, как это следует из уравнения состояния КС (приращение энтропии $\Delta S \neq 0$, приращение объема $\Delta V \neq 0$), исключает возможность постепенного протекания процесса одновременно по всей массе вещества [2]. Гетерогенная реакция и фазовый переход начинаются в микрочастицах газовой фазы. Испаряющиеся компоненты КС и продукты реакций термического разложения (термолиза) заполняют собой микрочастицы, которые при медленном нагреве разрастаются до размеров пузырьков и полостей. С ростом числа частиц и пузырьков они сливаются друг с другом, образуя единую поверхность горения, разделяющую конденсированную фазу (К-фазу) и зону горения газообразных продуктов термического разложения. Через приповерхностный слой КС происходит фильтрация газообразных продуктов разложения компонентов КС из глубинных слоев. Тепловой эффект испарения (или сублимации) КС блокирует рост температуры поверхности горения, форма которой существенно отличается от плоской. Взаимосвязь и скорости химических и фазовых превращений, их параметры входят в систему уравнений математических моделей горения КС.

Развитию теории горения КС в значительной мере способствовали достижения техники физического и аналитического эксперимента. Современные скоростные методы термического анализа, ИК-Фурье спектроскопии, методы флэш-пиролиза, линейного пиролиза, контактные методы анализа обеспечивают высокие темпы нагрева образцов вещества (до $10^5 - 10^7$ К/с), близко соответствующие темпам нагрева вещества во фронте горения КС [3].

При увеличении темпов нагрева температура поверхности горения КС возрастает. Ввиду сокращения времени развития пузырьков и полостей изменяется характер образования частиц, становится преобладающим гомогенное зародышеобразование (нуклеация), что оказывает автокаталитическое воздействие на скорость химической реакции термического разложения КС. Экспериментальным путем было установлено, что механизм химических реакций термического разложения многих КС, включая энергоемкие (энергонасыщенные) материалы (ЭМ) и полимеры [3], при высоких температурах (в/т), харак-

терных для фронта горения, может существенно отличаться от механизма этих процессов при низких температурах (н/т).

Указанные особенности термолиза КС заставляют критически относиться к использованию в математических моделях процессов горения КС результатов традиционных (стандартных) лабораторных испытаний образцов, проведенных при медленном нагреве ($2 - 50$ К/мин), поскольку специфика в/т превращений остаются вне поля зрения исследователей.

Целью данной публикации является ознакомление читателей с особенностями быстрых в/т фазовых превращений, которые не в меньшей степени, чем химические реакции, влияют на режимы горения КС, с методами их определения и моделирования. Используются общедоступные публикации в научной литературе преимущественно за последние два десятилетия.

Ограниченный объем издания не позволил рассмотреть процессы детонации КС и горения газообразных продуктов разложения КС, описываемые уравнениями газодинамики и химической кинетики, а также их взаимодействие с поверхностью К-фазы.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- α – коэффициент теплового расширения, 1/К.
 b – темп нагрева, К/с, К/мин.
 $T_{кр}$ – критическая температура, К.
 k_d – константа скорости деполимеризации, 1/с.
 k_n – константа скорости полимеризации, 1/с.
 E_d – энергия активации процесса деполимеризации, Дж/моль.
 E_d – энергия активации процесса деполимеризации, Дж/моль.
 $T_{0,1}$ – температура, соответствующая 1% убыли массы образца, К.
 $T_{0,01}$ – температура, соответствующая 10% убыли массы образца, К.
 ω – частота колебаний ангармонического осциллятора, 1/с.
 β – коэффициент ангармонизма осциллятора, безразмерная величина.
 x – смещение масс осциллятора, см.
 l – среднее расстояние между массами осциллятора, см.
 σ_c – напряжение, вызывающее потерю устойчивости осциллятора, Па.
 σ_0 – теоретическая прочность КС, Па.
 χ – коэффициент локальной перегрузки, безразмерная величина.
 T_m – температура плавления КС, К.
 v' – удельный объем газовой фазы в зародыше, м³/кг.
 v'' – удельный объем исходной К-фазы, м³/кг.
 γ – угол сдвига, рад.
 ε – относительная деформация, безразмерная величина.
 θ – краевой угол смачивания, рад.
 ψ – поправочный коэффициент формы зародыша, безразмерная величина.
 $\delta(d)$ – доля делокализованных атомов кристаллической решетки.
 c – относительная масса продуктов термоллиза.
 C – теплоемкость, Дж/г.
 ρ – плотность, г/см³.
 ϑ – коэффициент аккомодации, безразмерная величина.
 $F(T)$ – функция плотности источников(стоков) тепла, К/с.
 a – коэффициент температуропроводности, см²/с.
 w – скорость убыли массы, 1/с.
 E – эффективная энергия активации реакции термоллиза, Дж/моль.
 z – эффективный предэкспоненциальный множитель, с⁻¹.
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).
 t_{ad} – адиабатический период индукции воспламенения, с.
 Q – тепловой эффект реакции, Дж/г.
 T_s – температура поверхности горения, °С, К.
 T_o – начальная температура среды, °С, К.

$T_{кип}$ – температура кипения, °С, К.
 $T_{всп}$ – температура вспышки, °С, К.
 $T_{ф}$ – температура равновесного фазового перехода, °С, К.
 T_l – температура достижимого перегрева технически чистой КС, °С, К.
 T_* – температура достижимого перегрева чистого вещества, °С, К.
 δ – толщина реакционного слоя, мм.
 δ_T – толщина зоны прогрева, мм.
 q – тепловой поток, подводимый к поверхности, Вт/см².
 L – тепловой эффект фазового превращения, Дж/г, кал/г.
 u – скорость движения фронта горения, см/с.
 u_T – скорость движения тепловой волны, м/с.
 φ – градиент температуры, К/см.
 m_g – масса газа, г.
 m_n – масса пара, г.
 P_o – предэкспонент в выражении для упругости насыщенного пара, Па.
 k – константа скорости реакции, 1/с.
 $Q_{эф}$ – величина измеренного в опыте теплового эффекта, Дж/г.
 f – степень завершенности реакции, безразмерная величина.
 $\alpha_{эф}$ – эффективный коэффициент теплоотдачи, кал/(м² с).
 W_T – скорость распространения тепла (движения потока фононов), м/с.
 P_y – усилие прижима образца, Н.
 Ω – относительная масса, безразмерная величина.
 γ – угол сдвига, рад.
 ε – относительная деформация.
 $T_{кр}$ – критическая температура, К.
 p_T – давление газообразных продуктов терморазложения, Па.
 J – частота зародышеобразования в единице объема, 1/м³ с.
 J – частота зародышеобразования в данном объеме, /с.
 $T_{i\infty}$ – расчетная температура равновесного процесса термодеструкции.
 W_* – работа образования критического зародыша сферической формы, Дж.

Сокращения

КС – конденсированная система.
 ЭМ – энергоемкие материалы.
 н/т, в/т – низкие (высокие) температуры, низкотемпературные (высокотемпературные) режимы, реакции, процессы, области и т.п. вблизи T_i , $T_{ф}$ или T_l .
 СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез.
 ПММА – полиметилметакрилат.
 ПУ – полиуретан.
 ППУ – пенополиуретан.
 БУ – бутадиеновый каучук.

ПХА – перхлорат аммония.

ВВ – взрывчатое вещество.

К-фаза – конденсированная фаза.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

1.1. Термодинамические характеристики

1.1.1. Условия устойчивости фазового состояния

В термодинамике условием равновесия фазового превращения является равенство нулю приращения энергии Гиббса:

$$\Delta G = 0$$

при изменении температуры или давления.

Учитывая, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H, \Delta S$ – изменение энтальпии и энтропии, последнее соотношение позволяет определить температуру равновесного фазового превращения:

$$T_{\phi} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (1.1)$$

Условие и различные типы фазового равновесия типа “КС-пар” удобно анализировать с помощью диаграмм $G(p)$ и $G(T)$, которые изображаются изотермами и изобарами данного вещества. На рис. 1.1. и 1.2. изображены такие диаграммы двух фаз 1 и 2 в окрестности точки M – точки фазового равновесия, где выполняются условия $G_1 = G_2$, $p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$ (а).

Внизу на рис. 1.1. и 1.2. (б) показаны графики изменения производных от G по давлению и температуре. Ясно виден скачок этих производных ΔV и ΔS при параметрах фазового перехода первого рода. Форма изолиний для каждого конкретного вещества определяется уравнением его состояния. Вид приведенных изолиний удовлетворяет следующим термодинамическим соотношениям:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T &= V > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= -S < 0; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} < 0. \end{aligned}$$

Знак вторых производных в этих соотношениях определяется из условия устойчивого равновесия однородной однокомпонентной термодинамической системы:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0; \quad C_p > 0,$$

называемых условиями механической и термической устойчивости.

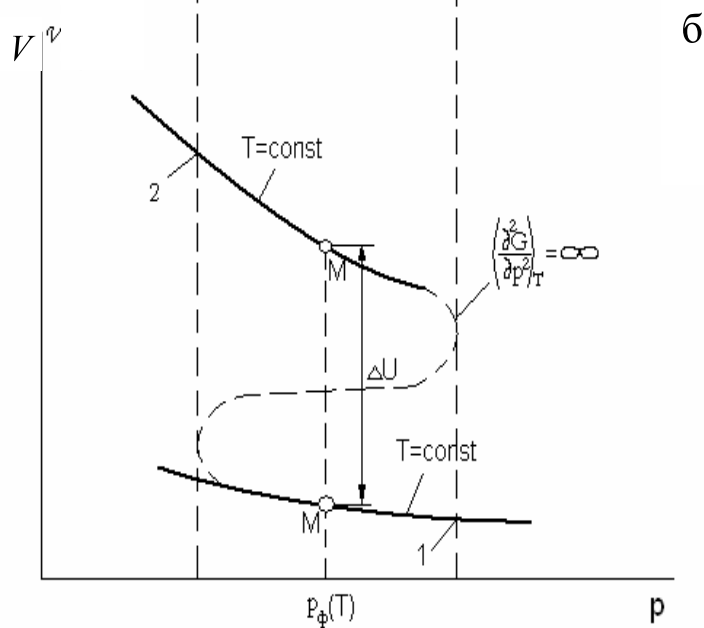
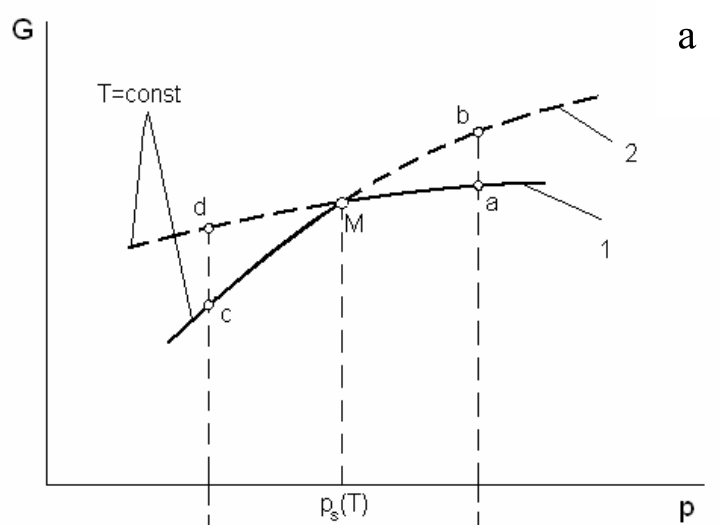


Рис.1.1. Изотермы в потенциальной диаграмме:
а – $G(p)$; б – $V(p)=(\partial G/\partial p)_T$;
1 – КС; 2 – газовая фаза

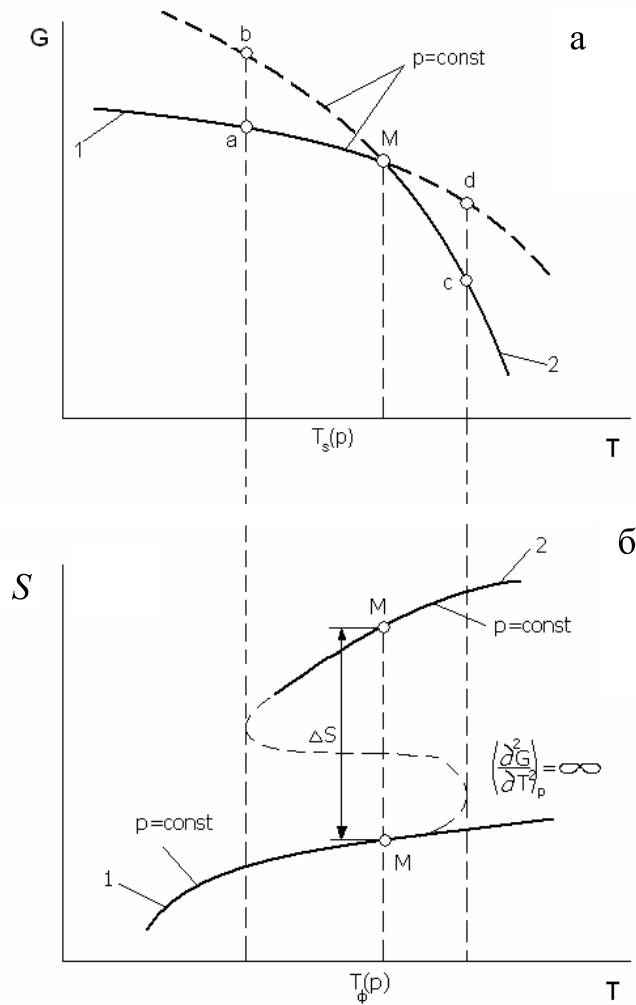


Рис. 1.2. Изобары в потенциальной диаграмме:

а – $G(T)$; б – $S(T) = (\partial G / \partial T)_p$;

1 – КС; 2 – газовая фаза

Отсюда следует, что при постоянном давлении $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$. Несоблюдение этих неравенств противоречит закону сохранения энергии.

Анализ диаграмм $G(T)$ и $G(p)$ позволяет сделать заключение о том, какая из двух фаз более устойчива. Отрезки линий от точки М до точек а и б соответствуют фазам 1 и 2, находящимся в условиях устойчивого равновесия, поскольку для них выполняется условие устойчивости:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T < 0.$$

Однако состояние, соответствующее каждой точке отрезка верхней линии от точки М до точки б, относительно менее устойчиво – метастабильно, ибо переход из него на нижний отрезок от точки М до точки а

приведет к уменьшению свободной энергии G на величину ΔG . Аналогичное заключение можно сделать относительно точек c и d .

Термодинамические системы могут находиться в метастабильном перегретом состоянии неограниченно долго, если приняты меры к тому, чтобы они не подвергались заметным возмущениям извне, и если возмущения, связанные с естественными флуктуациями, малы по сравнению с порогами устойчивости. Так, чистую жидкость при $p=const$ можно перегреть с увеличением ее объема V (рис. 1.3.) выше температуры фазового перехода T_ϕ без процесса парообразования [2].

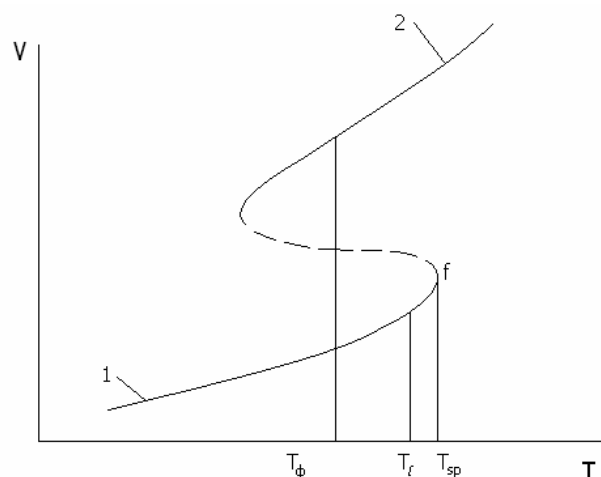


Рис. 1.3. Изобара $V(T)$:
1 – КС; 2 – газовая фаза

Перегрев происходит при интенсивном тепловыделении в объеме или подводе тепловой энергии к поверхности КС, что может происходить во фронте горения КС.

Естественным температурным ограничением области метастабильного состояния является крайняя правая точка f изолинии V, T , в которой направление касательной к кривой становится вертикальным, так как в этой точке производная $\frac{\partial V}{\partial T}$ и коэффициент теплового расширения α обращаются в бесконечность. Если система будет находиться в метастабильном состоянии, то сколь угодно малое возмещение (бесконечно малое приращение температуры dT или бесконечно малое падение давления dp) приведет ее в область абсолютно неустойчивых состояний (лабильную область). Следовательно, точка f определяет верхнюю границу метастабильного состояния перегретой конденсированной фазы. Переход от этой точки на линию 2 сопровождается поглощением теплоты фазового превращения L .

Геометрическое место (множество) точек, ограничивающих метастабильное фазовое состояние при различных давлениях, называется *спинодалью*, ей соответствуют температуры – $T_{\alpha \rightarrow \infty}(p) = T_{sp}(p)$. Спинодаль является верхней температурной границей фазового состояния К-фазы.

Соответственно, геометрическое место (множество) граничных точек полностью устойчивых состояний К-фазы при повышении температуры (одна из них точка М на рис. 1.1) называется *бинодалью*, ей соответствуют температуры – $T_b(p) = T_\phi(p)$. Положение линий бинодали и спинодали определяется уравнением состояния КС, кроме того, для определения положения спинодали вещества разработаны специальные уравнения [2].

Если при горении летучих КС реализованы условия термодинамического равновесия, то температура на поверхности горения T_s не превышает температуры T_ϕ , (в н/т области), тогда

$$T_s(p) \approx T_\phi(p).$$

Если нет термодинамического равновесия (о чем свидетельствует использование при моделировании кинетических уравнений), температура поверхности горения T_s лежит в диапазоне

$$T_\phi(p) \leq T_s(p) < T_{sp}(p).$$

Знака равенства в правой части нет, поскольку в опытах достижению спинодали препятствуют неограниченное возрастание теплоемкости КС и образование зародышей газовой фазы [2]. Диапазон температур $T_b \div T_{sp}$ при $p=0,1$ МПа невелик, обычно $T_{sp} = (1,2 - 1,3) T_b$, с ростом давления этот диапазон сужается. В критической точке $T_b = T_\phi = T_{кр}$. Линии бинодали и спинодали определяют естественные термодинамические ограничения роста температуры поверхности горения КС при интенсификации горения, которые необходимо учитывать при моделировании.

1.1.2. Полимерные системы

Полимерные системы широко используются в качестве компонентов твердых топлив (нитроклетчатка, полиуретан, бутадиеновые каучуки и др.). Для построения диаграмм, приведенных выше, и определения параметров бинодали и спинодали необходимо располагать уравнениями состояния исследуемых полимеров. Для полимеров на базе уравнения Ми–Грюнайзена в Институте высоких температур разработано широкодиапазонное калорическое уравнение состояния, которое, в частности, позволяет рассчитать бинодаль и спинодаль [4]. На рис. 1.4 изображены в качестве примера линии бинодали и спинодали для полиметилметакрилата (ПММА), сходящиеся в критической точке. На том же рисунке показаны изотермы для ПММА при высоких давлениях. На вставке приведены значения температур на спинодали T_{sp} и на бинодали T_b при нормальном дав-

лении и давлениях 1, 4, 50,0 МПа. Следует отметить, что температура на бинодали ПММА (200°С) близко соответствует температуре равновесного состояния этого полимера на границе раздела двух фаз “полимер – мономер”

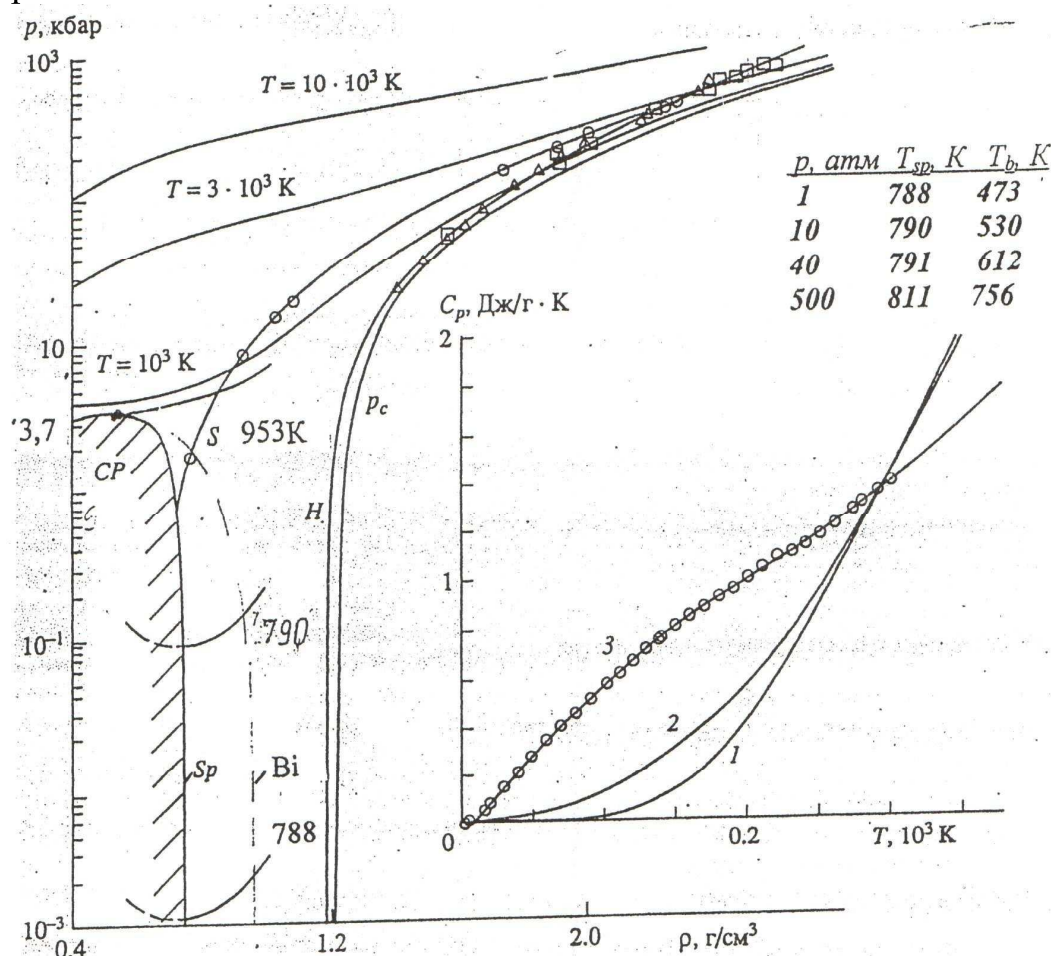


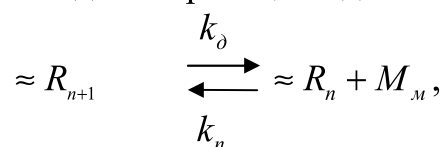
Рис. 1.4. Диаграмма состояний и линии бинодали и спинодали ПММА (Bi и Sp), CP – критическая точка, S – изоэнтропа расширения, H – ударная адиабата, p_c – кривая упругого сжатия. Вверху – изотермы. Справа на вставке – зависимость теплоемкости от температуры:

1 – модель Дебая, 2 – модель Тарасова, 3 – по уравнению состояния. Точки – результаты экспериментальных проверок [4]

(220°С), определяемой уравнением (1.2). Наклонной штриховкой показана область неустойчивых (лабильных) состояний ПММА – гипотетического, термодинамически неустойчивого полимерного газа. Температура на спинодали ПММА при $p=0,1$ МПа равна 515°С, что соответствует температуре на поверхности фронта при интенсивном горении. Таким образом, согласно термодинамическим представлениям тепловой эффект фазового превращения блокирует рост температуры поверхности горения КС при уве-

личении темпа нагрева. Параметры бинодали и спинодали многих полимеров, включая полиэтилен, полиуретан, близки к таким параметрам ПММА.

В отличие от низкомолекулярных однокомпонентных систем нагрев ряда полимеров сопровождается реакцией деполимеризации вида:



где M_m – мономер, k_δ и k_n – константы скорости деполимеризации (деструкции полимера) и скорости полимеризации, определяемые уравнениями

$$k_\delta = A_\delta \exp(-E_\delta / RT), \quad k_n = A_n \exp(-E_n / RT),$$

где E_δ и E_n – энергии активации указанных процессов, A_δ и A_n – соответствующие предэкспоненциальные множители [5].

Химическая термодинамика полимеров устанавливает связь энергий активаций деполимеризации и полимеризации с энтальпией процесса ΔH_n :

$$E_n - E_\delta = \Delta H_n, \quad (1.2)$$

которая определяется опытным путем калориметрическими методами.

Согласно теории абсолютных скоростей каждый их предэкспоненциальных множителей связан с энтропией активации (активированного комплекса), что позволяет характеризовать изменение энтропии при деструкции с предэкспоненциальными множителями:

$$\Delta S^0 = -R \ln(A_\delta / A_n).$$

Таким образом, процесс термического разложения ряда линейных полимеров при нагреве представляет собой конкуренцию двух процессов – деструкции и полимеризации, протекающую с суммарной скоростью

$$W_\delta = \frac{d[M_m]}{dt} = (K_\delta - K_n[M])[M_n],$$

где $[M_m]$ – концентрация мономеров, $[M_n]$ – концентрация циклов.

В условиях равновесия $\Delta G = \Delta H_n - \Delta S_n^0$, что позволяет определить температуру начала деструкции T_i для предельно равновесного процесса:

$$T_{i\infty} = \frac{E_n - E_\delta}{R \ln(A_n[M_m] / A_\delta)} = \frac{\Delta H_n}{R \ln(A_n[M_m] / A_\delta)}. \quad (1.3)$$

В табл. 1.1 приведены значения температур начала деструкции T_i ряда полимеров, рассчитанных как $T_{i\infty}$ и определенных различными метода-

ми термографии с темпом нагрева образцов $b = dT/dt = 5$ К/мин при начальной убыли массы 1 и 10% ($T_{i=0,01}$ $T_{i=0,1}$) соответственно.

Таблица 1.1

Температура начала термодеструкции некоторых полимеров

Полимер	$T_{i\infty}, ^\circ\text{C}$	$T_{i=0,01}, ^\circ\text{C}[5]$	$T_{i=0,1}, ^\circ\text{C}[6]$
Политетрафторэтилен	380	400	450
Полиэтилен	200	320	375
Полипропилен	300	300	340
Полистирол	230	310	340
ПММА	220	280	330

Высокие значения избытка свободной энергии термодеструкции ряда полимеров дают основание ожидать взрывного характера этой реакции по достижении спинодали [5], по аналогии с вскипанием перегретой жидкости. В термодинамике полимеров [5] дана оценка значений изменения свободной энергии ΔG перехода полимеров в гипотетическое газообразное состояние (из точки d в точку e на рис. 1.2):

$$\Delta G_{ag} = 8000 \text{ Дж/моль ("аморфное состояние" – "газ")},$$

$$\Delta G_{kg} = 16000 \text{ Дж/моль ("кристаллическое состояние" – "газ")}$$

и соответствующей энтальпии ΔH перехода “полимер – газ” $\Delta H_{ng} = 16 - 32$ кДж/моль. Температура фазового превращения $T_\phi = \Delta H_{ng} / \Delta S_{ng}$ в полимерных системах не реализуется.

1.1.3. Неорганические вещества кристаллического строения

Кристаллическим строением обладают такие ВВ, как азиды и фульминаты металлов, перхлораты и др., поэтому описание их свойств имеет важное значение в теории горения. Для описания термодинамических свойств кристаллических систем обычно используют уравнение Ми–Грюнайзена и его модификации специально для высокоэнергетических воздействий. Калорические уравнения состояния на основании уравнения Ми–Грюнайзена разработаны в Институте общей и неорганической химии для неорганических материалов кристаллического строения [7]. Уравнения состояния позволяют определить зависимость изменения объема от температуры и рассчитать положение линии спинодали как множества точек термодинамически неустойчивых состояний по отношению к

бесконечно малым возмущениям (конечное изменение свойств при бесконечно малом (dT) приращении температуры).

На рис. 1.5 приведены графики изменения доли делокализованных атомов $\delta(d)$ кристаллической решетки (находящихся в зоне подвижности и удаления с поверхности раздела фаз), которая соответствует изменению объема в зависимости от роста температуры. На графике четко видна область метастабильных состояний и точка поворота графика вверх, в которой касательная занимает вертикальное положение. Такое положение касательной характеризует потерю термодинамической устойчивости и переход КС в лабильное состояние.

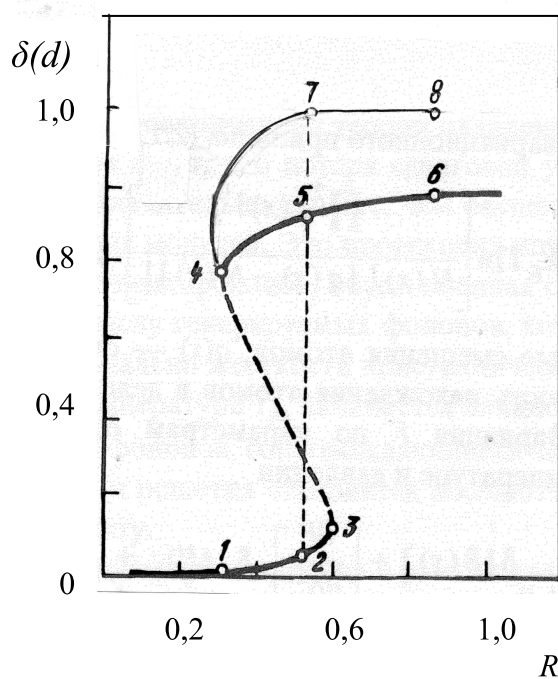


Рис. 1.5. Температурная зависимость доли делокализованных атомов кристаллической решетки:
 участок 1–2 – кристаллическая устойчивая фаза;
 точка 2 – точка бинодали;
 участок 2–3 – метастабильное состояние;
 участок 3–4 – участок предельно нестабильных состояний;
 участок 5–6 – устойчивая жидкая фаза;
 участок 7–8 – газовая фаза;
 H_0 – модельный гамильтониан

В соответствии с такими расчетами линии спинодали при сублимации соответствует множество точек температур потери устойчивости кристаллических решеток при различных давлениях.

1.1.4. Условия устойчивости тепловых колебаний

Термодинамические представления о спинодали получили физическое истолкование в квантовой теории [8] и физической химии с учетом потенциалов взаимодействия атомов и молекул [9,10]. В статистической физике и квантовой химии резкое (скачком) изменение свойств КС при фазовом переходе связано с потерей устойчивости колебаний масс ангармонических осцилляторов, которые моделируют тепловое движение атомов, молекул и молекулярных групп. Уравнение движения масс осцилляторов по Фейнману отвечает уравнению:

$$m\omega^2 x - \beta x^2 - \beta \langle y^2 \rangle_0 = 0,$$

где x – смещение положения равновесия масс гармонического осциллятора, ω – частота колебаний в гармоническом приближении, β – коэффициент ангармонизма осциллятора, $\langle y^2 \rangle_0$ – корреляционная функция смещения масс, определяемая с помощью матрицы плотности распределения координаты x при квантовомеханическом описании,

$$\langle y^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right).$$

Решение дифференциального уравнения определяет координату x :

$$x = \frac{m\omega^2}{2\beta} \left[I + \sqrt{1 - \left(\frac{2\beta}{m\omega^2} \right)^2 \langle y^2 \rangle_0} \right].$$

С ростом температуры координата x возрастает и объем системы увеличивается. При обращении подкоренного выражения в нуль колебания осциллятора теряют устойчивость, так как x становится мнимым числом и осциллятор распадается на отдельные, не связанные между собой массы.

При этом коэффициент теплового расширения осциллятора $\alpha = (dl/dT)/l$, где l – расстояние между массами,

$$\alpha = \frac{\beta \cdot k / (f_e^2 l)}{\sqrt{I - \left(\frac{2\beta}{m\omega^2} \right)^2 \langle y^2 \rangle_0}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2, \quad (1.4)$$

где $f_e = \omega^2 m$, обращается в бесконечность, что соответствует вертикальному положению касательной к кривой $V(T)$ на рис.1.3 в точке f .

Для дальнейших расчетов следует задаться видом потенциала взаимодействия масс. Для моделирования межмолекулярного взаимодействия (МВ) и валентных связей хорошие результаты получены с использованием потенциалов Леннард–Джонса и Морзе. Тогда выражение (1.4) приобретает следующий вид:

$$\alpha = \alpha_0 [1 - T/T_c]^{-1/2}, \quad (1.4')$$

где α_0 – коэффициент теплового расширения при 0 К., T_c – критическая температура потери устойчивости колебаний осциллятора, которая зависит от давления:

$$T_c = \frac{D}{eR} (1 + e p_d) \quad (1.5)$$

где p_d – безразмерное давление, $p_d = \kappa_p p$, κ_p – коэффициент, связанный с характеристиками потенциала и осциллятора, $p_d \ll 1$.

Для потенциала Леннард–Джонса критическая температура равна:

$$T_c = 0,163D/R,$$

где D – глубина потенциальной ямы потенциала Леннарда–Джонса.

По достижении критической температуры независимо от темпа нагрева согласно уравнению (1.4') $\alpha \rightarrow \infty$. При этом объем КС скачком увеличивается, что свидетельствует о переходе вещества из конденсированного в газообразное состояние с другими МВ (на рис. 1.3 переход от точки f на кривую 2). Зависимость критической температуры от давления (1.5) фактически соответствует спинодали данной КС на небольшом участке изменения давления: $T_c(p) = T_{sp}(p)$.

На основании (1.5) можно приближенно, без учета перекрестного взаимодействия осцилляторов соседних групп, определить, до какой наибольшей температуры может быть нагрета КС. Например, если энергия МВ рассматриваемых нитросоединений не превышает 32 кДж/моль, то согласно (1.5) критическая температура перехода в газовую фазу таких соединений при горении не превысит 400 °С.

Показано [9,10], что уравнение (1.5) справедливо не только для одиночного осциллятора, но и для осцилляторов, объединенных в кристаллические решетки и полимерные цепочки. В последнем случае следует учитывать перекрестное взаимодействие отдельных молекулярных групп посредством суммирования соответствующих единичных энергий [11]. В случае моделирования фазового превращения “полимер–газ” в уравнение (1.5) следует подставить энергию МВ данного полимера. Энергии МВ многих полимеров лежат в пределах 16 – 36 кДж/моль, что соответствует критическим температурам до 500 °С. По достижении температуры T_c $\alpha \rightarrow \infty$ и происходит фазовый переход “полимер – газ”. Полимеры в состоянии гипотетического короткоживущего “полимерного газа” термодинамически неустойчивы и, обладая избытком свободной энергии, могут взрываться [5]. Под действием инерционных сил, возникающих при тепловых колебаниях и вращении молекулярных групп, макромолекулы разрываются на фрагменты [12]. Например, для полиолефинов предельная длина фрагмента при 520 К соответствует молекулярной массе около 70 .

На основании теории устойчивости колебаний ангармонических осцилляторов разработаны методы расчета температуры начала термодеструкции полимеров различного химического состава по вкладам (инкрементам) групп с помощью компьютерного моделирования [9,10]. Например, такой расчет дает значение T_i нитроцеллюлозы, равное 313, 345,361 °С в зависимости от числа замещения гидроксильных групп на нитрогруппы (одна, две, три соответственно) при темпе нагрева 5 К/мин.

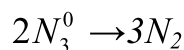
Анализ потери устойчивости осцилляторов дет основании считать, что например, по достижении в опытах [3] критической (предельной) тем-

пературы 415 °С азид серебра распадается на ионы со скоростью, соответствующей времени одного периода колебаний осцилляторов

$$w = z = 1/\omega = 10^{12} - 10^{13} \text{ 1/c}, \quad (1.6)$$

т.е. со скоростью, равной частотному множителю $z=10^{-12} - 10^{-13} \text{ c}^{-1}$.

За распадом осциллятора следует реакция



с выделением энергии 10,3 эВ в течение времени порядка 10^{-7} c [13].

Такой результат свидетельствует, как отмечено в [13], о неприменимости уравнения Аррениуса при определении скорости реакции, так как оно дает значение указанной скорости термолитиза азиды серебра в условиях горения при нереальной температуре порядка 7000 °С, в то время как адиабатическая температура терморазложения составляет около 6000 °С

Высокоскоростной распад азиды серебра при горении этого соединения реализуется в результате движения фронта тепловой волны со скоростью распространения потока фононов – квантов энергии упругих волн $u=10^5 \text{ см/с}$ (см. ниже). При этом коэффициент теплового объемного расширения α скачком возрастает, что свидетельствует о скачкообразном увеличении объема вещества и изменении фазового состояния в точке f (рис. 1.3). При горении КС такое возрастание α вызывает возбуждение волны механических напряжений, движущейся со скоростью тепловой волны.

Аналогично действию давления на температуру T_c оказывает влияние механическое воздействие внешней силы или механического напряжения [3,10]. Критическое напряжение, вызывающее потерю устойчивости колебаний ангармонического осциллятора:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_o}{e\chi} \frac{T}{T_m} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4e} \frac{T_m}{T}}\right),$$

где T_m – температура плавления, χ – коэффициент локальной перегрузки (концентрации напряжений), σ_o – теоретическая прочность.

В чувствительных ВВ даже слабое механическое воздействие может послужить “спусковым механизмом” начала гетерогенной химической реакции и вызвать вспышку, например, азиды свинца при ударе.

В результате потери устойчивости осцилляторов выделяется энергия, которая создает термофлуктуации в объеме перегретой КС, приводящие к формированию гомогенных зародышей газовой фазы.

1.2. Кинетические характеристики

Скорость убыли массы (регрессии) КС при испарении и сублимации с поверхности определяется уравнением Кнудсена–Ленгмюра:

$$u\rho = \frac{\vartheta(p_i^H - p_i)}{\sqrt{2\pi \cdot RT_s/M_i}}, \quad (1.7)$$

где ϑ – коэффициент аккомодации, p_i p_i^H – давление (парциальное) пара и давление насыщенного пара компонентов КС, M_i – их молекулярная масса, T_s – температура поверхности.

Структура формулы, в числителе которой стоит разность двух величин p_i^H и p_i указывает на то, что скорость испарения есть разность двух потоков массы. Если $p_i^H < p_i$, то вещество будет удаляться с поверхности, т. е. будет иметь место унос массы при движении фронта, если $p_i^H > p_i$, то, наоборот, будет происходить осаждение молекул вещества на поверхности.

После испарения в замкнутую полость с течением времени обязательно наступит состояние динамического равновесия, когда скорость конденсации станет равной скорости испарения. Давление насыщенного пара определяется уравнением Клапейрона–Клазиуса

$$p^H = P_0 \exp(-L/RT), \quad (1.8)$$

где P_0 – предэкспонент, определяемый опытным путем.

При $p = p_{атм} = p^H$ $T = T_{кин}$, и $P_0 = p_{атм} \exp(L/RT_{кин})$.

В определенных условиях все вещества, кроме полимеров, могут сублимировать или испаряться, в зависимости от положения рабочей точки на фазовой диаграмме. В качестве примера на рис. 1.6. приведена фазовая диаграмма сухого льда.

При давлениях ниже давления тройной точки индивидуальное вещество находится в твердом агрегатном состоянии (К-фаза), с поверхности которого происходит сублимация. При быстром нагревании сухой лед может быть перегрет выше T_ϕ до температуры достижимого перегрева (до линии 2).

При повышении давления выше давления в тройной точке сухой лед (CO_2) перестает сублимировать, на поверхности возникает жидкая пленка, которая начинает вскипать. В табл. 1.2 в качестве примера приведены температуры и давления в тройной точке трех хорошо охарактеризованных веществ – сухого льда, нафталина и графита, который используется в качестве теплозащитного абляционного покрытия.

Таблица 1. 2

**Давление, температура и теплота испарения
в тройной точке некоторых веществ**

Вещество	p , Па	$T_{кр}$, К	L , Дж/кг
Сухой лед	5,000	215	500
Нафталин	0,015	353	400
Графит	110,000	4200	≈ 30000

Скорость испарения (или сублимации) многокомпонентных систем определяется суммированием скоростей испарения отдельных компонентов, с учетом их относительного содержания в композите.

Как показано в [14], давление насыщенного пара перегретой выше T_{ϕ} КС несколько превышает равновесное значение

$$p^H = K_n(T) P_0 \exp(-L/RT), \quad (1.9)$$

где предэкспоненциальная функция $K_n(T) = \left(\frac{T}{T_{\phi}}\right)^{D_n/R}$, $D_n \approx \Delta S$, $D_n/R > 1$.

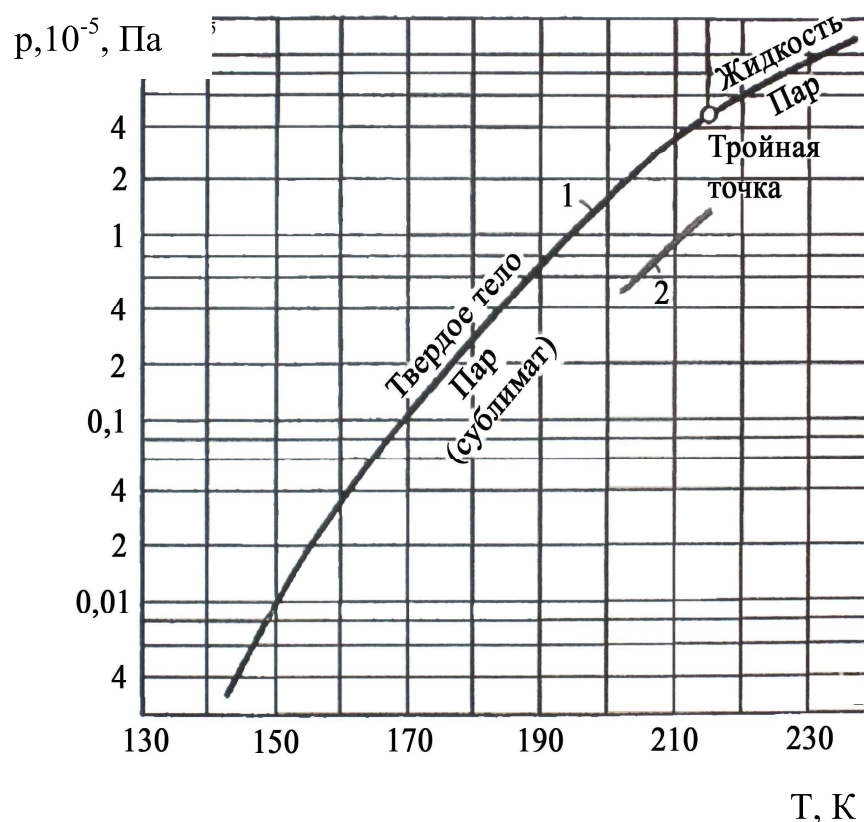


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма углекислоты:
1. – линия равновесного фазового превращения;
2 – линия достижимых перегревов (эксперимент)

Уравнение Кнудсена–Ленгмюра получено для условий динамического равновесия между насыщенным паром и жидкостью, в котором скорость испарения равна скорости конденсации. Для существенно неравновесных условий испарения с поверхности КС под действием тепловых токов большой интенсивности получено [15] следующее выражение скорости испарения:

$$u = c_s \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left(-\frac{L_0 M}{RT_s} \right),$$

где c_s – скорость звука, L_0 – теплота испарения при $T = 0$ К, рассчитанная на единицу массы M .

Последнее соотношение получено на основании теории абсолютных скоростей реакции по статистической сумме активированного комплекса. Из него следует, что при повышенных температурах скорость испарения КС сопоставима со скоростью звука. Высокие скорости оттока газов препятствуют установлению термодинамического равновесия на поверхности горения с газовой фазой факела.

1.3. Режимы пузырькового кипения и взрывного вскипания жидкостей

При горении КС на их поверхности может возникнуть кипение жидкой фазы, что может существенно увеличить скорость убыли массы (регрессии). При пузырьковом кипении происходит переход жидкости в пар внутри ее объема, где формируются паровые пузырьки, давление в которых несколько превосходит внешнее давление. Пузырьки возникают на инородных включениях и постепенно увеличиваются в размере. При наличии таких пузырьков жидкость не может быть значительно перегрета выше T_{ϕ} , если темп нагрева невелик, и подводимая тепловая энергия затрачивается на парообразование. Поэтому при горении кипящая поверхность блокирует рост температуры на поверхности горения и затрудняет подвод тепла к остальному объему КС. Именно по этой причине тротил может медленно гореть без взрыва в н/т режиме.

Иначе обстоит дело при форсированном режиме нагрева с темпами роста температуры $b > 10^3 - 10^5$ К/с, характерными для горения КС. При таких темпах нагрева пузырьки пара не успевают развиваться и во всем объеме жидкости зарождаются микрородыши паровой фазы. Такие гомогенные (сферической формы) и гетерогенные (возникающие на поверхности включений, неправильной формы) зародыши заполняют объем КС. При их соприкосновении происходит спонтанное вскипание жидкости, сопровождаемое взрывным эффектом. в/т режим вскипания можно наблюдать, если

нагревать колбу с гладкими стенками, на которых затруднено возникновение гетерогенных зародышей и паровых пузырей.

Для предотвращения вскипания в нагреваемую колбу кладут стеклянные капилляры. Взрывное вскипание носит не тепловой, а энтропийный характер, оно происходит не с выделением, а с поглощением тепла.

Возникновение паровых включений на поверхности горения КС сопровождается эффектом *диспергирования* – выбросом частиц жидкости, заключенных между зародышами и пузырьками пара рис. (1.7).

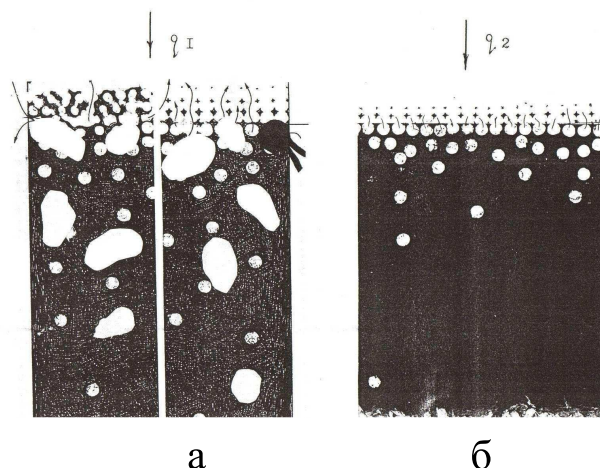


Рис. 1.7. Схематическое изображение гетерогенных и гомогенных зародышей вблизи поверхности нагрева тепловыми потоками $q_1 < q_2$:

а – н/т режим, *б* – в/т режим нагрева. Стрелками показано удаление не связанных между собой непрореагировавших частиц КС (эффект диспергирования)

В тонком поверхностном слое при горении КС процесс в/т спонтанного вскипания ослаблен непрерывным процессом испарения.

1.4. Характеристики зародышеобразования

Существование метастабильных состояний связано с затрудненностью начала фазового перехода первого рода – с необходимостью преодоления активационного барьера. Высота этого барьера определяется работой образования зародыша новой фазы W . Величина W наряду с энергией активации процесса диффузии Q_d входит в кинетическое уравнение для подсчета частоты возникновения зародышей (частотой нуклеации) J в единице объема КС в единицу времени[2,16]:

$$J = N_1 B \exp\left(-\frac{W + Q_d}{RT}\right), \quad (1.10)$$

где N_l – число молекул в единице объема, $N_l = 10^{28} \text{ м}^{-3}$, B – кинетический множитель, в первом приближении $B \approx 10^{10} / c$.

Величина работы образования новой фазы зависит от условий протекания процесса. Обычно различают два механизма: *гомогенный* (спонтанный), при котором зарождение новой фазы происходит под влиянием тепловых флуктуаций, и *гетерогенный* – на границе раздела фаз – на поверхности твердых частиц примесей.

Гиббс показал, что для образования зародыша в бесконечной системе и необходимо затратить работу, равную

$$W = -\frac{1}{3} \sigma A_3,$$

где σ – энергия поверхностного натяжения, A_3 – площадь поверхности зародыша [2].

При высоких темпах нагрева гомогенные зародыши могут образоваться в объеме КС независимо от присутствия гетерогенных зародышей, каких-либо частиц и загрязнений случайным образом. В КС появляется вкрапленная газовая фаза, равномерно распределенная в объеме.

При определенных размерах возникший зародыш является устойчивым и может сохраняться длительное время, такой зародыш называют *критическим*, его радиус равен

$$r_* = \frac{2\sigma}{(p^H - p')(1 - \nu'/\nu'')},$$

где p' – внешнее давление, ν'/ν'' – отношение удельных объемов газовой и исходной фазы.

Для жидкостей самого различного химического состава радиус r_* составляет $\approx (10 - 50) \cdot 10^{-10}$ м. Подстановка значения r_* в уравнение работы W_* дает следующее выражение:

$$W_* = \frac{16\sigma^3}{3(p^H - p')^2(1 - \nu'/\nu'')^2}. \quad (1.11)$$

Аналогичное уравнение получено для других форм зародышей. Например, работу образования гетерогенного критического пузырька неправильной, частично сферической формы на твердой гладкой поверхности выражают следующим образом:

$$W_{*gem} = W_* \psi(\theta), \quad (1.12)$$

где коэффициент Ψ зависит от краевого угла смачивания θ и меняет свое значение от 1 до 0 при изменении θ от 0 до π .

Влиянием угла смачивания объясняется появление пузырьков пара на стенках сосуда в местах дефектов поверхности при кипении жидкости. Причиной уменьшения работы образования зародыша неправильной формы является уменьшенное значение объема и площади поверхности такого зародыша по сравнению с идеально сферическими зародышами критических размеров.

Изменение формы зародыша вызывают не только контактирование их с твердой поверхностью, но и сдвиговые деформации среды под действием механических нагрузок. В частности, такие нагрузки могут привести к снижению работы образования зародышей почти до нулевого значения. При этом частота зародышеобразования резко (по экспоненте) возрастает. Такой эффект наблюдается, например, при встряхивании, ударе или перемешивании газированной воды или шампанского.

Установлено [17], что при деформации чистого сдвига возникают не сферические зародыши, а зародыши в форме эллипсоида. Работа образования критического зародыша такой формы равна:

$$W_* = W(1 - 1,56\gamma), \quad (1.13)$$

где γ – угол сдвига, рад.

При одноосном сжатии работа образования критического зародыша в форме эллипсоида равна:

$$W_* = W(1 - 4,5\varepsilon), \quad (1.14)$$

где ε – относительная линейная деформация при сжатии.

Отсюда следует, что как при деформациях сдвига, возникающих при течении жидкости, так и при деформациях сжатия, возникающих при ударе, работа образования зародышей снижается и частота их возникновения увеличивается.

Из (1.11) следует, что при температурах $T \leq T_\phi$ кипение химически нейтральных жидкостей невозможно, так как при $p'' = p'$ частота образования зародышей $J = 0$. Неравенство $W_{*gem} < W_*$ объясняет преобладание гетерогенного зародышеобразования при невысоких перегревах КС.

Как показывают расчеты, величина W_* может быть достаточно большой и сопоставимой с энергией активации химических реакций. Например, при нормальном давлении работа образования критического зародыша бензола отнесенная к постоянной Больцмана k_B , дает отношение:

$$\frac{W_*}{k_B} = \frac{60 \cdot 10^{-20}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 43478 \text{ К}^{-1},$$

которое соответствует энергии активации процесса, сопоставимое с энергией активации химической реакции термоллиза в/т области (см. раздел 2). Это означает, что при в/т может преобладать гомогенное зародышеобразование.

Образование зародышей КС с разрастанием их в пузырьки также может вызвать эффект диспергирования – выброса массы частиц в виде мелких капель. Простым примером диспергирования при пузырьковом кипении может служить “убегание” вскипающего молока. Примером диспергирования перегретой жидкости служит ударный режим истечения жидкости из короткого насадка [2].

1.5. Понятие достижимого перегрева

Приближению к спинодали при интенсификации нагрева КС препятствует гомогенное зародышеобразование, возникающее при высоких температурах. Гомогенное зародышеобразование определяет положение верхней предельной температурной границы вскипания жидкости, близкой к линии спинодали, вычисленной по уравнению состояния. Частота гомогенного зародышеобразования зависит от параметров состояния и теплофизических свойств КС, и поэтому сама является кинетической характеристикой фазового превращения, не зависящей от присутствия готовых центров образования зародышей. Понятие *достижимого перегрева* КС выше температуры равновесного фазового превращения [2] предполагает известные сведения о системе – объеме, наличии стенок, мощности тепловыделения, скорости подъема температуры, наличии примесей и изменении давления. Достижимый перегрев можно определить условием, что объемная доля газовой фазы (объем и число зародышей) в метастабильной системе не превышает заданной δ_3 – доли от общего объема. При отсутствии готовых центров это условие записывается следующим образом [2]:

$$\int_0^{\tau_*} J[T(t)] \cdot V(\tau - t) dt \leq \delta_3,$$

где $V_3 = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$ – объем шарового пузырька, вскипающего в момент τ_*

Значение $\delta_3 = 1$ соответствует стопроцентному заполнению объема пузырьками, что является нереальной ситуацией, поскольку по достижении даже наиболее плотной (гексагональной) упаковки сферических объемов доля газовой фазы составит 64% от полного объема. При известном значении δ_3 в результате интегрирования определяется время τ_* , характерное для перехода жидкости в газовую фазу в большей части объема (вскипание), за которым следует полное диспергирование жидкой фазы.

Тогда предельная температура, называемая достижимым перегревом, $T_{lim} = T_l$ выше температуры равновесного фазового превращения T_ϕ составит:

$$T_l = T_\phi + \tau_* b_* \delta_3. \quad (1.15)$$

Экспериментальным путем определение T_l и b_* производят, увеличивая темп нагрева b и фиксируя ту температуру, при которой дальнейшее повышение темпа нагрева микрообразцов жидкости или другой КС не приводит к ее росту:

$$T_l = T_{lim} = \lim_{b \rightarrow b_*} (T_\phi + \tau_* b \delta_3).$$

Нагрев микрообъемов образцов производят контактными методами – путем контакта образца с металлическими теплоносителями – проволокой, лентой, нагретой до высокой температуры металлической пластиной, (см. раздел 2). Значения температур достижимых перегревов различных жидкостей приведены там же. Следует отметить удовлетворительное совпадение результатов испытаний с расчетными данными (отклонение 5–7%). Проведение измерений при различных давлениях позволило установить, что зависимость $T_l(p)$ близко соответствует линии спинодали, рассчитанной по уравнению состояния. Например, для воды опытное и расчетное значение $T_l = 300–305$ °С при $p = 0,1$ МПа температура на линии спинодали для воды составляет 303–311 °С по уравнениям состояния [2].

Рост температуры твердых неплавких КС выше T_l ограничен пределом прочности стенок зародышей, зависящим от температуры. При $p'' = p''$ согласно (1.8) получаем трансцендентное уравнение для определения температуры достижимого перегрева T_l твердых КС:

$$T_l = (L/R) \ln(2P_0 \chi / \sigma_0(T_l)) \quad (1.16)$$

По достижении T_l происходит хрупкое разрушение стенок зародышей с взрывным эффектом и резким увеличением площади поверхности испарения. Степень очистки, метод и условия испытаний оказывают влияние на T_l . Для хорошо очищенных, химически чистых КС, определенных в опытах при предельно высоких темпах нагрева (до 10^7 К/с) используется обозначение $T_l = T_*$ [2].

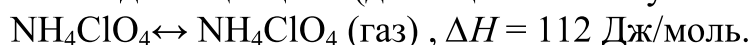
1.6. Кипение с разложением и диссоциативная сублимация

Температуры фазовых превращений типа плавления и кипения ряда КС могут весьма незначительно превышать температуру их равновесного химического превращения в продукты реакции разложения, одним из которых является газ. Так, например, происходит диссоциация анионов при плавлении кристаллов криолита Na_3AlF_6 пиррофосфорной кислотой P_2O_7 , диссоциация катионов при плавлении аммония хлорида. При нормальном

и низких давлениях эта соль сублимирует, а при повышенных давлениях сопровождается диссоциацией (диссоциативное плавление):



При плавлении ускорение реакции термолiza связано с уменьшением энергии поверхностного натяжения в зародыше, которая в жидкости меньше, чем в твердом теле. Ускорение реакции термолiza происходит при вскипании или возгонке) КС. Например, возгонка перхлората аммония с одновременной его диссоциацией (диссоциативная сублимация) [1]:



Кипение многих органических жидкостей происходит с одновременным их разложением (кипение с разложением). Например, глицерин при нормальном давлении кипит при 290°C с разложением. Для точного определения температуры кипения без разложения опыты производят при пониженном давлении. Приведем другой пример. 2-нитроамин кипит с разложением при 270°C , а при понижении давления до 28 мм. рт. ст. кипит без разложения при 166°C . Изменение характера такого превращения при изменении давления можно пояснить диаграммой фазового состояния (рис.1.8). Понижение давления смещает графики $G(T)$ и $p(T)$ пара влево.

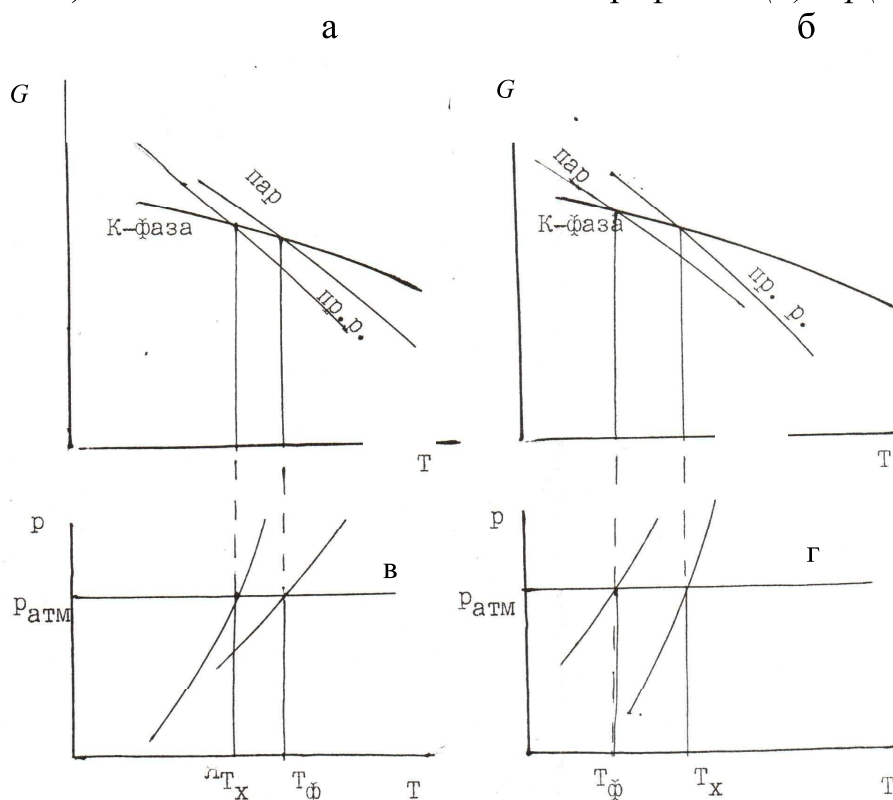


Рис.1.8. Диаграммы $G(T)$ при $p_1 = \text{const}$ (а) и при давлении $p_2 < p_1$ (б); в, г – зависимости давления насыщенного пара и давления диссоциации от температуры. Пр. р. – продукты термолiza

Химическое превращение при $T_i < T_\phi$ связано с возникновением зародышей, заполненных продуктами термолитза. При $T > T_\phi$ увеличение скорости термолитза начинается с дополнительным появлением зародышей, вызванных фазовым превращением, работа образования которых всегда меньше работы образования зародышей, вызванных химической реакцией, и они оказывают автокаталитическое воздействие на ее скорость.

График $G(T)$ продуктов термолитза ЭМ проходит всегда ниже графика $G(T)$ исходного ЭМ и не имеет точки пересечения. Взаимное влияние фазового и химического превращения обусловлено также изменением состава КС, которое в ЭМ происходит при любой температуре.

Если температура начала химического превращения T_i ниже температуры фазового превращения T_ϕ , то при нагреве свыше температуры кипения к исходному веществу добавляются продукты реакции, что оказывает влияние на фазовое превращение. Выделяющиеся в результате химической реакции газы увеличивают давление в зародышах, что приводит к снижению значения работы образования зародышей. При $T = T_i$ зародыши заполняются одновременно как газообразными продуктами, так и паром (или сублиматом).

Рассмотрим, как эти процессы учитываются в аналитической форме. Константу скорости гетерогенной реакции термолитза КС при постоянной скорости продвижения реакционной границы раздела фаз в зародыше при н/т “степенной” нуклеации представляют в форме произведения [18]

$$k_{n/T} = C_\kappa k_N^{\beta_\kappa} k_G^{\lambda_\kappa},$$

где k_N – частота зародышеобразования при термолитзе без фазового превращения, C_κ , β_κ – числовые коэффициенты, λ_κ – число направлений роста зародыша (1,2,3).

При температурах свыше T_ϕ в очаге воспламенения (см. ниже) возникают гомогенные зародыши пара или сублимата с частотой $j = JV_3$, где V_3 – объем очага воспламенения. В этом случае общая частота зародышеобразования возрастает. Формально тогда

$$k = C_\kappa (k_N + j)^{\beta_\kappa} k_G^{\lambda_\kappa}.$$

Частота j существенно выше частоты k_N ввиду дополнительного повышения давления в зародышах и снижения работы образования зародышей, тогда в знаменателе (1.11) появляется дополнительное слагаемое:

$$W_* = \frac{16\sigma^3}{3(p^H + p_\Gamma - p')^2 (1 - \nu' / \nu'')^2},$$

где $p_{\Gamma} = \sum p_{\Gamma i}$ – давление газов сложного состава продуктов реакции.

Поскольку зародыши фазового перехода являются одновременно и зародышами для химической реакции, их возникновение оказывает автокаталитическое воздействие на кинетику термоллиза, тогда

$$k_{\text{в/т}} = C_{\kappa} j_{\kappa}^{\beta_{\kappa}} k_G^{\lambda_{\kappa}}, \quad (1.17)$$

где j_{κ} – частота образования зародышей, заполненных паром и газами.

Отсюда следует, что параметры скорости $k_{\text{н/т}}(T)$, полученные при н/т, неприменимы для расчетов скорости процессов при в/т, сопровождаемых фазовыми превращениями, поскольку

$$k_{\text{в/т}} = C_{\kappa} j_{\kappa}^{\beta_{\kappa}} k_G^{\beta_{\kappa} + \lambda_{\kappa}} = K_a(T) k_G^{\beta_{\kappa} + \lambda_{\kappa}} \gg k_{\text{н/т}}, \quad (1.18)$$

где $K_a(T) = C_{\kappa} j_{\kappa}^{\beta_{\kappa}} > 1$ – поправочный на в/т коэффициент для учета автокаталитического эффекта.

Если считать, что скорость реакции растет пропорционально площади поверхности зародышей, $\beta_{\kappa} \approx 2$. Режим образования зародышей вблизи температуры T_l соответствует режиму, называемому в литературе режимом “мгновенного образования зародышей” [18].

1.7. Достижимый перегрев энергоемких (энергонасыщенных) соединений

Особенностью ЭМ является отсутствие у них химического равновесия между веществами исходной КС и продуктами разложения, а следовательно, и температуры равновесного превращения. Поэтому при любой, даже пониженной температуре, протекает реакция разложения с образованием газовой фазы. Если при быстром нагреве газообразные продукты не успевают раствориться в исходной КС, они образуют зародыши.

Значительный перегрев ЭМ свыше условной температуры начала реакции T_i может быть достигнут за счет тепловыделения в ходе реакции разложения, при котором темп нагрева может быть весьма велик. Он определяется скоростью реакции термоллиза:

$$b = F(T) = \frac{Q}{c} z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Например, для гексогена при $T = T_l = 619$ К, $E/R = 20500$ К, $lgz = 15,5$ с⁻¹, $Q/c = 5417$ К [1], расчетное значение темпа нагрева составит $b = 7,5 \cdot 10^3$ К/с. Дополнительное увеличение темпа нагрева дает подвод тепла из зоны горения. При таких темпах нагрева режим пузырькового кипения не реализуется, так как времени для их развития недостаточно. Возникновение газов в результате реакции термоллиза ЭМ облегчает зародышеобразование паро-

вой фазы, которое при отсутствии этих газов может начаться только при температуре T_ϕ . Работа образования зародышей КС при протекании в ней химической реакции определяется уравнением [16]

$$W_* = -\frac{1}{3}\sigma A_3 + \sum (\mu_i^\beta - \mu_i)m_i f, \quad (1.19)$$

где разность $\mu_i^\beta - \mu_i$ показывает изменение ΔG_x химического потенциала исходной и конечной фазы, m_i – масса i -го компонента в зародыше (суммирование ведется по числу компонентов), f – доля прореагировавшего вещества (степень термоллиза).

Следует отметить, что работа образования зародышей КС в химически реагирующей среде отличается от соотношения Гиббса дополнительным слагаемым. Оно характеризует работу образования равновесного зародыша и является приближенным, так как при быстром нагреве ввиду различных скоростей испарения и скорости образования на поверхности газообразных продуктов гетерогенной химической реакции состав газов в зародыше по мере роста температуры может измениться.

Анализ полученного соотношения показывает, что функция зависимости W_* от величины занимаемого зародышем объема имеет экстремум и этот экстремум не всегда является максимумом. Это означает, что равновесие зародыша с исходной КС может быть неустойчивым [16].

В ЭМ нет химического равновесия и размеры зародыша все время увеличиваются по мере протекания реакции с выделением тепла. Поскольку такие зародыши заполнены продуктами реакции разложения, при температурах $T < T_{кин}$ происходит испарение K -фазы с поверхности зародыша в его объем. При выходе таких зародышей на поверхность масса системы уменьшается.

Такой процесс называется *объемным испарением*, которое дает вклад в убыль массы образцов при термовесовых испытаниях. Пример изображения разросшихся зародышей сферической формы показан на рис. 1.9 [19].

Реакция разложения энергоемких соединений идет всегда с убылью свободной энергии: $\Delta G = -\Delta H - \Delta ST < 0$, как и у всех самопроизвольно протекающих реакций.

С ростом температуры W_* убывает, так как энергия поверхностного натяжения σ при этом резко снижается согласно уравнению Этвеша [2], а при критической температуре $\sigma = 0$. Следовательно, при некоторой температуре показатель степени в экспоненте уравнения (1.10) обращается в нуль.

Температура, при которой энергии активации образования зародышей нулевая, соответствует спонтанному вскипанию при температуре достижимого перегрева с максимально возможной частотой $J = N_l B$ и с возможным последующим воспламенением продуктов газификации.

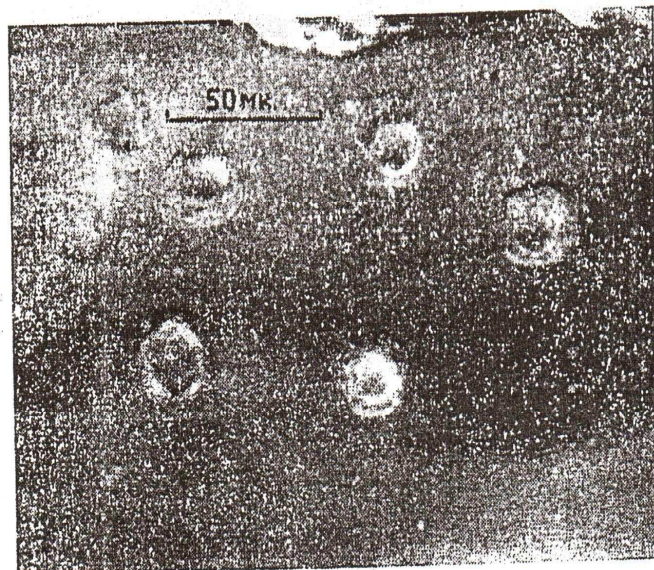


Рис.1.9. Микрошлиф образца перхлората аммония, подвергнутого нагреванию и быстрому охлаждению

Она равна:

$$T_l^{\text{эм}} = (W_* + Q_d - \Delta H) / \Delta S. \quad (1.20)$$

Вскипание (возгонка) энергоемких КС при значительных перегревах выше температуры равновесного фазового превращения в соответствии с (1.17), сопровождается химической реакцией термолiza, протекающей с выделением тепла.

Гомогенные и гетерогенные зародыши, являющиеся центрами инициирования как фазовых, так одновременно и химических превращений, возникают вследствие термофлуктуаций, вызванных потерей устойчивости колебаний ангармонических осцилляторов при температуре T_c . Если процесс происходит при температурах, близких к спинодали, то частота зародышеобразования $J \rightarrow N_l B$, которая не зависит от температуры. Соответствующий процесс называют безактивационным, соответствующим режиму “мгновенного зародышеобразования” [18].

Расчет температуры $T_l^{\text{эм}}$ затруднен ввиду отсутствия в справочной литературе данных о термодинамических свойствах многих ЭМ и их изменениях при длительном хранении. Практически эта температура может быть определена только опытным путем. Таким образом, определяемая экспериментальным путем температура достижимого перегрева T_l ЭМ

является фактически температурой вспышки их микрообразцов $T_{всп}$ при отсутствии градиентов температуры

$$T_l = T_l^{\text{эм}} = \lim_{t \rightarrow 0} T_{всп},$$

определяемой в опытах при повышении начальной температуры до такого значения, при котором время задержки вспышки стремится к нулю.

Понятие достижимого перегрева КС чрезвычайно важно для описания процессов их горения КС в в/т режиме. К. К. Андреев ввел это понятие в теорию горения КС[1] и называл достижимый перегрев “предельной температурой, до которой может быть нагрето взрывчатое вещество” [1, с. 215, 292, 315]. В той же книге предельная температура учтена К. К. Андреевым, в частности, в подсчетах скорости горения КС. В связи с использованием К. К. Андреевым термина “*предельной температуры*” здесь и далее для обозначения температуры достижимого перегрева использован индекс l (lim) – от слова limit – предел.

В отличие от температуры равновесного фазового превращения температура вспышки не является строго детерминированной, а имеет вероятностный, стохастический характер: вспышка образцов даже в условиях безградиентного нагрева образцов идеально чистых веществ может происходить при температурах несколько ниже температуры достижимого перегрева. Такой эффект может быть вызван большой вероятностью случайного скопления в одном локальном объеме КС группы близко расположенных зародышей, поскольку выделение теплоты при образовании одного зародыша недостаточно для поддержания температуры на уровне температуры вспышки. Вспышка скопления зародышей происходит только в том случае, если выделенная в результате экзотермической химической реакции при их образовании тепловая энергия не успевает рассеяться в объеме КС в результате теплопроводности КС.

Скопление группы зародышей, тепловыделение которых достаточно для достижения уровня самоподдерживающегося процесса локального разогрева называют *очагом воспламенения*. Локализацию гетерогенных зародышей могут вызвать инородные включения. В таком случае за температуру достижимого перегрева следует принять наибольшую температуру из всего диапазона температур вспышек, начиная с которой возникает 100% вероятность вспышки образцов в ходе непосредственного нагрева образцов, либо в результате ударного воздействия на образец ЭМ.

2. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Регистрация тепловой волны горения

Определение параметров распространения фронтального процесса терморазложения связано с определенными трудностями как в постановке эксперимента, так и с обработкой результатов испытаний. В основе таких испытаний лежит измерение температуры в зоне прогрева и химических реакций. Большое распространение получил метод использования микро-термопар, которые вводятся в образец КС и регистрируют тепловую волну, распространяющуюся по веществу. Регистрирующее устройство записывает сначала температуру в твердом веществе, а затем в газовой фазе после того, как поверхность раздела фаз пересекает слой термопары.

На рис. 2.1. приведены результаты измерений температуры во фронте терморазложения при нагреве радиационным тепловым потоком слоя пенополиуретана (ППУ), который образует тепловую защиту цилиндра, установленного в центре корпуса [20]. Видно заметное расхождение результатов расчета – расчетная кривая отклоняется от экспериментальной, которая (с точностью эксперимента) не поднимается выше температуры достижимого перегрева ППУ.

На рис. 2.2 – 2.4 приведены результаты измерений температур во фронте горения пороха Н, перхлората аммония (ПХА) и октогена при различных давлениях [1.21].

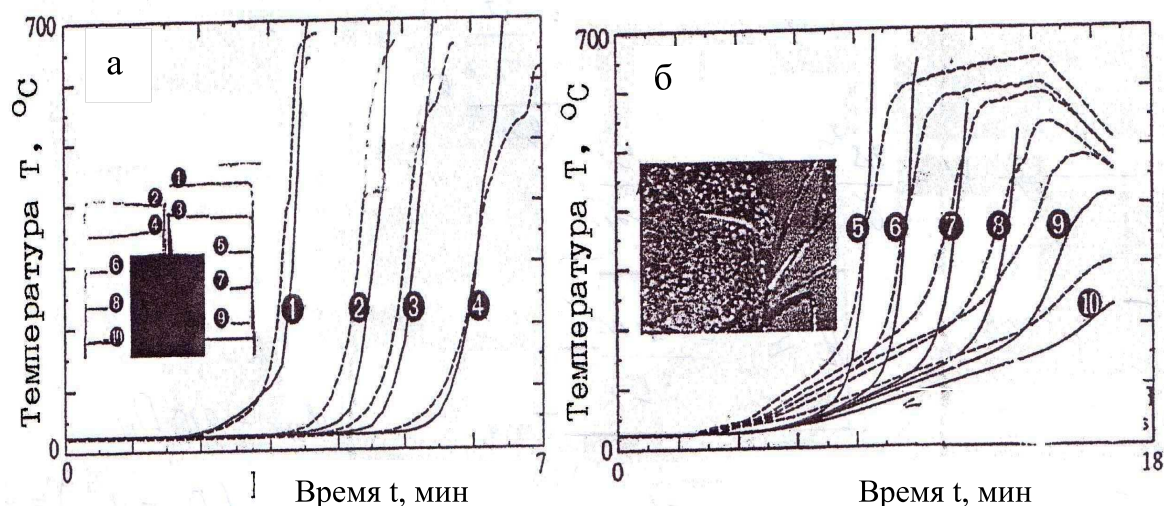


Рис. 2.1. Показания термопар, размещенных в образце ППУ:

в центре – защищаемый от нагрева цилиндр; вставка слева – схема размещения термопар; вставка справа – выводы концов термопар. Сплошные линии – результаты расчета, штриховые – результаты измерений температуры.

а – термопары 1, 2, 3, 4; б – термопары 5, 6, 7, 8

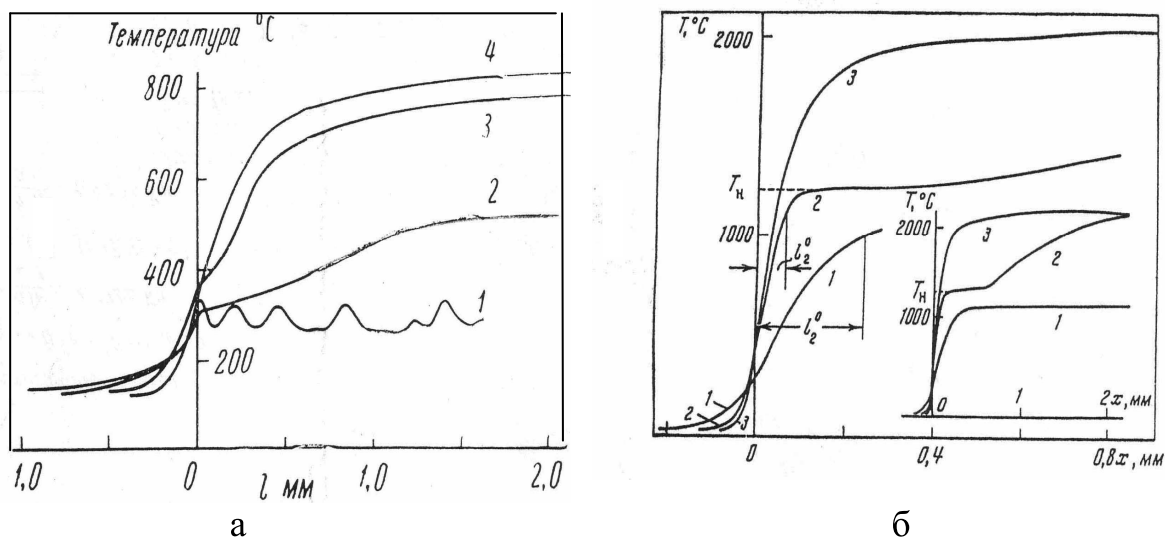


Рис. 2.2. Распределение температур во фронте горения пороха Н:
 а – в вакууме при 120 °С и различном давлении p , мм рт. ст: 1 – 0; 2 – 100; 3 – 600;
 б – при давлении атм: 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100

Температурные профили во фронте горения пороха Н и нитраминов, обнаруживают значительное сходство. Оно заключается в том, что в поверхностном слое К-фазы имеется узкая реакционная зона, а газовая фаза состоит из широкой реакционной зоны.

Наибольший рост температуры (и теплового эффекта) приходится на газовую фазу, где она растет на сотни градусов, в то время как в К-фазе температура растет на десятки градусов.

Существенное отличие горения нитраминов от горения порохов заключается в тепловых эффектах при низких давлениях, где процесс в К-фазе горящих нитраминов эндотермичен. На нижнем пределе горения октогена под давлением 0,05 МПа отрицательный тепловой эффект в К-фазе близок к теплоте испарения октогена, который составляет 430 Дж/г. Это означает, что при низких давлениях поверхность горения нитраминов является поверхностью фазового превращения и все тепло, необходимое для прогрева и газификации, поступает из газовой фазы [21].

С ростом давления тепловой эффект становится экзотермическим, т.е. с ростом давления все большая часть октогена газифицируется посредством термического разложения. Такой результат в значительной мере связан с ростом температуры поверхности при увеличении давления, что приводит к снижению теплового эффекта фазового превращения и увеличению скорости экзотермической реакции. При давлении 10 МПа в поверхностном слое горения практически весь октоген газифицируется путём терморазложения. Характерно, что температуры поверхности горения КС оказываются близкими к температурам их достижимых перегревов.

Важным результатом термопарных измерений является определение темпов нагрева вблизи поверхности, которые были подсчитаны, как произ-

ведения линейной скорости распространения фронта u на градиент температуры dT/dx . Высокие темпы нагрева КС ($10^3, 10^4$ К/с) достаточны для установления на поверхности горения температуры, близкой к T_l .

Таким образом, для исследования кинетических характеристик горения таких КС необходимо иметь методику испытаний, которые бы позволяли достигать измеряемых температур за малые доли секунды. При темпе нагрева 10^5 К/с это время составит 0,0001с. Если для исследований использовать методики и аппаратуры с большими временами выхода на температуру T_s , то стадии процесса газификации с меньшими временами будут недоступны для наблюдений. Помимо этого для исследования макрокинетики необходимы толщины образцов менее толщины слоя реакционного слоя $\delta \leq 20 - 60$ мкм. В противном случае остается неясным, к какой температуре относить результаты испытаний ввиду больших перепадов температуры в образце.

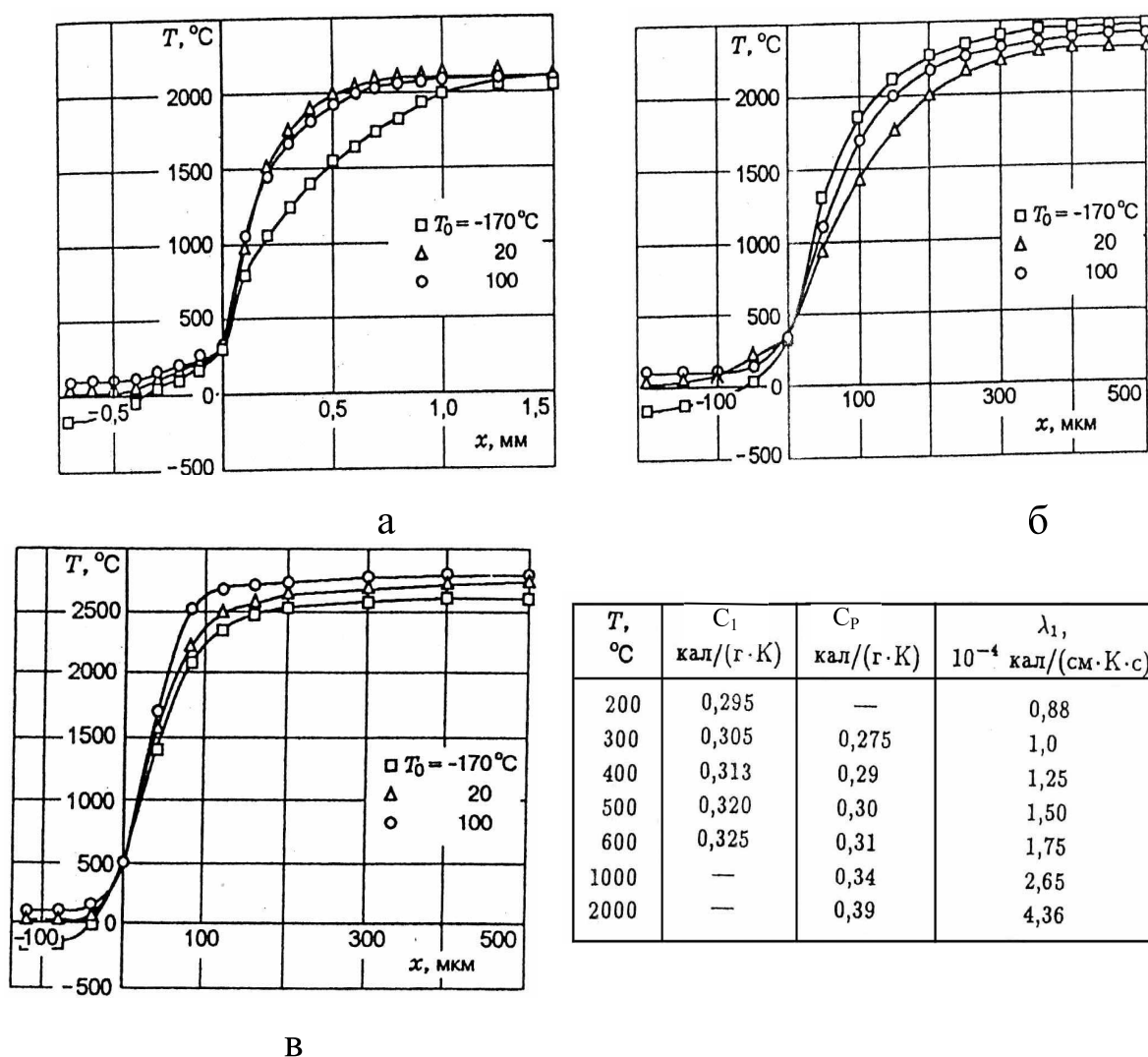


Рис. 2.3. Профили температуры в волне горения октогена при различном p , МПа
а — 0,1; б — 0,5; в — 6,0. В таблице на вставке: теплофизические параметры октогена и продуктов его сгорания

. Например, при $b = 10^5$ К/с перепад температуры составит 16°C и толщина $\delta = 0,004$ мм. Для таких исследований применяют специальные – скоростные методы термического анализа. Изучение температурных распределений показывает [1, 3, 21], что убыль массы вещества с поверхности определяется скоростями двух конкурирующих процессов – испарения (сублимации) и термолiza КС.

При низком давлении (0,1 МПа) темп нагрева октогена на поверхности горения невелик ($b = 0,08$ К/с (4,8 К/мин)). Такой темп нагрева недостаточен для значительного перегрева относительно температуры равновесного фазового превращения.

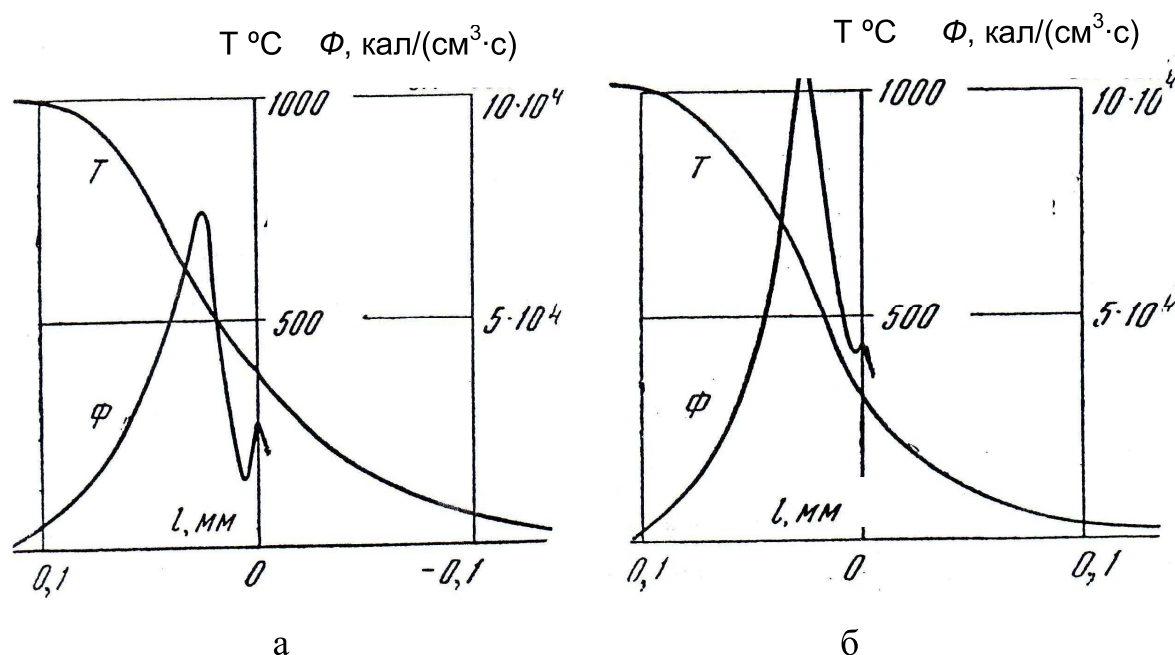


Рис. 2.4. Профили температуры в волне горения ПХА при различном давлении p , МПа:

а – 5,0; б – 10; Φ – объемный тепловой эффект

Термопарные измерения позволяют определить температурные области метастабильного состояния КС в режиме горения, причем перегрев КС выше температуры кипения достигается путем повышения начальной температуры от одного опыта к другому.

Если бы на поверхности горения установилась температура кипения, она бы не зависела от начальной температуры. Такие области показаны на рис. 2.5 горизонтальной штриховкой для пороха Н, ПММА (по уравнению состояния), октогена, ПХА.

Для сравнения приведены такие же области для полиэтиленгликоля ПЭГ-400 и полиэтилсилоксана ПЭС-5 по результатам испытаний методом теплового зонда [23,24].

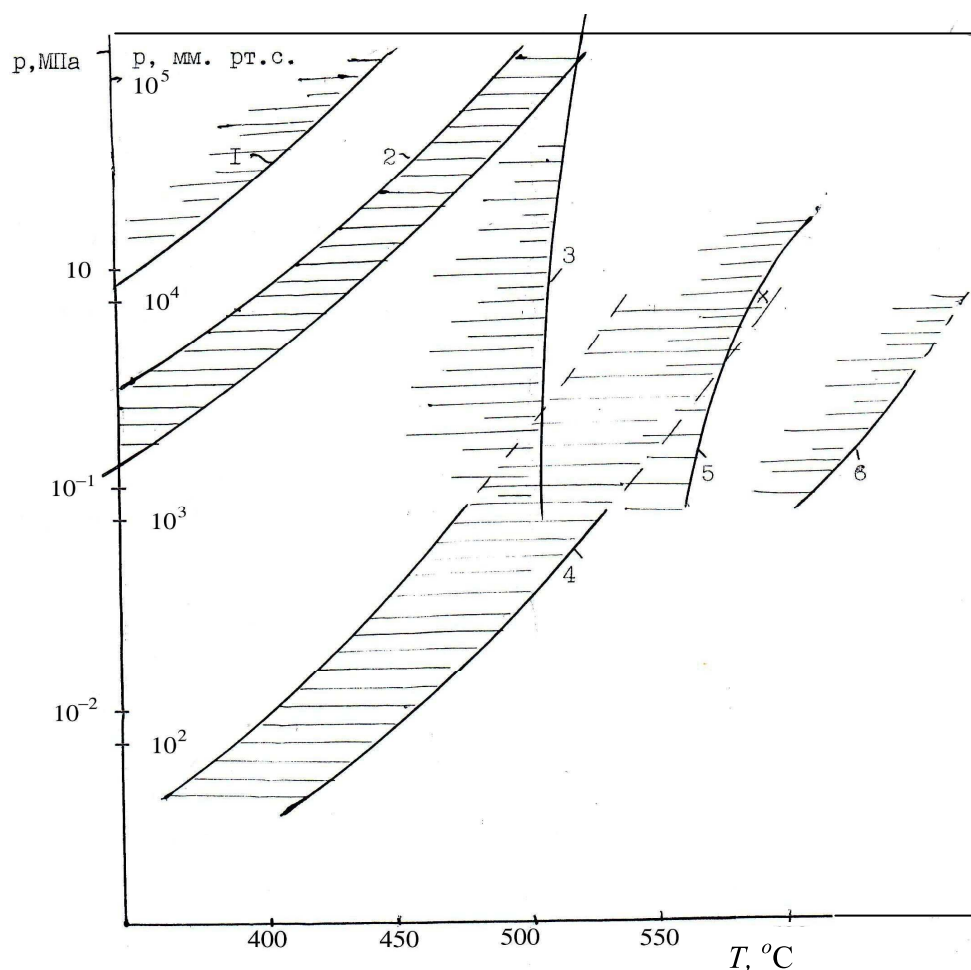


Рис. 2.5. Области метастабильного состояния КС:

1 – термостойкий компонент пороха Н; 2 – октоген, 3 – ПММА; 4 – ПХА;
5 – ПЭГ-400; 6 – ПЭС-5

Горизонтальная штриховка незакончена для систем с нижними значениями температур, выходящими за пределы поля графика. Графики построены по данным, полученным в результате измерений температуры поверхности горения образцов КС с различными начальными температурами T_0 .

2.2. Специальные методы термического анализа

2.2.1. Метод “теплового зонда”

Для исследования кинетики термоллиза и определения температуры достижимого перегрева КС разработаны специальные методы термического анализа, отличающиеся режимами испытаний образцов с высокими темпами нагрева [2, 23–32]. Из их числа условиям горения в значительной степени соответствует метод импульсного нагрева вещества, получивший название метода “теплового зонда”.

Схема опытной установки показана на рис. 2.6.

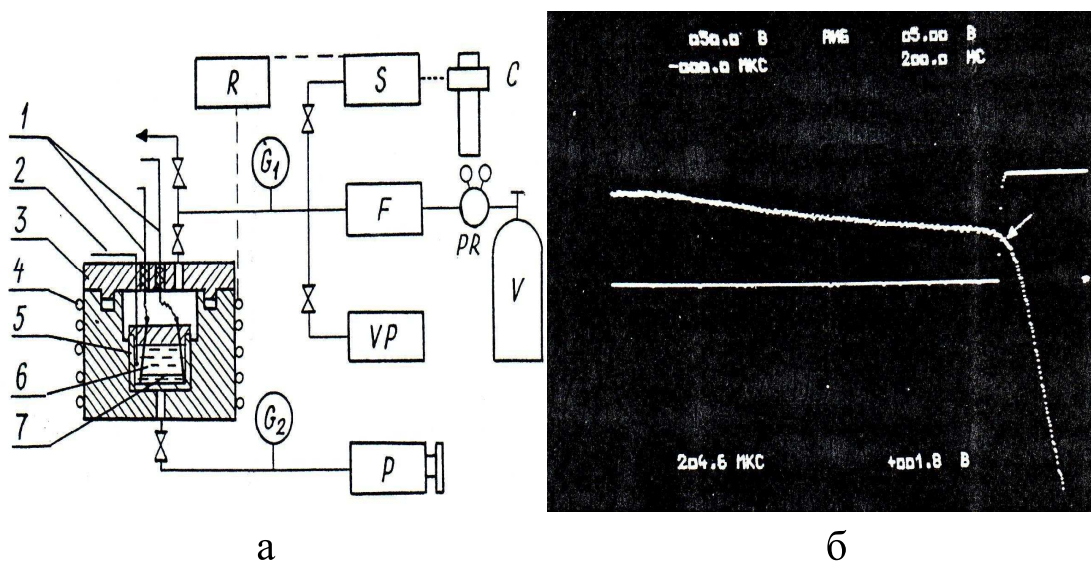


Рис. 2.6. Схема испытательной барокамеры и системы ее питания (а):

1 – электрошины нагревателя; 2 – термопары; 3 – барокамера; 4 – нихромовая проволока нагревателя; 5 – стеклянный сосуд; 6 – образец (расплав или жидкость); 7 – нить накаливания; 8 – регулятор термостата; 9 – дозатор;

С – катетометр; F – фильтр; G₁ и G₂ – газгольдеры; P – pompa; PR – регулятор давления; V – сосуд с CO₂ или He; P – клапан;

типичная осциллограмма регистрации достижимого перегрева (б):

Верхний лучевой трек – сигнал с образца; нижний – сигнал с компаратора;

стрелкой показано начало отклика при 10,0–50,0 МПа. $(1,3 - 13,4) \cdot 10^5$ К/с

Образец исследуемого вещества 6 помещают в термостатируемую барокамеру 3. Нагрев образцов осуществляют с помощью тонкой платиновой проволоочки диаметром 20 мкм и длиной 2 см. Через проволоочку пропускают импульс электрического тока длительностью 2 – 10 мкс при напряжении 10 В. Такой импульс обеспечивает нагрев проволоочки и прилегающего к ней вещества с темпом роста температуры более $5 \cdot 10^5$ К/с. Импульсный нагрев позволяет имитировать воспламенение ЭМ.

Проволочка нагревательного устройства одновременно служит датчиком температуры – ее сопротивление изменяется при нагреве. При нагреве в момент вскипания образующиеся газы отделяют проволочку от образца, и ее температура резко возрастает вследствие образования малотеплопроводной газовой прослойки. На погруженной в жидкость проволочке образуются полусферические зародыши, заполненные парами или газообразными продуктами терморазложения исследуемого вещества (рис. 2.7).

Момент вскипания соотносят с температурой проволоочки, которую принимают равной температуре достижимого перегрева исследуемого вещества ввиду высокой теплопроводности платины. Измерения температур

достижимого перегрева при различных давлениях позволяют определить температурную границу фазового состояния данного вещества или КС.

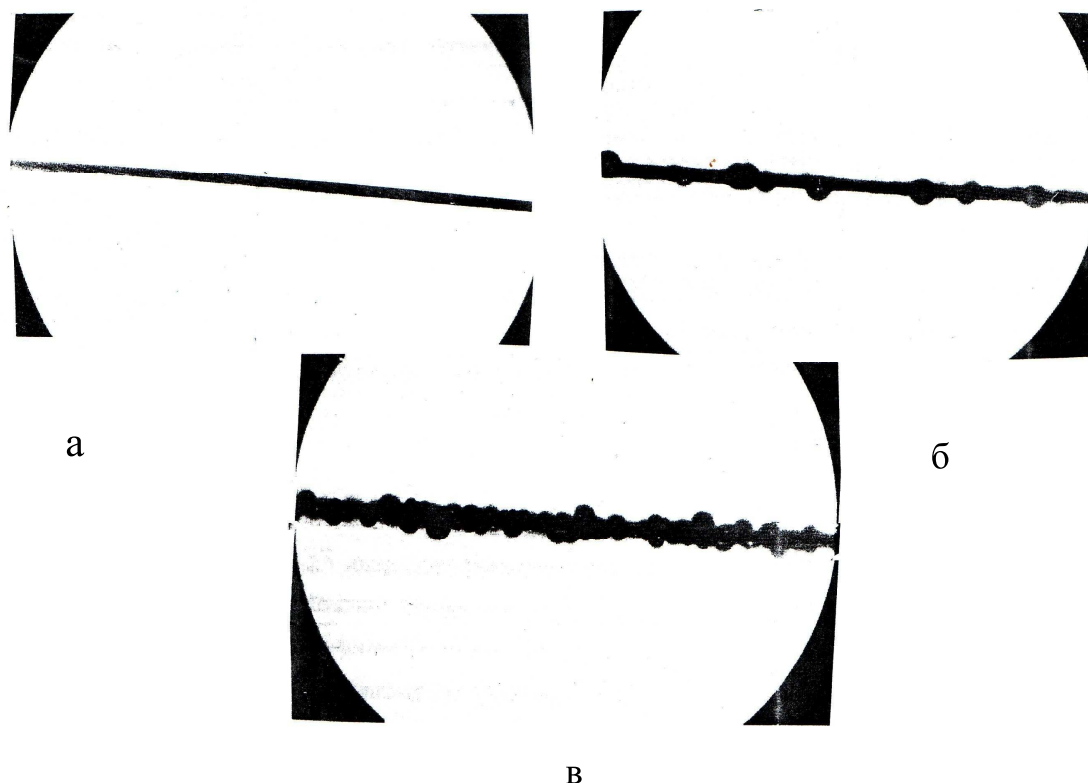


Рис. 2.7. Кадры киносъемки процесса образования гетерогенных полусферических зародышей на проволоке нагревателя:

а – проволока до начала нуклеации; б – нуклеация в метилметакрилате при 300 °С; в – нуклеация в олигометасилоксане с молекулярной массой $5,5 \cdot 10^4$ при 685 °С

В качестве примера на рис. 2.8 приведены зависимость температуры достижимого перегрева от давления топлива для реактивных двигателей РТ и результаты расчета этой зависимости по уравнению состояния, а также линия насыщения (бинодаль) и критическая точка.

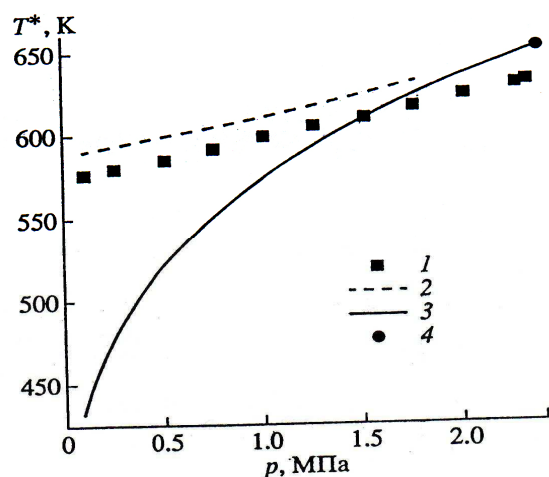


Рис. 2.8. Зависимость температуры T_l от давления реактивного топлива РТ [25]:

1 – измерения при длительности импульса 0,5 мс; 2 – расчет по уравнению состояния; 3,4 – линия насыщения (бинодаль) и критическая точка

Методом "теплового зонда" определены температуры достижимых перегревов десятков веществ и их смесей [2,23–25].

Недостатками метода "теплового зонда" являются:

1. Небезопасность работы с ЭМ.
2. Затруднения при исследовании кинетики химических реакций ввиду резко неизотермических условий испытания.
3. Погрешности измерений при помещении проволоочки нагревателя в расплавы с большой вязкостью и твердые вещества.

При нагреве проволоочки вследствие ее теплового расширения возникают температурные напряжения, которые создают в образце повышенное давление в зоне контакта с поверхностью металла.

Величину возникающего контактного давления в образце вычислим, используя формулу теории упругости, которая позволяет определить давление, возникающее при соединении двух вставных цилиндров, из которых внутренний цилиндр моделирует проволочку нагревателя, а внешний – массив образца:

$$p_k = \frac{E_y \Delta (c_u^2 - a_u^2) (b_u^2 - c_u^2)}{2c_u^3 (b_u^2 - a_u^2)},$$

где a_u – радиус отверстия внутреннего цилиндра, b_u – радиус наружной поверхности внешнего цилиндра, c_u – радиус внешней поверхности внутреннего цилиндра.

Для сплошной (не полой) проволоки круглого сечения $a_u=0$, $c_u=D_u/2$. При помещении проволоки в неограниченную среду $b_u = \infty$, Δ – увеличение диаметра в результате теплового расширения внутреннего цилиндра (проволочки), $\Delta = \alpha D_u \Delta T$, где ΔT – приращение температуры проволоки. После подстановки этих значений получаем

$$p_k = \alpha E_y \Delta T,$$

где E_y – модуль упругости, для многих полимеров $E_y \approx 3 \cdot 10^3$ МПа, коэффициент теплового расширения платины $\alpha = 8,95 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

После подстановки числовых значений получим величину контактного давления $p_k = 13,4$ МПа. Контактное давление суммируется с давлением в барокамере, и возникает неопределенность, к какому давлению относить результаты измерений.

2.2.2. Метод контактного термического анализа

Для определения температур достижимого перегрева и исследования кинетики терморазрушения КС в условиях импульсного нагрева разработан метод контактного термического анализа (КТА) [3, 28–32]. Быстрый нагрев осуществляется путем помещения пакета из тонкой металлической

фольги с образцом между торцами двух предварительно нагретых до постоянной температуры металлических стержней.

Схема установки для испытаний показана на рис. 2.9.

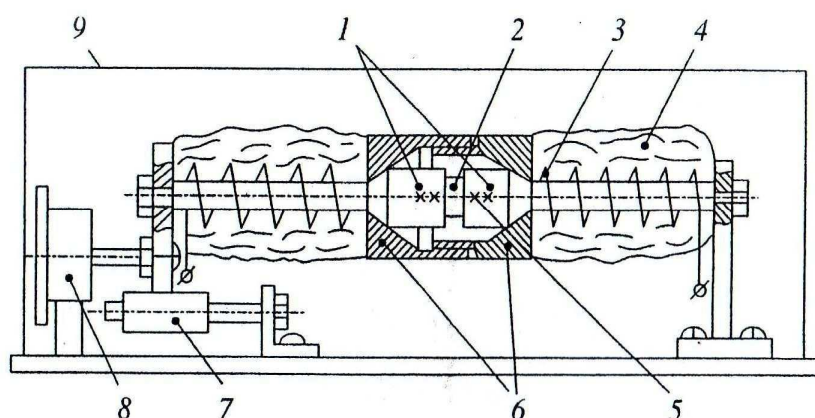
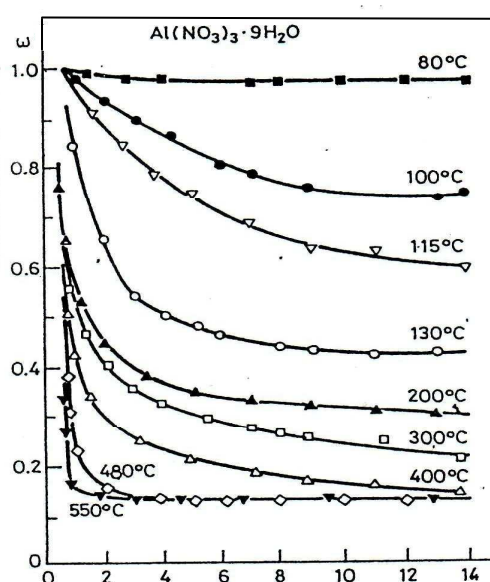


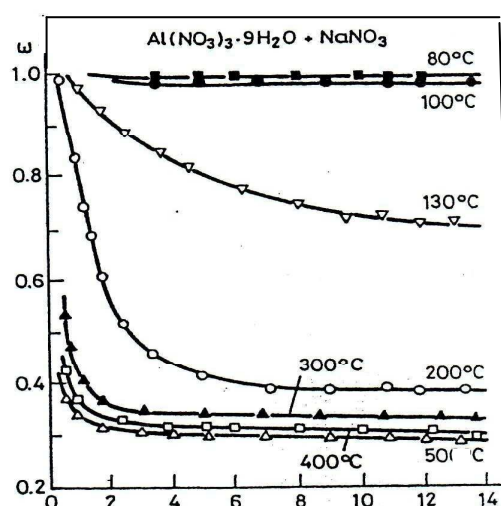
Рис. 2.9. Схема контактного термоанализатора:

- 1 – стальные стержни; 2 – образец; 3 – электроспираль обогрева;
- 4 – термоизоляция; 5 – термопары; 6 – теплозащитные кольца;
- 7 – направляющие; 8 – электромагнитный привод; 9 – корпус

Для получения кинетической кривой убыли массы образцов пакет с исследуемым веществом предварительно взвешивают на аналитических весах. Затем пакет сжимают между торцами нагретых стержней в течение задаваемого таймером времени экспозиции и после охлаждения снова взвешивают.



а



б

Рис. 2.10. Кривые убыли массы при термоллизе нитратов алюминия (а) и натрия (б) (смесь в отношении 1:1) в изотермических условиях нагрева

Проведение серии таких испытаний с возрастанием времени экспозиции позволяет получить кривую убыли массы в изотермических условиях испытаний (рис.2.10).

Достоинством КТА является возможность проведения испытаний как в изотермическом, так и неизотермическом режимах, возможность определения теплофизических свойств неметаллических материалов (для этой цели служат теплоизолирующие кольца), а также испытаний при повышенном давлении. Давление создается усилием прижима стержней к образцу, помещенному в пакет.

2.2.3. Метод “отпечатка”

Высокие темпы нагрева вещества до постоянной температуры испытания (более 10^6 К/с) позволяет получить контактный метод термического анализа, получивший название "метода отпечатка" [3, 28, 32].

Сущность метода заключается в нанесении тонкого слоя исследуемого вещества в виде расплава ("отпечатка") на предварительно нагретую до постоянной температуры металлическую подложку (рис. 2.11– 2.13). После помещения слоя на поверхность подложки происходят процессы термоллиза или испарения исследуемого вещества. Время процесса разложения фиксируется по кадрам видеосъемки слоя по его длине и скорости движения исходного образца.

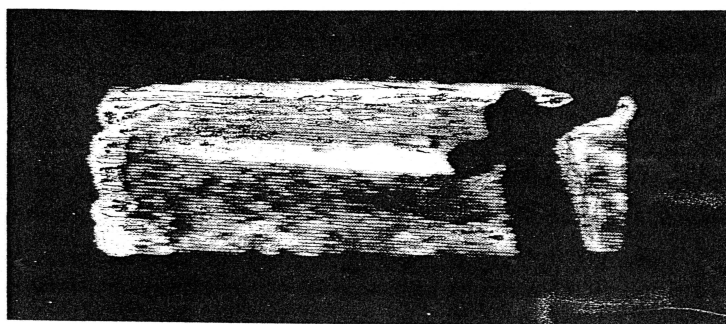


Рис. 2.11. Кадр видеосъемки в ИК-спектре нанесения пленки – отпечатка на подложку полиэтилена. Температура подложки – 480°C

На снимке отчетливо видна белая полоса светящегося в ИК – спектре образца полимера, интенсивность свечения которого ослабевает по мере удаления от точки начала терморазложения. По мере движения исходного образца, имеющего форму стержня, толщина следа-отпечатка убывает пропорционально убыли массы вещества за счет термоллиза и испарения с поверхности.

Разработано несколько вариантов регистрации результатов испытаний образцов этим методом.



Рис. 2.12. Кадры видеосъемки процесса нанесения пленки-отпечатка бутадиенового каучука на нагретую металлическую подложку до 480 °С [32]

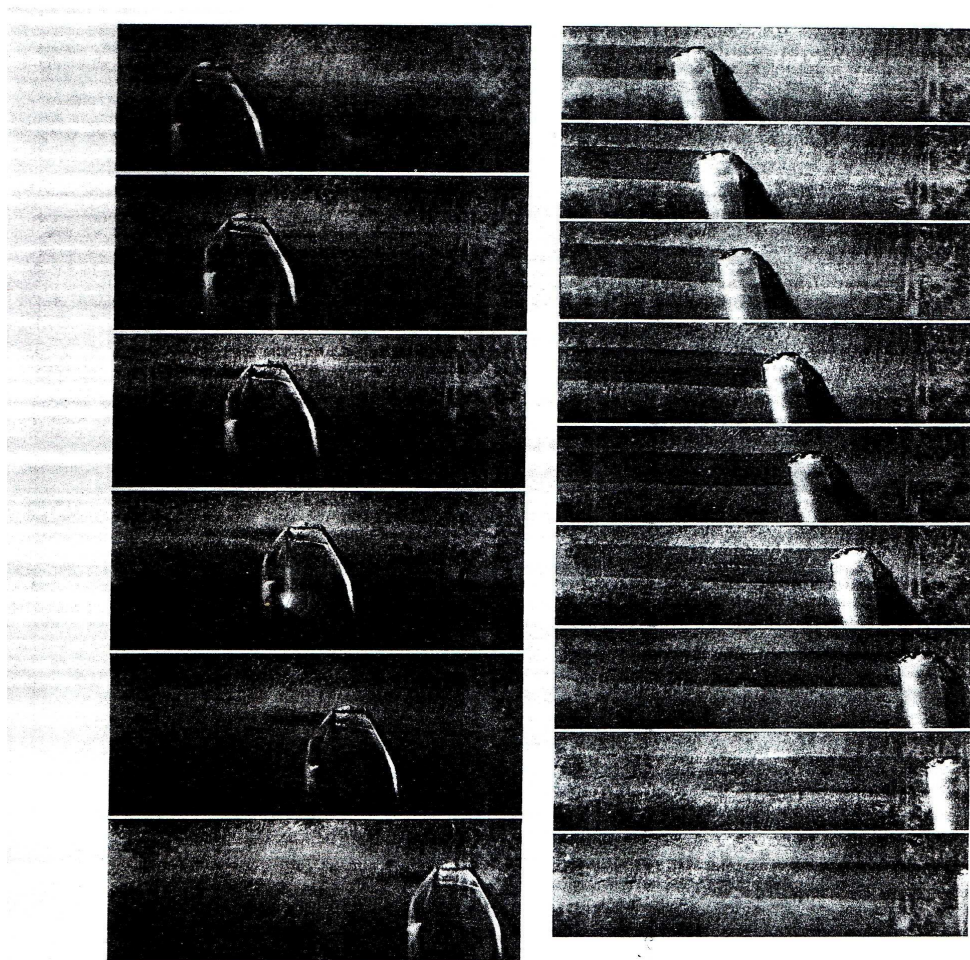


Рис. 2.13. Кинокадры съемок процесса нанесения тонких слоев ПММА (слева) и ПЭ (справа) на нагретую металлическую подложку

На рис. 2.14 показана схема установки для регистрации интенсивности отраженного от образца луча лазера от He-Ne источника для подсветки. После усиления отраженного луча сигнал поступает на экран компью-

тера и в запоминающее устройство. Интенсивность отраженного луча регистрируется с момента нанесения пленки [3].

Запись сигнала позволяет установить время разложения, стадийность реакций термолиза при различных температурах с разрешающей способностью 10 мс, что соответствует характерным временам процесса термолиза КС при горении. Метод отпечатка позволяет записать кинетические кривые убыли массы при фиксированных температурах подложки за время одной секунды. Для этого следует провести запись интенсивности излучения поверхности образца в инфракрасном спектре с помощью тепловизионной техники, например, системы СГ-200.

Изображение пленки расплава на подложке в свете его собственного ИК-излучения, появляющееся на мишени трубки пировидеокона с германиевым окном, преобразуется в видимое и записывается на видеоманитофоне. Интенсивность сигнала с камеры воспроизводится на мониторе после испытания. Специальное видеопрофильное устройство позволяет получить распределение интенсивности излучения в виде массива точек вдоль произвольно устанавливаемых на мониторе координатных осей. Погрешность измерения температуры на уровне 800 К не превышала 15 К, на уровне 560 К – 10 К.

С помощью тепловизионной аппаратуры при покадровом рассмотрении изображения и интенсивности его свечения было установлено, что время прогрева пленки расплава различных полимеров на подложке как при протекании процесса термолиза, так и без термолиза не превышало 40 мс, т.е. предела временного разрешения аппаратуры. Такой результат соответствует расчетным значениям времени прогрева пленок толщиной 10 мкм. Характерно, что убыль массы при временах пребывания на подложке менее 1с соответствует наклонной прямой. Это свойственно процессам испарения летучих жидкостей и кинетике реакций разложения нулевого порядка.

Допущение о линейном характере убыли массы при в/т обычно используется в расчетах процессов горения как априорное.

Испытания показали необходимость ограничения толщины пленки, наносимой, на подложку. При толщинах пленки менее 20 мкм силы адгезии плотно удерживают расплав на поверхности подложки без отслаивания газами расплава от подложки, ввиду высокой газопроницаемости расплава при температурах 400 – 500 °С. Однако при толщинах более 20 мкм происходит отслоение пленки от поверхности подложки вследствие бурного газовыделения и между подложкой и образцом возникает прослойка газа с низкой теплопроводностью. В результате такого отслоения температура пленки исследуемого материала резко снижается. Перепад температуры может достигать 100 и более градусов ввиду протекания в пленке процессов испарения, разложения и теплопоглощения. Результаты таких испыта-

ний не могут быть отнесены к температуре подложки и носят качественный характер.

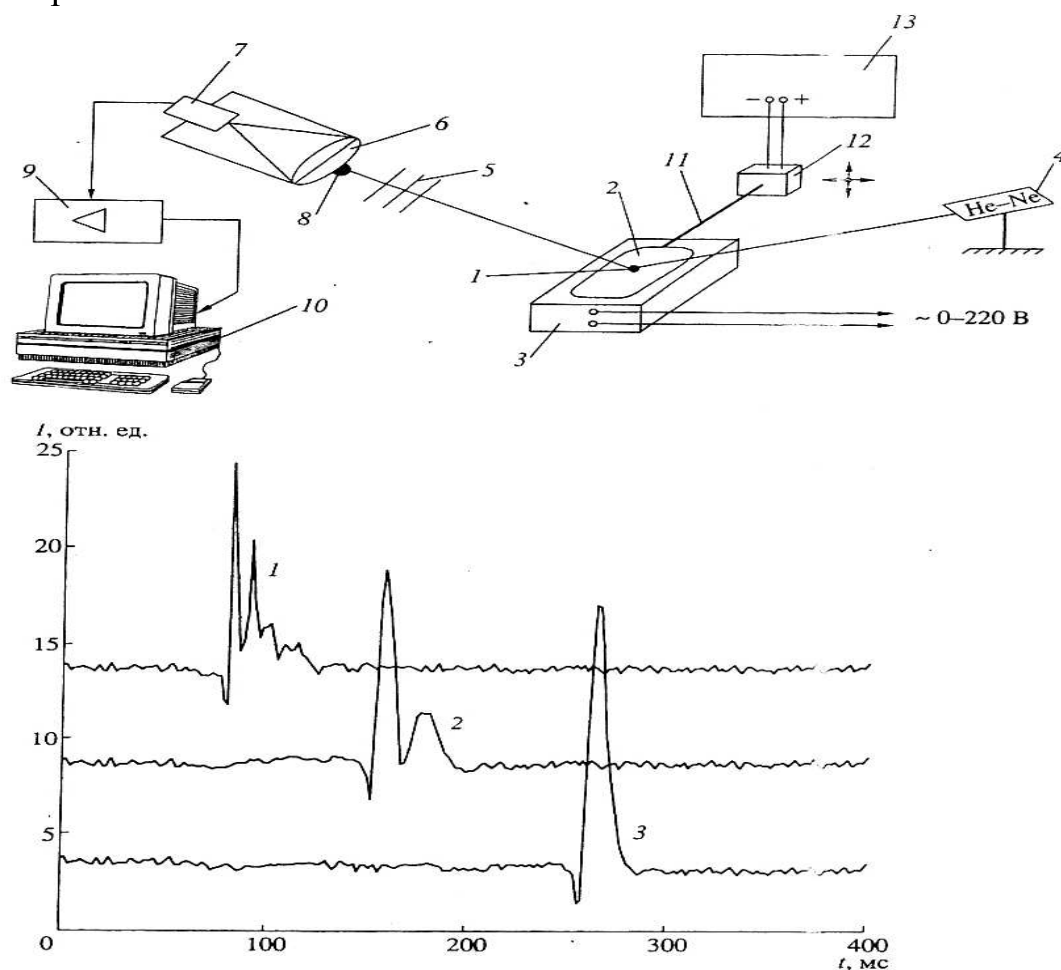


Рис. 2.14. Схема экспериментальной установки:

1 – образец; 2 – подложка; 3 – нагреватель; 4 – He-Ne – лазер; 5 – фильтры; 6 – экран; 7 – фотоприемник; 9 – объектив; 10 – компьютер; 11 – шток; 12 – генератор колебаний; 13 – источник питания.

Внизу – сигнал с фотоприемника: 1 – ПММА; 2 – полиэтилен низкой плотности; 3 – полиэтиленгликоль

Для установления механизма химических реакций терморазложения образцов полимеров при импульсном нагреве в результате контакта с металлической подложкой над образцом – отпечатком располагали стеклянный сосуд конической формы, на холодной поверхности которого конденсировались газообразные продукты разложения. Конденсат смывали растворителем (толуолом) и вводили в приемник гелихроматографа. Типичная гелихроматограмма продуктов термолитиза, предоставленная Э. Ф. Вайнштейном (ИХФ РАН), показана на рис. 2.17.

Испытания проведены с образцами пленок полистирола (ПС), который при н/т разлагается до мономеров по эстафетному механизму реакции деструкции.

Расшифровка записи показала, что продукты термоллиза ПС имеют сложное молекулярно-массовое распределение, однако продуктов с молекулярной массой более 4000 обнаружено не было. Такие данные свидетельствуют о том, что деструкция полимера происходила с образованием преимущественно олигомеров. Отсутствие непрореагировавших высокомолекулярных фракций в продуктах термоллиза свидетельствует об отсутствии диспергирования расплава ПС.

Методом отпечатка температура достижимого перегрева КС определяется как наибольшая температура подложки T_n , при которой время пребывания образца на ее поверхности t_n стремится к нулю:

$$T_l = \lim_{t_n \rightarrow 0} T_n.$$

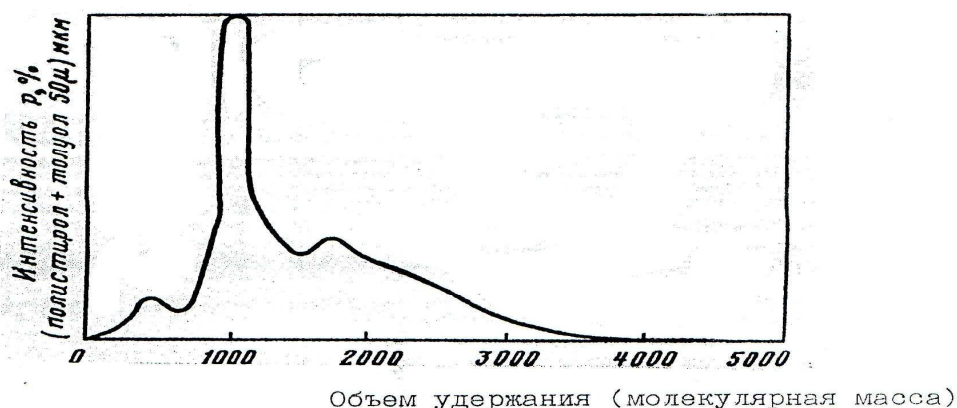


Рис 2.15. Гельхроматограмма продуктов термоллиза ПС при 505 °С

При температурах подложки свыше T_l слой вещества нанести на ее поверхность не удастся ни при каких толщинах пленки образца.

Разновидностью контактного метода, обеспечивающего импульсный нагрев, является метод с помещением тонких пленок образца на тонкую проволоку нагревателя [3]. Испытания аналогичны испытаниям методом "теплового зонда" — через проволоку пропускается импульс электрического тока. Время разложения и газификации пленочного образца регистрируется с помощью видео- или киносъемки. Типичные кадры киносъемки процесса деструкции пленки фенолбутакарной смолы (ФБС), используемой в качестве связующего композиционных теплозащитных материалов, приведены на рис. 2.16 в негативном изображении. Длительность паузы между кадрами составляла 0,2 с. На снимках четко виден момент отделения облака продуктов разложения в газовой фазе от проволоки — нагревателя.

Результаты испытаний веществ различного химического состава методом КТА представлены на рис. 2.17 и 2.18. Графики имеют характерную изогнутую форму. Нижний н/т участок соответствует уравнению Аррениуса для брутто-процесса деструкции (глобальной реакции разложения). В

в/т области графики отклоняются от ареениусовских наклонных прямых и асимптотически поднимаются вверх, стремясь к некоторой предельной температуре, которая для данных режимов испытаний является температурой достижимого перегрева.

Испытания показали хорошее соответствие значений температур достижимого перегрева, полученных методом отпечатка и другими методами, в частности, методом "теплового зонда" [2].

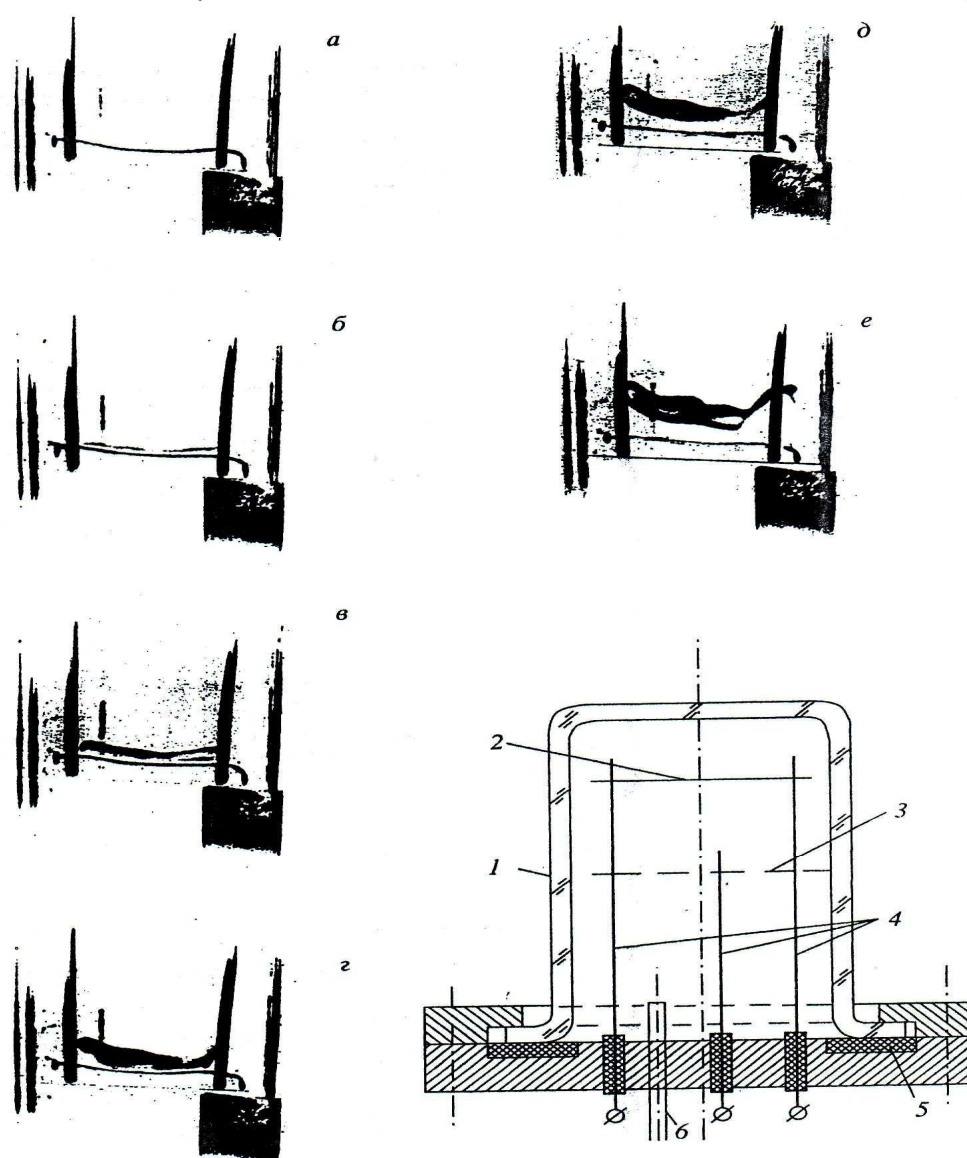


Рис. 2.16. Кадры кинограммы (а-е) термолиза ФБС в среде азота (негативное изображение). На вставке – схема рабочей ячейки (барокамеры): 1 – прозрачный корпус; 2, 3 – филаменты для термического и дифференциально-термического анализа; 4 – контактные шины; 5 – уплотнение; 6 – патрубки для подвода сжатого газа и вакуумирования

Например, для минерала колеманита с полимерной структурой температура $T_l = 400^\circ\text{C}$, определенная контактным методом, практически совпала с значением максимальной температуры нагрева (395°C), определенной методами термогравиметрии при увеличении темпа нагрева от 2 до 20 К/мин [3].

Следует отметить сходство конфигураций приведенных на рис. 2.17 графиков – результатов испытаний КС различного химического состава. Характерным для них всех является участок резкого подъема кривых увеличения скорости термолитиза вблизи температуры достижимого перегрева исследованных веществ.

Температуры достижимых перегревов линейных полимеров различного химического состава составляют $500 - 520^\circ\text{C}$, мало отличаясь друг от друга, что свидетельствует о связи этих температур не столько с химическим составом полимеров, сколько с характеристиками МВ.

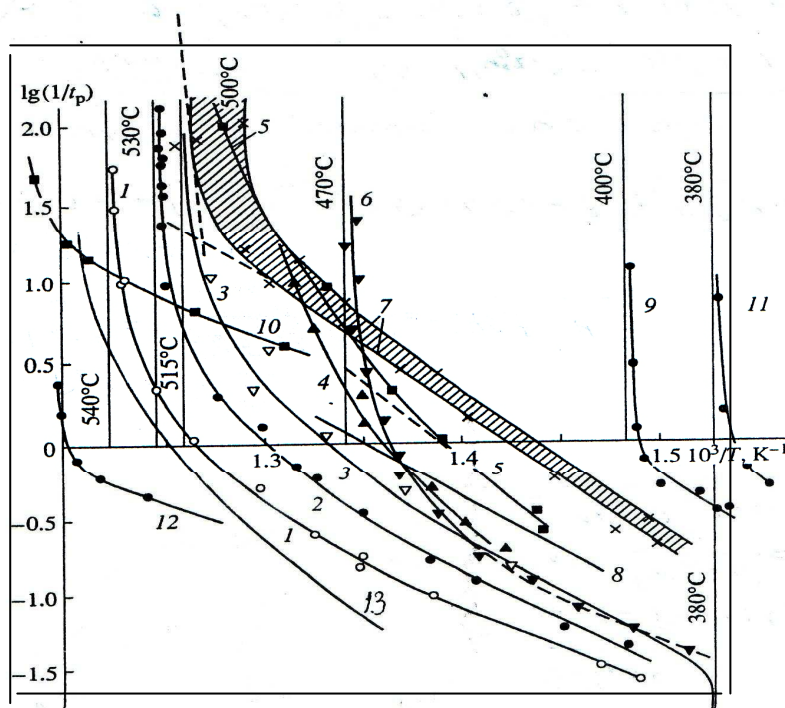


Рис. 2.17. Результаты исследований кинетики терморазложения КС методом КТА [3]:

1 – полистирол ударопрочный; 2 – полистирол блочный; 3 – ПЭ высокой плотности; 4 – лавсан; 5 – ПЭ низкой плотности; 6 – поливинилхлорид; 7 – ПММА технический (наклонный штриховкой показана поля разброса для ПММА разных марок), 8 – поликапролактam; 9 – минерал колеманит; 10 – ПЭ низкого давления; 11 – полиэтиленгликоль, молекулярной массы 2000; 12 – нефть Алабинского месторождения; 13 – ППУ

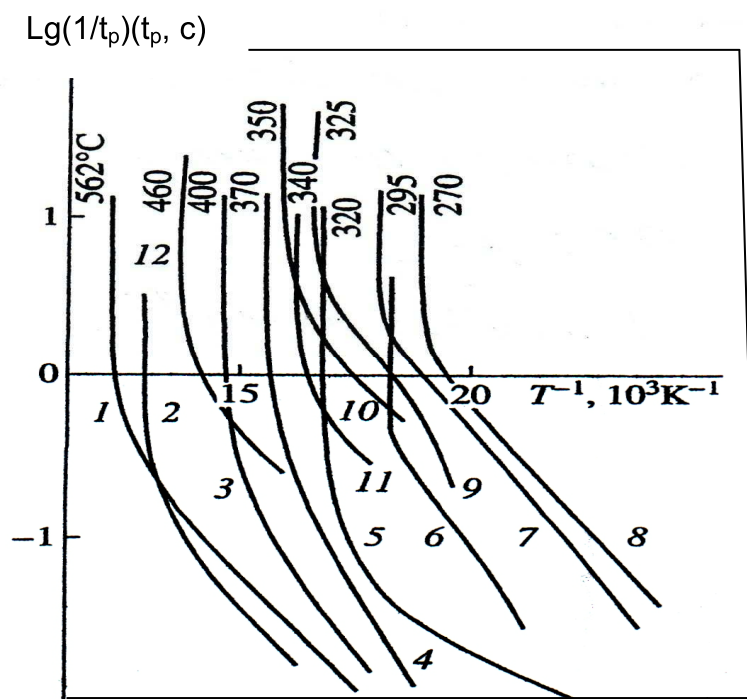


Рис. 2.18. Результаты исследований кинетики терморазложения органических и неорганических твердых КС методом КТА:

1 – нитрат алюминия десятиводный; 2 – древесина сосны; 3 – минерал колеманит; 4 – перманганат калия; 5 – сульфат меди пятиводный; 6 – бихромат аммония; 7 – бикарбонат калия; 8 – бикарбонат натрия; 9 – красная кровяная соль; 10 – желтая кровяная соль; 11 – октоген; 12 – гексоген

На рис. 2.19 представлена фотография микрошлифа волокнистого теплозащитного стеклопластика, подвергнутого воздействию теплового потока большой интенсивности.

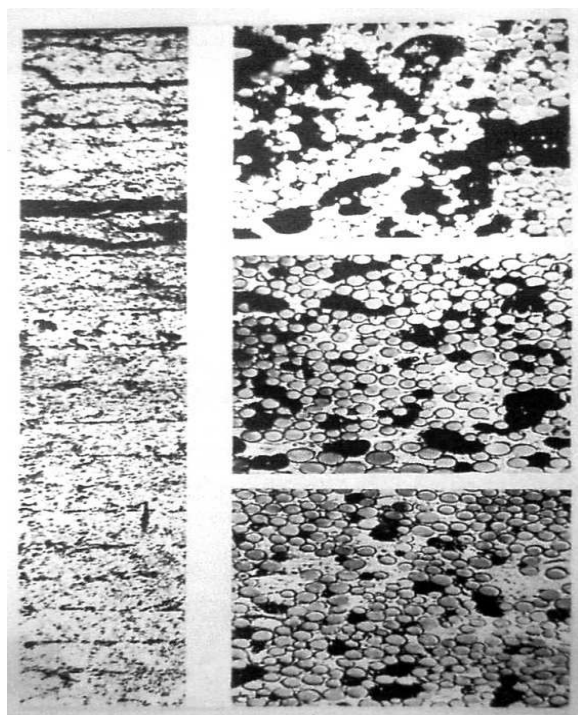


Рис. 2.19. Фотографии микрошлифов образцов стеклопластика, подвергнутого с поверхности воздействию теплового потока:

слева – общий вид; справа фотографии отдельных участков: сверху – вблизи поверхности, в центре и ниже – по мере удаления от нагреваемой поверхности. Черным цветом показаны полости и каверны, заполненные газообразными продуктами термодеструкции связующего

Видно, как из небольших зародышей формируются большие полости вблизи нагретой, разрушаемой тепловым потоком поверхности теплозащитного слоя [3].

В ненаполненных материалах возникновение и развитие пузырьков ограничено условием смыкания их поверхностей при заполнении всего объема вещества. Поэтому на наиболее нагретой поверхности горения плотность ненаполненных КС (рис.1.7) не снижается менее предельного значения $\rho \approx 0,3\rho_o$, где ρ_o - начальная плотность газовой фазы. После их смыкания – взаимного контакта зародышей и пузырьков – КС превращается во взвесь мелких частиц или капель (в зависимости от давления), не связанных между собой. Такая взвесь легко удаляется потоком движущихся из объема к поверхности газообразных продуктов деструкции (рис. 1.7). Разложение мелких частиц, диспергированных в газе происходит вне КС.

Возникновение гомогенных зародышей при в/т приводит к существенному (на порядки величины) увеличению площади реакционной поверхности объемного испарения, что вызывает значительный рост скорости убыли массы по сравнению с прогнозом по измерениям при н/т.

В табл. 2.1 – 2.4 приведены температуры достижимых перегревов некоторых веществ, при атмосферном давлении.

Таблица 2.1

Температуры достижимых перегревов летучих химически стойких веществ [2]

Вещество	$T_*, ^\circ\text{C}$	Вещество	$T_*, ^\circ\text{C}$
Пропан	53-56	Метиловый спирт	180
Пропилен	52	Этиловый спирт	190-201
Циклопропан	77	Бутиловый спирт	245
Циклогексан	219	Диэтиловый эфир	143-147
Бензол	203-237	Хлорбензол	250
Толуол	253	Бромбензол	261
Хлороформ	170-173	Перфтордекан	223
Ацетон	176-182	Сероуглерод	168
Хлорметан	93	Анилин	262
Вода	305-310	Фенантрен	340

Таблица 2.2.

**Температуры достижимых перегревов
полимеров и олигомеров [3,23-25,32]**

Вещество	$T_l, ^\circ\text{C}$	Вещество	$T_l, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен ВП	515	Полиэтилсилоксан ПЭС-1	412
Полиэтилен НП	500	Полиэтилсилоксан ПЭС-4	522
Полистирол (блочный)	530	Полиэтилсилоксан ПЭС-5	662
Полистирол ударпропр.	540	Полиэтиленгликоль ПЭГ-400	580
ПВХ (пленка)	470	Каучук изопреновый СКИ	720
ПЭТФ (пленка)	500	Уголь газовый Г ₆	529
ПММА	500-520	Нефть (Алабинское месторождение)	500
Древесина сосны	510	Лавсан	500
Пено полиуретан	560	Хлопковое волокно	400
Полиуретан	530	Бутадиеновый каучук СКД	560

Таблица 2.3

**Температуры достижимых перегревов
низкомолекулярных соединений [3, 29–32].**

Вещество	$T_l, ^\circ\text{C}$	Вещество	$T_l, ^\circ\text{C}$
Глицерин	475	Бура	380
Пимелиновая кислота	350	Борная кислота	220
Азелаиновая кислота	320	Колеманит	395
Сахароза	460	Алюминия нитрата наонагидрат	562
Альфа-аланин	390	Калия гидрокарбонат	292
Калия перманганат	375	Никеля нитрат шестиводный	350
Натрия силиката наонагидрат	305	Меди сульфат пятияводный	370
Натрия гидрокарбонат	280	Натрия ацетата тригидрат	305
Калия оксалат	212	Аммония хлорид	515
Аммония сульфат	370	Красная кровяная соль	310

Таблица 2.4

**Температуры достижимых перегревов
энергоемких соединений [3, 29,32].**

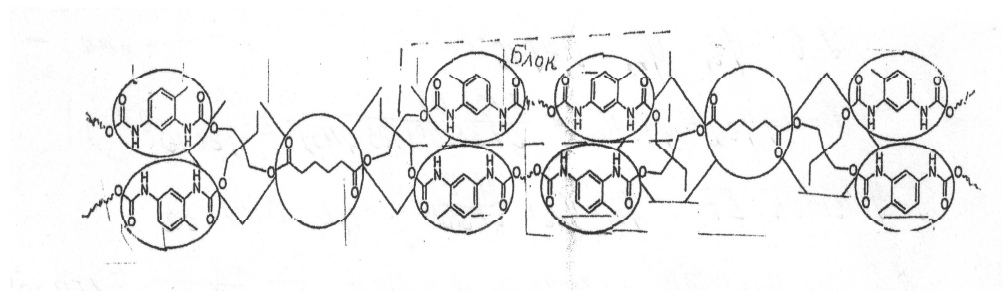
Вещество	$T_l, ^\circ\text{C}$	Вещество	$T_l, ^\circ\text{C}$
Нитроглицерин	280	Нитроцеллюлоза	360-370
Аммония нитрат	340	Коллоксилин	280
Аммония перхлорат	495	Октоген	350
Аммония бихромат	295	Пероксид водорода	420
Тринитротолуол	340	Азид свинца	395
Порох «Н»	420-335	Азид калия	550
Стифнат свинца	355	Гремучая ртуть	240
Дазин	350	Азид кадмия	395
Пикриновая кислота	350	Азид серебра	415
Целлулоид	350	Азид ртути	425
ТАТБ	460	Азид натрия	550

Полученные результаты показали применимость методов термического анализа для определения достижимых перегревов некоторых веществ, при атмосферном давлении.

2.3. Микрокинетика термодеструкции полимеров

2.3.1. Пенополиуретан

Для исследования микрокинетических процессов терморазложения КС применяются более тонкие методы физико-химического анализа, которые позволяют установить состав продуктов разложения отдельных элементарных стадий брутто-процесса термолиза КС при высоких темпах нагрева и в/т. В качестве примера приведем анализ кинетики термодеструкции пенополиуретана (ППУ) со структурной формулой [20]:



Методы термического анализа и ИК-Фурье-спектроскопии позволили установить последовательность разрывов химических связей между функциональными группами макромолекулы ППУ при деструкции [20] и кинетические уравнения их отдельных стадий, представленные на рис. 2.20 и в табл. 2.5.

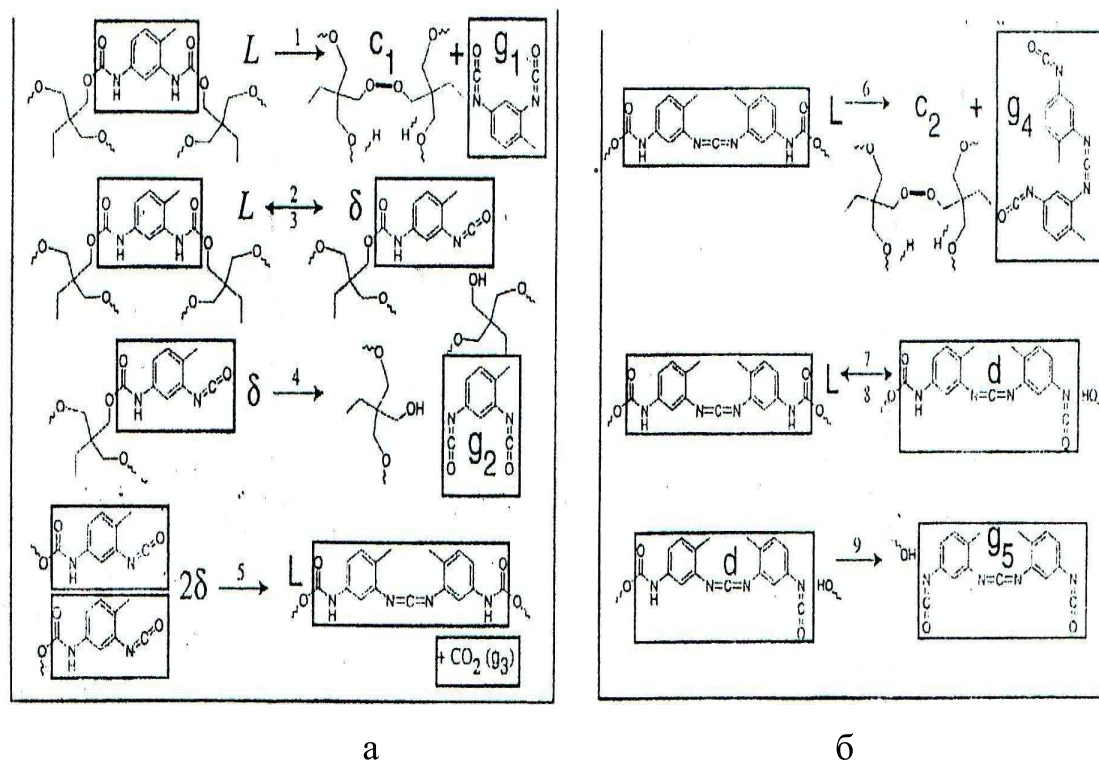


Рис. 2.20. Кинетический механизм разложения ППУ и пути протекания процесса разложения первичного (а) и вторичного полимера (б)

Последовательность промежуточных стадий реакции термодеструкции ППУ с принятыми обозначениями имеет следующий вид:

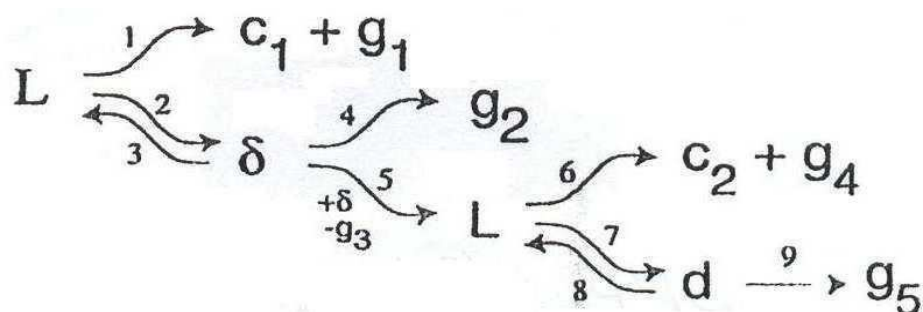


Таблица 2.5

Механизмы, уравнения скоростей реакции для модели ППУ

Механизм	Группы	Уравнения скорости	Исходные условия
(1) $L \rightarrow c_1 + g_1$	L	$dL/dt = -\kappa_1 L - \kappa_2 L + \kappa_3 \delta$	$L(0) = L_0$
(2) $L \rightarrow \delta$	L	$dL/dt = \kappa_5 \delta^2 - \kappa_6 L - \kappa_7 L + \kappa_8 L$	$L(0) = 0$
(3) $\delta \rightarrow L$	δ	$d\delta/dt = \kappa_2 L - \kappa_3 \delta - \kappa_4 \delta - 2\kappa_5 \delta^2$	$\delta(0) = 1 - c_0 - L_0$
(4) $\delta \rightarrow g_2$	d	$dd/dt = \kappa_7 L - \kappa_8 d - \kappa_9 d$	$d(0) = 0$
(5) $2\delta \rightarrow L + g_3$	c_1	$dc_1/dt = \kappa_1 L$	$c_1(0) = c_0$
(6) $L \rightarrow c_2 + g_4$	c_2	$dc_2/dt = \kappa_6 L$	$c_2(0) = 0$
(7) $L \rightarrow d$	g_1	$dg_1/dt = \kappa_1 L$	$g_1(0) = 0$
(8) $d \rightarrow L$	g_2	$dg_2/dt = \kappa_4 \delta$	$g_2(0) = 0$
(9) $d \rightarrow g_3$	g_3	$dg_3/dt = \kappa_5 \delta^2$	$g_3(0) = 0$
	g_4	$dg_4/dt = \kappa_6 L$	$g_4(0) = 0$
	g_5	$dg_5/dt = \kappa_9 d$	$g_5(0) = 0$

Методы термогравиметрического анализа и ИК-Фурье-спектроскопии позволили определить кинетические параметры для всех отдельных стадий термоллиза ППУ, представленные ниже:

Значения энергий активации стадий деструкции ППУ

$$E_1/R = 26700 \text{ К}$$

$$E_4/R = 23000 \text{ К}$$

$$E_7/R = 25900 \text{ К}$$

$$E_2/R = 22290 \text{ К}$$

$$E_5/R = 22300 \text{ К}$$

$$E_8/R = 26400 \text{ К}$$

$$E_3/R = 21260 \text{ К}$$

$$E_6/R = 29000 \text{ К}$$

$$E_9/R = 28300 \text{ К}$$

Решение системы кинетических уравнений, указанных в табл. 2.5, применительно к фронтовым процессам горения приведено ниже. Приведенные параметры кинетики термодеструкции ППУ относятся к диапазону н/т (до 450 °С). При более в/т вплоть до температуры достижимого перегрева этого полимера (~550 °С) вступает в действие механизм образования блоков – отделение участков макромолекул большой массы не связанных между собой МВ.

Минимальными размерами таких блоков могут быть функциональные группы, обведенные овалами на структурной схеме макромолекулы, и блоки, состоящие из двух соседних функциональных групп при разрыве двух крайних валентных связей по краям такого блока (указаны штриховыми линиями). В этом случае система кинетических уравнений термоллиза дополняется уравнением кинетики убыли блоков [3, 32].

Массы удаляемых блоков определяются из условия равенства энергии МВ, которая пропорциональна длине блока, энергии разрыва химической связи, необходимой для удаления блока из цепи. Очевидно, что наи-

меньшие затраты энергии требуются для удаления концевых блоков с массой m_1 , так как для его удаления требуется энергия разрыва всего одной химической связи (рис. 2.21). Для удаления блока с массой m_2 – двух валентных связей, для удаления блока с массой m_3 из сетчатого полимера – трех валентных связей. В уравнение убыли массы за счет образования блоков входят константы скорости термоллиза ассоциированных

$$k_a = z_a \exp(-E_a/RT)$$

и неассоциированных (изолированных друг от друга) молекулярных групп

$$k_i = z_i \exp(-E_i/RT)$$

и степень ассоциации в соответствии с уравнением Вант-Гоффа [3]:

$$K_p = k_i/k_a = z \exp(-\Delta H/RT) = p/(1-p),$$

где $p = N_i/N$ – доля изолированных молекулярных групп из всех N групп, ΔH – энтальпия ассоциации.

Математическую модель термоллиза ППУ при в/т следует дополнить уравнением скорости удаления блоков:

$$k_6 = -k_a(1-p) - k_i - z \sum_{m=1}^{n_0} k_i l C_{pn}^l / C_n^l,$$

где C_n^l – число сочетаний из 1 по n .

Суммирование ведется от числа молекулярных групп в блоке m_i до числа молекулярных групп n_0 в макромолекуле. Тогда уравнение (1) (табл. 2.5) модели примет следующий вид

$$dL/dt = -k_1 L - k_2 L + k_3 \delta + k_6..$$

Скорость общей убыли массы и остаточная относительная массы составят

$$d\omega/dt = -k_a(1-p) - k_i,$$

$$\omega = 1 - [(k_i K_p + k_a) / (1 + K_p)] t.$$

Решение системы приведенных уравнений для режима нагрева ППУ с постоянным темпом роста температуры с учетом образования блоков приведено в разделе 3. Образование блоков приводит к существенному увеличению скорости убыли массы полимеров при нагревании и ограничению роста температуры поверхности горения КС температурой достижимого перегрева.

Для анализа химического состава образующихся при этом продуктов разложения в газовой фазе методы традиционного термогравиметрического анализа (ТГА) неприменимы, поскольку используемые в ТГА темпы нагрева 2 – 20 К/мин недостаточны для нагревов образцов до высоких температур – образцы разлагаются в чашечке термовесов

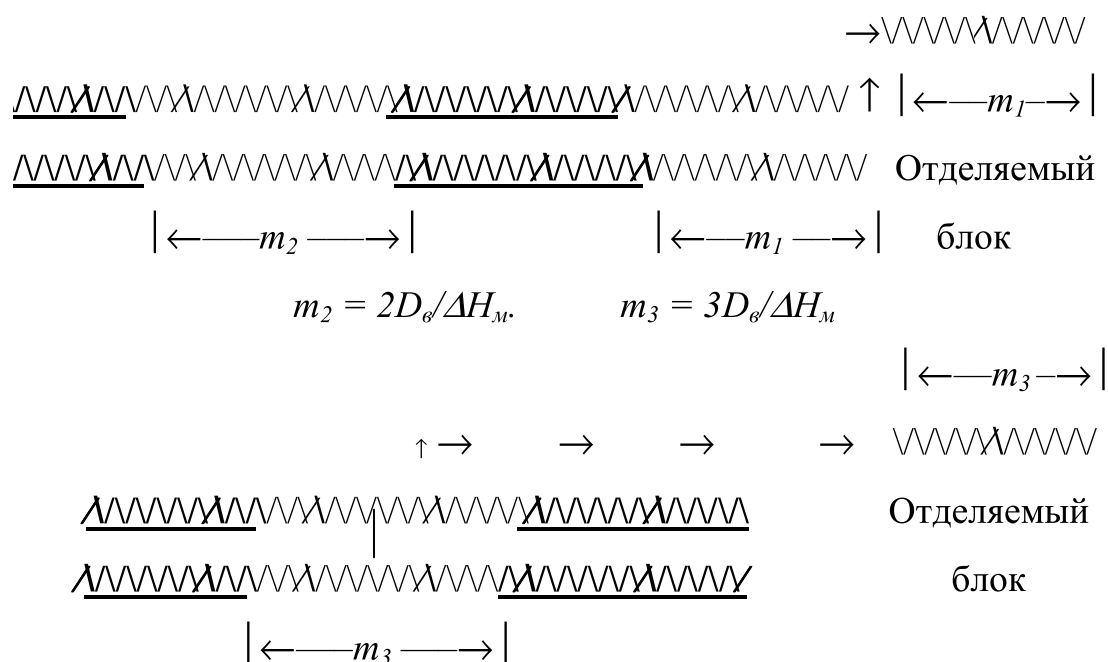


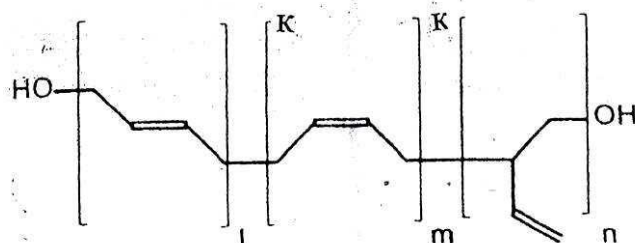
Рис. 2.21. Схема образования и удаления блоков

прежде чем будет достигнута высокая температура. Для этой цели используются методы флеш-пиролиза.

2.3.2. Бутадиеновый каучук

Методы импульсного нагрева микрообразцов, получившие в зарубежной литературе название методов флеш-пиролиза, позволяют произвести нагрев вещества с темпами роста температуры свыше 10^2 К/с которые близки к темпам нагрева КС при интенсивном горении. Исследования продуктов разложения КС, полученных в результате такого быстрого нагрева методами ИК-Фурье-спектрометрии, позволяет максимально приблизиться к описанию процессов образования таких продуктов при горении. Рассмотрим результаты исследований таким методом на примере бутадиенового каучука (БК), который используется, в частности, в качестве компонента смесевых твердых топлив [26,27].

Большинство БК различаются по составу процентным содержанием транс- (*l*), цис- (*m*), винил(*n*) групп, концевых групп. Общая формула бутадиеновых каучуков имеет следующий вид [26, 27]:



Исследования показали, что состав продуктов термодеструкции каучуков зависит от температуры и темпа нагрева. При низких (менее 100 К/с) темпах нагрева продукты представляют собой в основном смесь низкомолекулярных соединений, то при темпах нагрева свыше 10^2 К/с в продуктах разложения преобладают олигомеры, которые испаряются с поверхности при температуре свыше 500 °С, достигаемой при таких темпах.

В качестве нагревателя использовали платиновую фольгу, через которую пропускали заряд электрического тока таким образом, что после быстрого нагрева (600 К/с) ее температуру фиксировали на постоянном уровне через 0,7 -1 с специальным регулирующим устройством. С точностью + 2 °С. Образцы имели толщину более 200 мкм. Температуру подложки поддерживали постоянной в течение 19 с несмотря на воздействие тепловых эффектов, сопровождающих процесс деструкции полимера. Идентифицированные продукты разложения полибутадиеновых каучуков с содержанием (57-67)% транс-групп, (21- 32)% цис-групп и (21 -0) % виниловых групп составляют 70% массы исходных образцов.

Кроме идентифицированных продуктов и твердого остатка оставались неидентифицированные продукты в виде олигомеров с молекулярной массой свыше 350. Характерным было образование белого облака газообразных продуктов с большой молекулярной массой, которые конденсировались в атмосфере аргона.

2.3.3. Погрешности метода флеш-пиролиза

Основной погрешностью метода флеш-пиролиза, которая вносит систематическую ошибку в результаты испытаний при высоких температурах, является отслоение образца от нагревателя. Картину термоллиза образцов с образованием пузырьков, дает видеосъемка пленки БК, помещенной на подложку при температуре 500 °С, (рис.2.22).

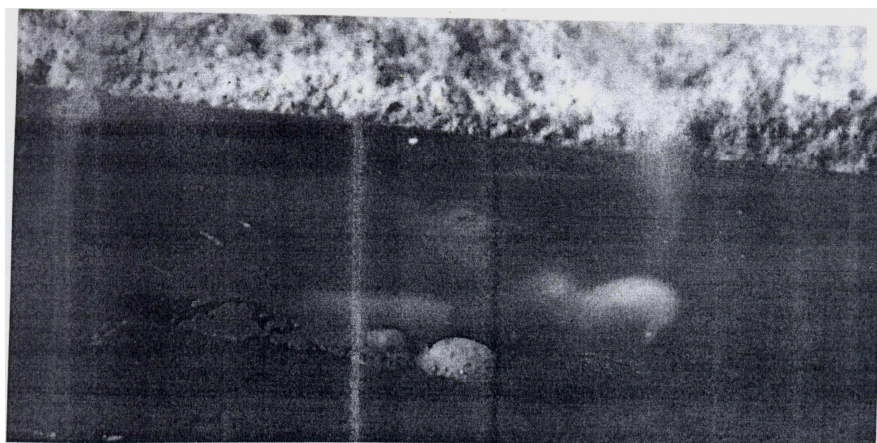


Рис. 2.22. Образование пузырьков в расплаве БК при помещении пленки толщиной более 20 мкм на металлическую подложку при температуре 500°С. Белое облако –сконденсированные пары возникших олигомеров

Крайний левый участок отпечатка толщиной менее 10 мкм разлагается без образования пузырьков. Средний участок с толщиной 20 мкм и более разлагается с образованием пузырьков, располагающихся в один слой. На крайнем правом участке пленки толщиной более 40 мкм пузырьки располагаются в несколько слоев, образуя пену. Справа сверху видно образовавшееся облако белого дыма – продукты разложения с большой молекулярной массой конденсируются в относительно холодной атмосфере.

На рис. 2.23 показана схема образования газовой прослойки между подложкой и пленкой полимера при развитии пузырька.

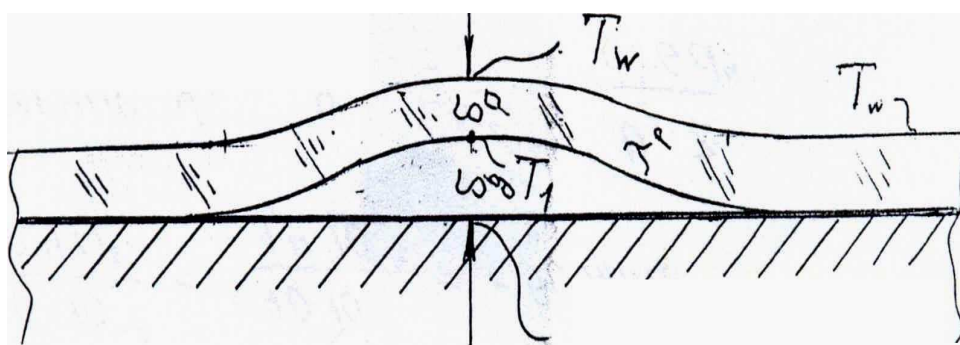


Рис.2.23.Схема образования газовой прослойки в отдельном пузырьке с толщиной газового слоя δ_g равной толщине δ_p пленки расплава

Расчет процесс теплопроводности в пленке и пузырьке показывает, что при толщине пленки 100 мкм и условиях естественной конвекции с эффективным коэффициентом теплоотдачи 32 Вт/(м² К), коэффициентами теплопроводности БК $\lambda_p = 0,22$ Вт/(м К) и газовой прослойки $\lambda_g = 0,09$ Вт/(м К), отличие температуры образца T_w от температуры подложки достигает 50 °С, что необходимо учитывать при обработке результатов испытаний путем введения соответствующей поправки.

В таблице 2.7 представлен состав основных продуктов разложения БК, из которой следует, что при температурах подложки свыше 465 °С выход олигомеров становится доминирующим. В той же таблице приведены температуры образца с учетом указанной поправки.

Аналогично для других каучуков основным выводом является фундаментальное изменение состава продуктов термолиза БК при в/т по сравнению с н/т областью, а именно образование большого количества олигомеров при в/т.

Таблица 2.7

**Состав основных продуктов деструкции бутадиенового
каучука при различных температурах подложки**

Компонент	Температура подложки/образца Т, °С			
	465/460	530/520	580/560	609/559
Бутадиен	0,139	0,135	0,150	0,151
Транс-бутадиеновые олигомеры	0,382	0Ю591	0,624	0,634
4-виниловые олигомеры	0,225	0,152	0,119	0,306
Этилен	0,048	0,022	0,021	0,022
Циклопентан	0,092	0,041	0,031	0.024

Аналогичные результаты (увеличение выхода олигомеров при в/т режиме) получены методом флеш-пиролиза при изучении кинетики термоллиза ряда других полимерных компонентов твердых топлив[26, 27], что соответствует результатам вышеприведенного гелхроматографического анализа (рис. 2.15) продуктов разложения ПС.

2.5. Метод линейного пиролиза

Испытания методом линейного пиролиза проводятся следующим образом. Образец в виде стержня, диаметр которого значительно меньше его длины, прижимается с контролируемым усилием своим торцом к металлическому блоку, нагретому до постоянной температуры. В результате контакта с блоком температура на конце образца повышается и возникает фронтной процесс терморазложения вещества образца с образованием газообразных продуктов. Образец перемещается к блоку с постоянной линейной скоростью. Проводя испытания с различными температурами блока, получают зависимость скорости движения u от температуры поверхности нагревателя. Скорости нагрева вещества образца при испытаниях методом линейного пиролиза близки к тем, которые возникают в условиях их горения, поэтому испытания методом линейного пиролиза позволяют в определенной степени моделировать режимы горения исследуемого вещества [33].

Недостатком метода линейного пиролиза является систематическая ошибка, возникающая при измерениях температуры. При испытаниях об-

разцов между торцом образца и поверхностью нагретого блока возникает прослойка (зазор), заполненная газообразными продуктами разложения. Если в опытах измеряется только температура блока, результаты испытаний следует относить не к температуре блока, а к температуре поверхности торца образца, - которая ниже температуры блока на величину поправки ΔT , зависящей от усилия прижима образца к блоку и коэффициента теплопроводности образующихся газообразных продуктов разложения [33]:

$$T_s = T_\delta - \Delta T,$$

где T_s – температура поверхности образца, T_δ – температура блока.

В свою очередь перепад температуры ΔT связан с величиной теплового потока поступающего от нагревателя к образцу:

$$q_1 = \frac{\lambda_n (T_\delta - T_s)}{\delta_n},$$

где λ_n – теплопроводность газовой прослойки толщиной δ_n .

Используя уравнение, баланса тепла, идущего на пиролиз образца:

$$q_1 = u \cdot p (c \cdot (T_s - T_0) + Q)$$

и уравнение Котрелла [33] для определения величины зазора, которое получено из анализа газодинамических процессов движения газа в зазоре, получим формулу для определения поправки ΔT :

$$\frac{(u \cdot p_r \cdot b^4)^{\frac{4}{3}}}{P_y^{\frac{1}{3}}} = \left(\frac{32}{3\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\lambda_r \cdot \Delta T}{v^{\frac{1}{3}} (c \cdot (T_s - T_0) + Q)}$$

где P_y – усилие прижима, v – кинематическая вязкость газа, b – параметр, Q – тепловой эффект реакции термолитиза.

Учет поправки ΔT позволяет отнести результаты испытаний не к температуре блока а к температуре поверхности образца. По результатам испытаний определяют эффективную энергию активации брутто-процесса терморазложения и предэкспоненциальный множитель, которые используют в расчетах процессов горения КС. Испытания позволяют также определить приближенное значение температуры достижимого перегрева, если температуры блока достаточно высоки.

Некоторые результаты испытаний методом линейного пиролиза приведены на рис. 2.24 по данным [3,33]. На графиках видны два характерных участка: прямо линейный, соответствующий уравнению Аррениуса брутто-процесса пиролиза, и участок резкого увеличения скорости u , соответствующий приближению к температуре достижимого перегрева T_l . В опытах зарегистрировано увеличение теплопроводности газов в зазоре,

связанное с большой молекулярной массой продуктов разложения. Метод линейного пиролиза позволяет проводить испытания при повышенных давлениях внешней среды (инертного газа) и при различных усилиях прижима.

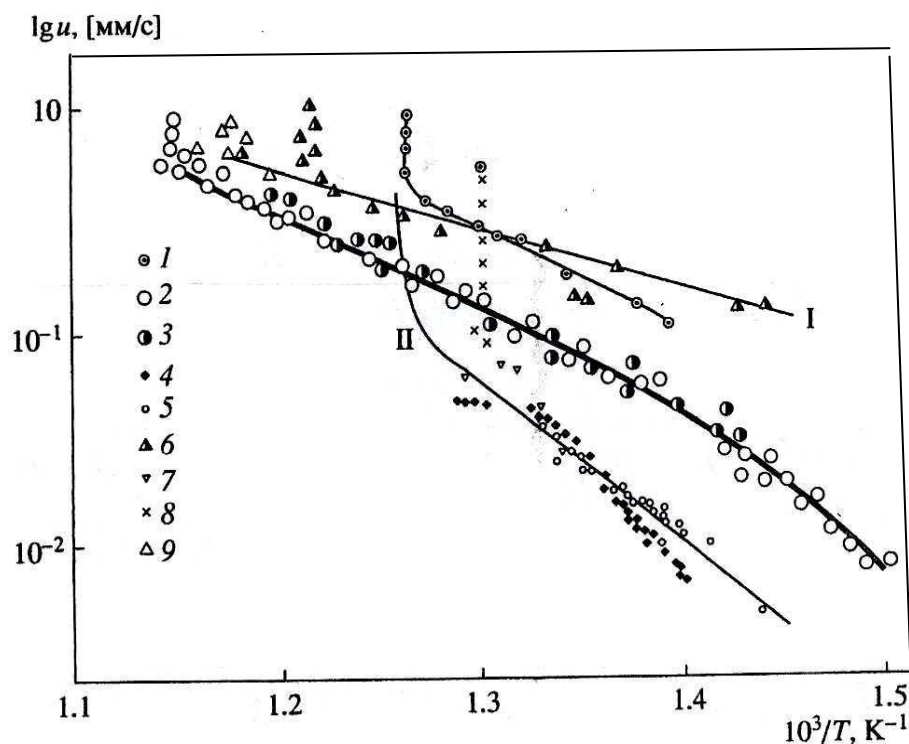


Рис. 2.24. Характеристики фронтовых процессов терморазложения КС. Линейный пиролиз (1,2) и горение (3) ПММА:

1 – ПММА, 2, 3 – ПММА + триэтиленгликоль [8], 4, 5, 7 – перхлорат аммония, 6 – СКД в виде пленки. и в пакетах [3], 8 – ПХА [3], 9 – СКД при давлении 0.1 МПа, 1 – расчет по уравнению Аррениуса, II – ПХА при давлении сжатия 1 МПа [33]

Кроме того, термостатирование блока нагрева позволяет производить измерение суммарного теплового эффекта термолиза испытуемого вещества при движении фронта горения.

2.7. Влияние темпа нагрева на диапазон температур термолиза КС

Температурами начала T_i и окончания T_f термолиза называют условно те температуры, при которых приборы регистрируют соответственно начальную, небольшую степень газификации ($c_i = 2 - 5\%$) и почти полную газификацию ($c_f = 95 - 98\%$) испытуемого образца. Экспериментальные данные показывают, что с ростом темпа нагрева температуры T_i , T_f , ограничивающие диапазон термолиза КС, возрастают [4].

Влияние темпа нагрева на эти температуры рассмотрим на примере кинетического уравнения нулевого порядка, характерного для в/т:

$$dc/dt = w,$$

где w – скорость химической реакции.

Для неизотермических условий нагрева с темпом роста температуры b после замены переменных $dt = (1/b)/dT$ имеем

$$c(1/b) \int_{T_{i\infty}}^T w dT = w_{cp} (T - T_{i\infty})/b,$$

где w_{cp} , – средняя скорость реакции в интервале от начальной температуры $T_{i\infty}$ до текущего ее значения T .

Тогда

$$T_i = bc_i / w_{cpi} + T_{i\infty}; \quad (2.1)$$

$$T_f = bc_f / w_{cpf} + T_{i\infty}. \quad (2.2)$$

Откуда следует, что температуры начала и окончания разложения растут пропорционально темпу нагрева. Из уравнений (2.1) и (2.2) находим простую связь между температурами начала и окончания терморазложения в двух режимах нагрева с темпами нагрева b_1 (режим лабораторных испытаний) и b_2 (режим горения):

$$T_{i2} = (T_{i1} - T_{i\infty})b_2/b_1 + T_{i\infty}; \quad (2.3)$$

$$T_s \approx T_{f2} = (T_{f1} - T_{i\infty})b_2/b_1 + T_{i\infty}. \quad (2.4)$$

Эти зависимости позволяют рассчитать температуры начала и окончания разложения в условиях горения КС по данным испытаний с небольшими темпами нагрева, проведенных в лабораторных условиях только в том случае, если механизм реакций при в/т не изменяется.

Поскольку темпы нагрева b_2 на поверхности горения $T_s \approx T_{f2}$ значительно превосходят темпы нагрева в условиях испытаний (2–5) К/мин, расчетные температуры разложения на поверхности горения оказываются значительно выше опытных и поэтому не реализуются.

Для многих полимеров, включая нитроцеллюлозу, при темпе нагрева $b = 5$ град/мин (1/12 К/с) температура начала разложения лежит в пределах 200 – 400 °С. Тогда, например, для ПММА (см. табл. 1.1) при $T_i = 280$ °С и $C_i = 0,01$, $T_{i\infty} = 220$ °С. По уравнению (2.3)

$$T_{i2} = (280 - 220)10^3 / (1/12) + 220 = 7,2 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Значение температуры начала разложения, как видно из приведенных выше опытных данных, при горении полимеров, включая ПММА и порох H совершенно нереально. Для горения КС неравенство $T_i > T_s$ свидетельствует о том, что температура поверхности горения определяется не

н/т химическими реакциями, а фазовыми превращениями в зоне горения и инициированными ими в/т реакциями. Для кинетики реакций других порядков последовательность выкладок аналогична приведенным выше и приводит к такому же выводу.

Температуру $T_{i\infty}$ можно исключить, если известны две температуры T_{i1} и T_{i2} при темпах нагрева b_1 и b_2 :

$$T_{i\infty} = \frac{T_{i2} - T_{i1}}{b_1/b_2 - 1}.$$

Пример использования последней формулы приведен в заключении. Влияние темпов нагрева на характерные температуры КС, разложение которых идет с образованием твердого остатка, например, кокса, рассмотрено в [3,34].

2.8. Условие локализации фазовых превращений на поверхности горения

Рассмотрим графики уравнений (2.1), (2.2), которые показаны на рис. 2.25, и отметим на них характерные интервалы темпов нагрева.

В интервале темпов нагрева I (область кинетических режимов) на поверхности горения протекают в основном химические реакции. В интервале темпов нагрева I+II на поверхности горения протекают одновременно н/т и химические реакции, и фазовое превращение.

В интервале темпов нагрева II на поверхности горения протекают в основном фазовое превращение без н/т химических реакций, так как для их начала и тем более окончания нет достаточного времени, а также в/т реакции, инициированные фазовым превращением. Повышение начальной температуры приводит к смещению графиков вверх.

Следует учитывать, что на поверхности горения реакция термоллиза протекает не до конца, а реагирует лишь часть f исходной КС, например, ввиду диспергирования КС. Тогда

$$T_s = (T_f(c_s=f) - T_{i\infty})(b_2/b_1) + T_{i\infty},$$

где $T_f(c_s=f) > T_{i0,01}$.

Из последних уравнений можно определить граничное значение темпа нагрева, начиная с которого на поверхности горения протекают не н/т химические реакции, а фазовые превращения и в/т реакции. Они локализуются на поверхности горения при темпе нагрева:

$$b_2 > b_{loc} = \frac{T_s - T_{i\infty}}{T_i - T_{i\infty}}. \quad (2.5)$$

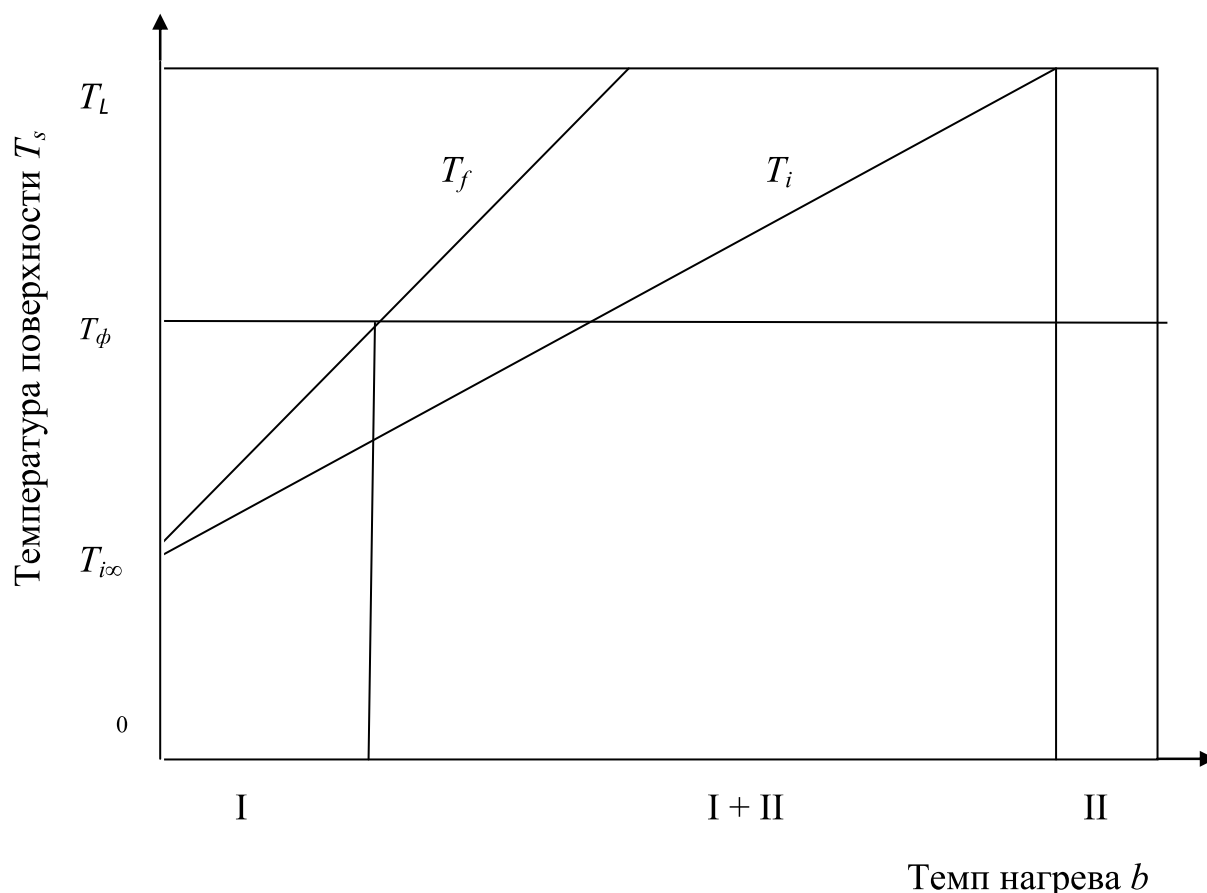


Рис. 2. 25. Графики уравнений (2. 1) и (2.2) и характерные интервалы протекания н/т и в/т превращений:

I – интервал темпов нагрева, при которых на поверхности горения КС протекают преимущественно химические реакции; I + II – промежуточная зона, в которой одновременно с химическими реакциями происходят фазовые превращения; II – интервал темпов нагрева, при которых на поверхности горения происходят преимущественно фазовые превращения и инициированные ими в/т химические реакции

При темпах нагрева выше b_{loc} на поверхности горения н/т термоллиз не возникает, так как для его развития с точностью 2 – 5 % недостаточно времени и развиваются в основном фазовые превращения.

Приведем пример горения ПММА, у которого температура поверхности горения $T_s = 512^{\circ}\text{C}$. При $f=0,1$ имеем

$$b_{лок} = \frac{512 - 220}{330 - 220} (1/12) = 0,22 \text{ К/с.}$$

При более высоких темпах нагрева на поверхности горения ПММА и других полимеров с близкими значениями T_i убыль массы происходит не вследствие химических реакций, а вследствие фазового превращения “полимер - короткоживущий полимерный газ” с последующей его деструкции-

ей в газовой фазе. Экспериментальные данные, приведенные выше, подтверждают полученные соотношения. Например, повышение темпа нагрева в 49 раз в результате роста скорости движения фронта горения ПХА в семь раз, но не приводит к росту температуры поверхности образца (рис. 2.26) в в/т области. Следовательно, на поверхности горения происходит фазовое превращение (возгонка) ПХА [1].

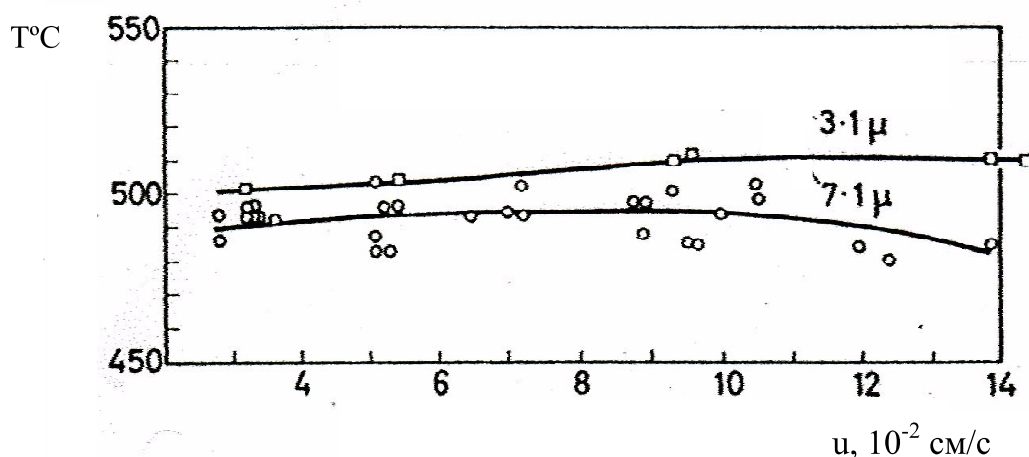


Рис. 2.26. Зависимость температуры поверхности горения ПХА от скорости горения. Числа у кривых – длины волн оптического диапазона

Если нет данных термовесовых испытаний (такие испытания ЭМ не всегда проводят по соображениям техники безопасности), условие локализации фазовых превращений на поверхности горения можно выразить через кинетические характеристики, определив степень завершенности химического превращения в аррениусовском приближении

$$c_i = f_i = \frac{1}{b_{\text{лок}} T_{i\infty}} \int_{T_{i\infty}}^{T_s} w dT = \frac{zRT_s^2}{b_{\text{лок}} E} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right), \quad (2.6)$$

где E , z – энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции термолитиза, w – скорость реакции термолитиза, T_s – температура поверхности, R – универсальная газовая постоянная.

Отсюда находим

$$b_{\text{лок}} = \frac{zRT_i^2}{c_i E} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right). \quad (2.7)$$

Например, для пороха Н $z=10^{13} \text{ с}^{-1}$; $E/R=17500 \text{ К}$, при $T_s=573 \text{ К}$ и $c_i=0,05$ расчет по уравнению (2.7) дает значение, $b_{\text{лок}}=204 \text{ К/с}$. Следовательно, при $b>204 \text{ К/с}$, как это имеет место при повышенных давлениях, на поверхности горения пороха Н локализуется фазовое превращение нитроклетчатки типа “полимер–газ”, которое и определяет скорость движения

фронта горения. При этом на поверхности горения степень разложения составляет только 5% исходного вещества.

Соответственно при темпе нагрева 4,5 К/с, как показывают результаты испытаний, степень разложения составит $f = 0,226$. Аналогичный расчет по формуле (2.6) для ПХА ($z = 6,3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; $E/R = 15100 \text{ К [1]}$) дает значение $f = 1\%$, т.е. при горении сублимировало 99% ПХА при темпе нагрева $8 \cdot 10^2 \text{ К/с}$ и $p = 0,1 \text{ МПа}$. При горении октогена ($z = 10^{10,7} \text{ с}^{-1}$; $E/R = 18250 \text{ К [1]}$) формула (2.7) дает значение $f = 1,84\%$ при темпе нагрева $5 \cdot 10^4 \text{ К/с}$ и $p = 5 \text{ МПа}$. Это означает, что выкипает 98 % жидкого октогена, что близко соответствует приведенным данным

Уравнение (2.7) позволяет установить, до какого уровня повысится температура поверхности горения, при заданном темпе нагрева b :

$$T_s = \frac{E/R}{\ln \frac{zRT_s}{bc_f E}}. \quad (2.8)$$

Из этого трансцендентного относительно температуры T_s уравнения следует, что расчетная температура поверхности горения неограниченно возрастает с ростом темпа нагрева, что без учета фазового превращения лишено физического смысла.

2.9. Два режима испарения и термолиза

На поверхности горения жидких и твердых топлив в газовых средах создаются благоприятные условия для перегрева их поверхностных слоев, нагреваемых подводимым извне тепловым потоком. Для изучения скоростей испарения и вскипания тонких слоев (около 1 мкм) легколетучих жидкостей их образцы помещали на поверхность жидкого теплоносителя [3]. Благодаря отсутствию шероховатостей, выступов и неровностей на поверхности жидких теплоносителей, удавалось достигнуть значительных перегревов исследуемых веществ выше температуры насыщения без возникновения режима пузырькового кипения.

В качестве теплоносителя использовали различные жидкости (в зависимости от свойств исследуемых веществ): воду, глицерин (температура кипения $T_{\text{кип}} = 290^\circ\text{С}$), кремнийорганические жидкости (температуры кипения более 450°С), расплавы металлов. На рис. 2.27. представлены результаты испытаний тонких пленок бензола, толуола и хлороформа. Температуры резкого увеличения скорости убыли массы (величины обратной времени пребывания слоя на поверхности теплоносителя) близко (с точностью до нескольких градусов) соответствовали температурам достижимого перегрева этих жидкостей, определенным другими методами [2,3]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при горении мелких капель жидкого топлива их температура возрастает не до температуры кипения,

как обычно полагают в расчетах, а до температуры достижимого перегрева, после чего происходит их спонтанное вскипание.

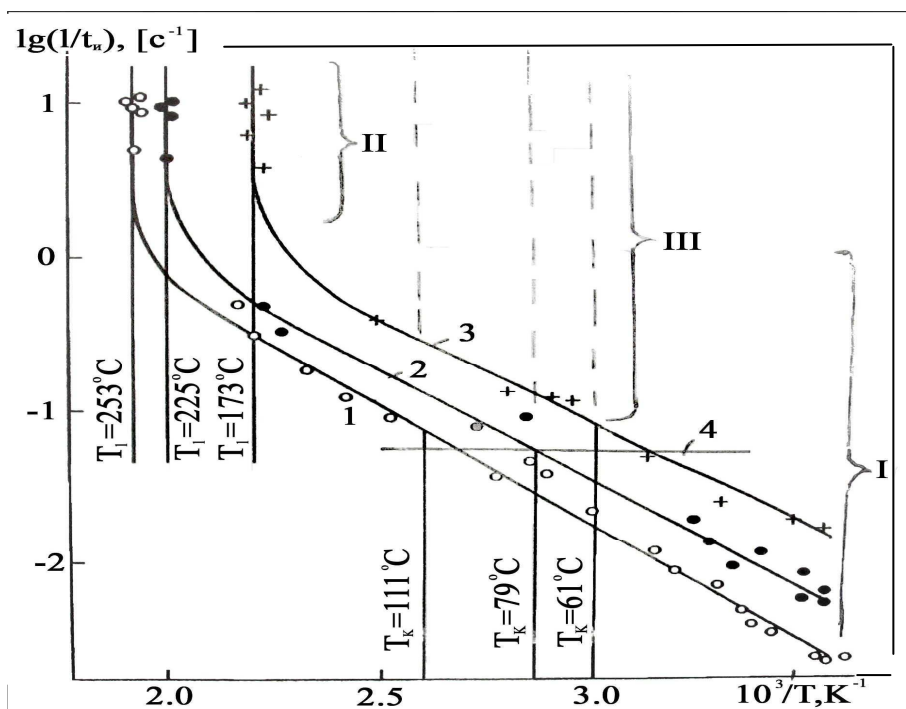


Рис. 2. 27. Температурные зависимости обратных времен испарения тонких пленок летучих жидкостей на жидком теплоносителе: 1 – толуол, 2 – бензол, 3 – хлороформ [1,13], 4 – испарение при $q=4,8 \cdot 10^{-3}$ кал/см²с. I – режим испарения (кинетический кнудсеновский режим), II – режим спонтанного вскипания (тепловой режим), III – нереализуемый режим пузырькового кипения с центрами гетерогенного зародышеобразования при температуре кипения

Приведенные графики позволяют установить существование двух характерных режимов испарения исследованных веществ: I – кинетический режим испарения, соответствующий уравнению Кнудсена–Ленгмюра, изображаемый наклонной прямой, и II – режим спонтанного взрывного вскипания, обусловленный образованием гомогенных зародышей. Кипение тонких пленок при температуре насыщения в опытах (режим III) не наблюдается ввиду отсутствия на поверхности жидкого теплоносителя центров гетерогенного зародышеобразования.

Проведенные испытания позволяют определить линейные скорости испаряющегося слоя:

$$u = \delta / t_n(T). \quad (2.9)$$

Толщину δ нетрудно найти, зная массу одной капли жидкости и площадь испаряющегося слоя, регистрируемой видеосъемкой.

Согласно уравнению теплового баланса скорость испарения связана с величиной подводимого к поверхности пленки теплового потока q :

$$u = q / [c\rho(T - T_0) + \rho L]. \quad (2.10)$$

Таким образом, уравнения (2.9) и (2.10) составляют систему двух уравнений для определения двух неизвестных величин – температуры поверхности и скорости движения фронта испарения фронтального процесса горения капель топлива в газовой среде при известной величине теплового потока, подводимого к поверхности капли.

В качестве примера на графиках рис. 2.27. показана горизонтальная линия, соответствующая тепловому потоку $q = 20 \text{ Вт/см}^2$, подводимому к поверхности пленки бензола толщиной $\delta = 10 \text{ мкм}$ при температуре кипения бензола $T_{\text{кип}} = 79^\circ\text{C}$, теплота фазового превращения бензола $L = 336 \text{ Дж/г}$, плотность $\rho = 0,817 \text{ г/см}^3$.

Во втором режиме – диффузионном (по теплу) скорость испарения резко, на порядки величины возрастает (эффект энтропийного взрыва с поглощением тепла) и зависит не от кинетических характеристик, а от величины подводимого к поверхности теплового потока. В этом режиме испарение происходит не только с внешней поверхности, контактирующей с газовой средой, но и с поверхности многочисленных гомогенных зародышей в объеме КС. Если сопоставить графики времен испарения рис.2.27 с графиками скоростей термолитиза, на рис. 2.17., 2.18., 2.28., можно видеть сходство их конфигураций, что позволяет сделать вывод об аналогичном разделении их на два характерных участка – кинетического наклонного (аррениусовского) участка при н/ит и диффузионного (по теплу) прибли-

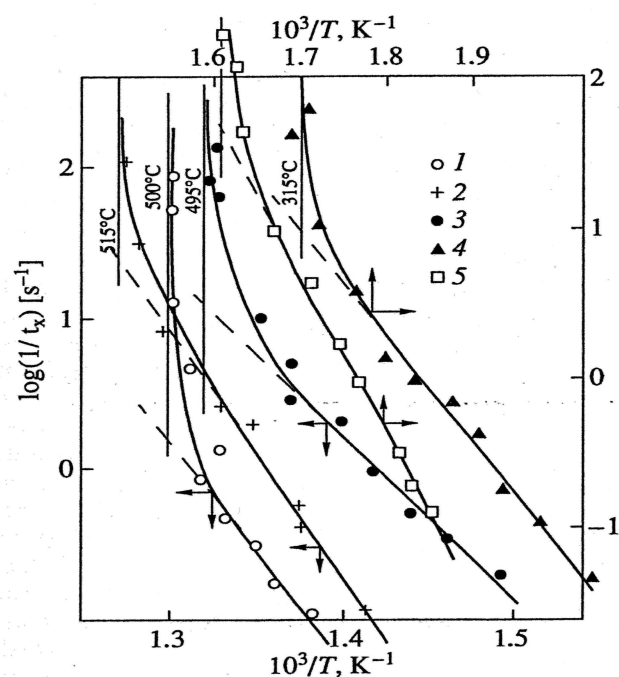


Рис. 2.28. Сопоставление температурных зависимостей обратных времен испарения и термолитиза некоторых КС [22]:

1 – полиэтилен, 2 – ПММА. 3 – ПХА, 4 – порошок Н, 5 – октоген

тельно почти вертикально расположенного участка при в/т, который соответствует фазовому превращению и активированному им в/т химическим реакциям.

2.10. Аналитическое описание опытных данных

Для выполнения численных расчетов возникает необходимость в аппроксимации экспериментальных данных, представленных в координатах $\lg(\frac{1}{n})$, $(1/T)$. Для описания кинетики испарения летучих жидкостей в широком диапазоне температур, включающем температуру достижимого перегрева (рис. 2.29) весьма удобно использовать в расчетах модифицированное уравнение (1.7’):

$$u \approx K(T)z_u \exp\left(-\frac{L}{RT}\right), \quad (2.9)$$

где $K(T)$ - предэкспоненциальная функция, дополнительно вводимая для учета резкого подъема графика в режиме II. Введение сомножителя $K(T)$ позволяет учесть скачкообразный переход от точки d до точки с рис. 1.2. по вертикали (соответственно, от точки f до линии 2 на рис. 2.3), который может быть представлен дельта-функцией:

$$K(T) = 1 + \delta(T/T_l - 1) \quad (2.12)$$

и другими аппроксимирующими ее функциями. Например,

$$K(T) = \frac{1}{1 - (T/T_l)^{\Delta}}, \quad (2.13)$$

где Δ – коэффициент, вводимый во избежание переполнения счета на ЭВМ при $T \rightarrow T_l$ и обращении знаменателя в бесконечность.

Для описания зависимости скорости брутто-процесса термоллиза и термоллиза с фазовым превращением от температуры предложены различные формы аналитического представления. Одна из них [33] предполагает использование двух уравнений Аррениуса, одно уравнение - для н/т другое – для в/т области реакций термоллиза. Примеры кинетических характеристик термоллиза полимеров приведены в табл. 2.8. Недостатком такого описания является введение пяти кинетических характеристик, которые необходимо определить в опытах: а именно: две энергии активации, два предэкспоненциальных кинетических множителя и температура смены механизма (ТСМР) $T_{см}$ реакций термоллиза на стыке н/т и в/т областей.

Другая форма аналитического описания данных и кинетике термоллиза КС, основана использовании модифицированного уравнения Аррениуса вида

$$w = K(T)z \exp(-E/RT), \quad (2.14)$$

где $K(T)$ – предэкспоненциальная корректирующая функция типа дельта-функции.

Представляется возможным использование других аналитических

Таблица 2.8

Параметры кинетики термолиза некоторых полимеров

Полимер	н/т область		в/т область		ТСМР
	$E_{н/т}/R$, К	$\lg z_{н/т}$	$E_{в/т}$, К	$\lg z_{в/т}$	$T_{см}$ °С
Полиэтилен	34000	19,2	42000	>23	510
СК дивинила	32100	16,4	43000	> 23	400
СК изопрена	25450	15,1	42500	> 24	515

функций, которые аппроксимируют дельта-функцию. Например, функция

$$K(T) \approx \left[1 + \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{P'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (2.15)$$

где P'' – внешнее давление.

Структура этой функции получена в [33] и в разделе 3.

Функция, учитывающая косвенно изменение эффективной энергии активации в области в/т вида (2.31)

$$K(T) = \exp(T/T_l)^n \quad (2.16)$$

или

$$K(T) = \exp E(T/T_l)^n / RT. \quad (2.17)$$

Следует отметить, что использование функции (2.17) равносильно использованию уравнения, в котором энергия активации уменьшается с ростом температуры при постоянной величине z . Действительно,

$$z \exp\left[-\frac{E(1 - (T/T_l)^n)}{RT}\right] = K(T) z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.18)$$

где $K(T) = \exp\left[\frac{E}{RT} \left(\frac{T}{T_l}\right)^n\right]$.

При $T < T_l$ $K(T) = 1$ и уравнения (2.15) – (2.18) переходят в обычные уравнения Аррениуса для н/т режима, графически изображаемого отрезком наклонной прямой линии. Другие виды функции $K(T)$ рассмотрены в [3].

Аппроксимация опытных данных представленных в полулогарифмических координатах двумя наклонными прямыми линиями, связана с ком-

пенсационным эффектом: увеличение угла наклона аррениусовской прямой, характеризующей эффективную энергию активации, одновременно приводит к увеличению эффективного предэкспоненциального множителя z (отрезка, отсекаемого наклонной прямой на оси логарифмов скорости). С другой стороны, при аппроксимации модифицированным уравнением Аррениуса, содержащим функцию $K(T)$, оказывается возможным сохранить величину предэкспоненциального множителя $z_{n/m} = z_{g/m} = z = \text{const}$. Поэтому для описания кинетики убыли массы (регрессии) уравнением типа уравнения (2.14) достаточно всего трех параметров: E , z , и T_l .

Как показали расчеты, величина показателя степени n в уравнениях (2.16) – (2.18), мало влияет на результаты аппроксимации экспериментальных данных по скоростям испарения и термоллиза КС и его можно принять равным 40 – 100.

Описание ускорения убыли массы одной функцией $K(T)$ с особенностью при температуре достижимого перегрева имеет простой физический смысл. С повышением темпа нагрева температуры T_i и T_f смещаются до температуры достижимого перегрева. Вблизи ее общий для химического и фазового превращения механизм нуклеации объединяет эти два последовательных процесса в единый одностадийный процесс *хемофазового* превращения. Такое смещение температур соответствует достижению крайней правой точки на линии $G(T)$ К-фазы на рис. 1.6. В полимерах хемофазовое превращение сопровождается образованием блоков, в ЭМ – объемным испарением и автокатализом [33].

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ

3.1. Терморазложение летучих энергоемких систем

3.1.1. Эффект объемного испарения

Рассматривая специфические особенности высокотемпературного термоллиза КС, отличающие его от низкотемпературного разложения, необходимо иметь в виду, что переход из одной температурной области в другую может сопровождаться сменой ведущей кинетической стадии в суммарном, брутто-процессе. Такая смена была показана выше на примере деструкции полимеров. Соответственно для определения констант скорости в высокотемпературной области экстраполяция данных по низкотемпературному распаду может привести к большим ошибкам. Следовательно для решения теоретических и прикладных задач, связанных с процессами зажигания, горения и вообще форсированного разложения любых КС, в особенности – энергоемких композиций типа ВВ и твердых топлив, крайне важно иметь возможность измерять кинетику быстропротекающих реакций в К-фазе при в/т, соответствующих условиям в реакционной зоне воспламеняемого или уже горящего вещества.

Имеется широкий класс практически интересных веществ, макрокинетические закономерности термоллиза которых в высокотемпературной и низкотемпературной областях должны сильно отличаться даже при сохранении кинетического механизма. Речь идет о летучих ВВ и монотопливах, к которым относятся многочисленные вторичные ВВ [динитроксиэтилнитрамин (дина), тетрил, однокомпонентные топлива из класса жидких органических нитратов и др.], а также высококонцентрированный оксид водорода, гидразин и основной штатный окислитель современных топлив – перхлорат аммония. Нетрудно заметить, что столь различные по строению и реакционной способности вещества объединяет одно общее свойство – способность испаряться (сублимировать) с поглощением тепла в К-фазе и связанная с этой способностью возможность одновременного протекания реакции как в К-фазе, так и в парах – в общем случае с существенно разными скоростями. При н/т, если упругость паров, например, H_2O_2 мала, испарение вещества протекает медленно и вещество может рассматриваться как нелетучее. Однако с повышением температуры положение меняется. В зависимости от величины расчетной температуры кипения и уровня кинетических констант скоростей реакции в конденсированной и газовой фазах вещества при этой температуре, вещество может вести себя и как нелетучее ВВ, и как практически инертная жидкость.

Особенностью ЭМ является неравновесность протекания реакции термоллиза при любых температурах, в результате чего возникают пузырьки, заполняемые не только продуктами разложения, но и парами – эффект

объемного испарения. Процесс испарения происходит не на внешней поверхности КС, а на внутренней поверхности зародышей и пузырьков пара.

3.1.2 Кинетика термоллиза летучих ВВ

Рассмотрим кинетику убыли массы жидкости в условиях термовесового опыта, следуя [29]. Скорость убыли массы $(-dm/dt)$ складывается из скорости образования газа dm_{Γ}/dt и скорости испарения dm_{Π}/dt :

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= \frac{dm_{\Gamma}}{dt} + \frac{dm_{\Pi}}{dt}; \\ -\frac{dm}{dt} &= \frac{dm_{\Gamma}}{dt} \left(1 + \frac{dm_{\Pi}}{dm_{\Gamma}}\right). \end{aligned}$$

Учитывая высокие скорости массообмена внутри пузырьков, связанные с их малыми размерами, можно считать, что внутри пузырька существует термодинамическое равновесие. Нетрудно показать, что

$$\frac{dm_{\Pi}}{dm_{\Gamma}} = \frac{\mu_{\Pi}}{\mu_{\Gamma}} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)},$$

где μ_{Π} и μ_{Γ} – молекулярные массы пара исходной жидкости и газа – продукта реакции; p'' – давление в пузырьке газа, равное давлению окружающей среды $p_{атм.}$, если в жидкости возникают пузырьки большого размера.

После соответствующей подстановки получим

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_{\Gamma}}{dt} \left[1 + \frac{\mu_{\Pi}}{\mu_{\Gamma}} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right].$$

Используя для скорости образования газа выражение мономолекулярного закона (реакция первого порядка):

$$\frac{dm_{\Gamma}}{dt} = k(T)m$$

и уравнение Аррениуса при н/т, получим выражение эффективной скорости убыли массы:

$$w_{\phi}(T) = k_{\phi} = K(T)k(T) = K(T) \exp(-E/RT), \quad (3.1)$$

где функция $K_{\phi}(T)$ учитывает протекание фазового превращения:

$$K_{\phi}(T) = \left[1 + \frac{\mu_{\Pi}}{\mu_{\Gamma}} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right],$$

где $p'' = p_{атм}$ при наличии пузырьков. При $p'' \rightarrow p_{атм}$ $K_{\phi}(T) \rightarrow \infty$, что соответствует полной убыли массы в результате кипения жидкости.

Иначе обстоит дело при в/т и наличии гомогенных зародышей, в которых давление p'' определяется поверхностным натяжением: $p'' = p' + 2\sigma/r_*$.

Давление p'' в микрзародышах может значительно превышать внешнее давление. Например, для бензола при температуре $0,6 T_{кр}$ поверхностное натяжение $\sigma_{0,6} = 23 \cdot 10^{-3}$ Н/м $r_* = 3,1 \cdot 10^{-9}$ м и перепад $p'' - p' = 2\sigma/r = 1,48$ МПа.

При повышении температуры поверхностное натяжение уменьшается, и при температуре достижимого перегрева $p'' = p(T_l) = 2\sigma(T_l)/r_* + p_{атм}$ возникает 100% вероятность спонтанного энтропийного вскипания или взрыва (с поглощением тепла).

3.1.3 Кинетика тепловыделения

Рассмотрим кинетику тепловыделения в системе, где протекает химическая реакция типа $a(A_{КС}) \rightarrow b(B_{газ}) + c(C_{КС})$.

Тепловой баланс складывается из тепла, выделяемого при разложении и образовании газа, и тепла, поглощаемого в процессе испарения:

$$\frac{dq}{dt} = Q \frac{dm}{dt} \left[1 - \frac{Lb}{Qa} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right],$$

где $\frac{dm}{dt}$ и Q относятся к распадающейся жидкости, a , b – стехиометрические коэффициенты.

Нетрудно заметить, что в этом случае при неизменном механизме реакции величина измеренного теплового эффекта процесса Q_{ϕ} будет зависеть не только от истинной величины Q , но также от температуры опыта и внешнего давления:

$$Q_{\phi} = Q \left[1 - \frac{L\mu_{II}}{Q\mu_I} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right] \quad (3.2)$$

Зависимость приведенного теплового эффекта Q_{ϕ}/Q_I от температуры опыта при различных постоянных давлениях p'' в виде графиков показана на рис. 3.1. Очевидно, что при некоторых значениях температуры $T_{ад}$, не связанных с кинетикой разложения, но зависящих от p'' и определяемых из уравнения

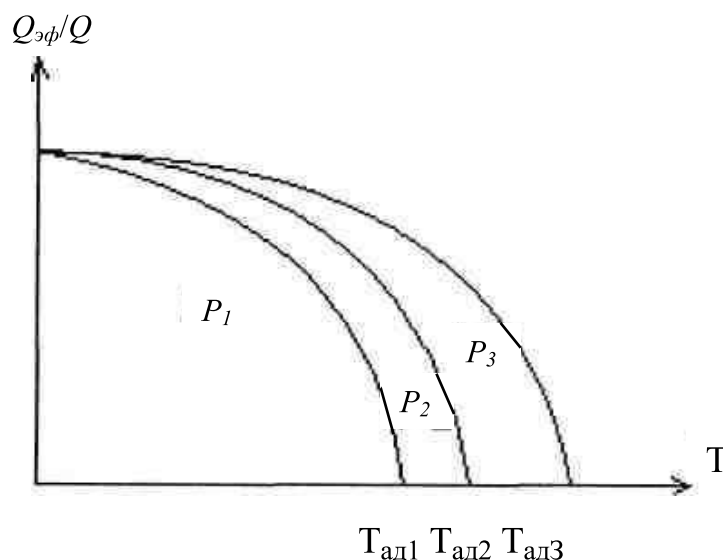


Рис. 3.1 Зависимость $Q_{эф}/Q$ от температуры при различных давлениях

$$\left[1 - \frac{L\mu_{\Pi}}{Q\mu_{\Gamma}} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right] = 0,$$

тепловой эффект $Q_{эф} = 0$, и процесс становится термонеutralным.

3.1.4 Мягкий тепловой взрыв летучих систем

Рассмотрим развитие теплового взрыва в объеме жидкого летучего ВВ при равенстве температуры во всем объеме, т.е. проанализируем термически безградиентный процесс, реализуемый при малых коэффициентах внешней теплоотдачи или достаточно интенсивном перемешивании жидкости. Такой подход к анализу теплового взрыва получил распространение в связи с разработкой методик определения температуры вспышки без хлопка (так называемый “мягкий” тепловой взрыв [1]). Уравнение теплового баланса для реакции нулевого порядка при отсутствии теплообмена имеет вид:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = c\rho F(T) = K_a Q_z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[1 - \frac{Lb}{Qa} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (3,3)$$

Соответственно с учетом теплообмена

$$c\rho \frac{dT}{dt} = K_a Q_z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[1 - \frac{Lb}{Qa} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right] - \frac{\alpha_c S_c}{V} (T - T_0), \quad (3.3')$$

где α_c – коэффициент теплоотдачи; S_c – поверхность теплообмена; V – объем жидкости; T_0 – температура среды (термостат).

Первый член в правой части соответствует кинетике тепловыделения. Следует отметить, что с ростом температуры его величина вначале

увеличивается (отсутствие эффекта испарения), далее переходит через максимум и начинает уменьшаться вследствие поглощения тепла на испарение.

Рассмотрим возможные стационарные режимы и критические условия процесса при $T < T_k$. Наиболее наглядно это можно сделать с помощью диаграммы $Q(T)$ Семенова [1] (рис. 3.2). Сравнивая ход кривых тепловыделения процессов с объемным испарением (2) и без него (1), можно заключить, что при н/т (если упругость паров жидкости невелика) эти кривые сливаются. В этих условиях температура жидкости на взрывном пределе T^* (в точке касания прямой 2) несколько превышает значение T_i , соответствующее процессу без испарения [33]. Из графика видно, что при прочих равных условиях взрывному пределу летучей жидкости соответствует меньшее критическое значение теплоотдачи, чем для нелетучего вещества, в котором отсутствует эффект объемного поглощения тепла.

Характеристики процесса под взрывным пределом (пересечение кривой теплоотвода с кривой тепловыделения ниже точки перегиба) мало отличаются от параметров, соответствующих процессу без объемного испарения – стационарный разогрев в последнем случае несколько выше.

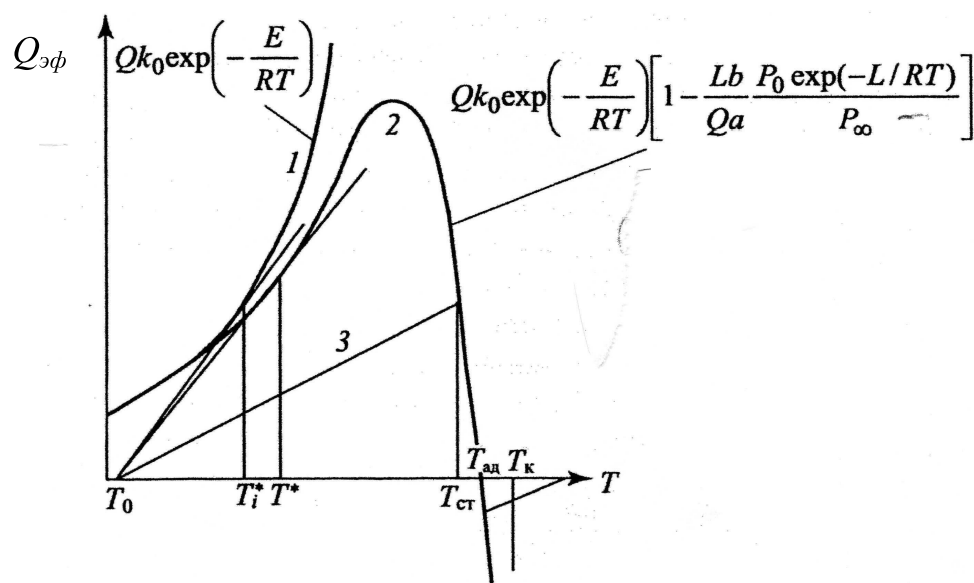


Рис.3.2. Диаграмма Семенова для мягкого (безградиентного) теплового взрыва газа или нелетучего (1) и летучего (2) ЭМ, 3 – кривая теплопотерь

При тепловом взрыве температура неиспаряющегося вещества, находившегося под взрывным пределом, после некоторого периода индукции быстро растет до весьма высоких значений, приближающихся к адиабатической температуре горения (взрыва).

Принципиально иначе ведет себя жидкое летучее ВВ. Если по условиям теплоотвода жидкость находится под взрывным пределом (рис.3.2, прямая 3), то ввиду специфического вида функции тепловыделения будет реализован другой стационарный режим процесса, характеризующийся большим разогревом $\Delta T = T_{cm} - T_0$, существенно превышающим RT_{0kp}^2 / E , – максимальный разогрев, определяемый классической теорией Семенова [1]

Температура жидкости T_{cm} в этих условиях определяется совокупностью кинетических констант, параметров процесса объемного испарения и условий теплопередачи и может быть найдена численным решением уравнения 3.2. Из графика видно, что температура жидкости ограничена сверху значением, соответствующим адиабатическому процессу, которую не сложно определить аналитически. Приравнявая нулю выражение, стоящее в квадратных скобках в последнем уравнении с учетом температуры кипения T_k жидкости, определяемой формулой:

$$P_{атм} = P_0 \exp\left(\frac{L}{RT_{kun}}\right),$$

получим выражения для $T_{ад}$ при наличии пузырьков:

$$T_{адк} = T_k - \frac{RT_k^2}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{Qa}\right).$$

Принимая во внимание, что, как правило, $\frac{RT_k^2}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{Qa}\right) \ll 1$,

последнюю составляющую уравнения можно упростить:

$$T_{аdl} = T_l - \frac{RT_l^2}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{Qa}\right).$$

Величина $T_{адк}$ растет с увеличением давления окружающей среды, всегда оставаясь ниже температуры кипения T_{kun} .

При достижимом перегреве и наличии гомогенных зародышей

$$cp \frac{dT}{dt} = K_a Q_z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[1 - \frac{Lb}{Qa} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p(T_l) - P_0 \exp(-L/RT)}\right] - \frac{\alpha_c S_c}{V} (T - T_0). (3.3'')$$

Соответственно, адиабатическая температура

$$T_{аdl} = T_l - \frac{RT_l^2}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{Qa}\right).$$

Величина $T_{аdl}$ растет с увеличением давления окружающей среды, всегда оставаясь ниже температуры достижимого перегрева T_l .

При температуре T_{cm} идет очень бурная реакция с большим тепловыделением, приводящим к интенсивному парообразованию, сопровождаемому убылью массы. При экспериментальных исследованиях такой режим трактуется как вспышка. Вспышка может сопровождаться ярким свечением, если образующаяся парогазовая смесь самовоспламеняется, или протекать беспламенно, если воспламенение в газовой фазе не происходит. Вопрос об условиях самовоспламенения парогазовой смеси здесь не рассматривается.

3.2. Уравнения тепло - и массопереноса

Рассмотрим далее тепловые процессы в КС, сопровождаемые значительными градиентами температур, Система уравнений тепло - и массообмена нестационарного теплового процесса имеет следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \pm F(T);, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = -w(T). \quad (3.5)$$

Знак “минус” означает, что начальная масса исходного вещества в процессе реакции убывает, $\omega = M/M_0$, w – скорость убыли массы.

Функция $F(T) = Qw/c$ определяется уравнением (3.2) с учетом знака теплового эффекта. Уравнение (3.5) для летучих КС можно записать, используя соотношение (3.1) для объемного испарения

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = -w(T) + w_{исп}(T) = w_{эф}, \quad (3.6)$$

Наибольший интерес представляют частные случаи записи приведенных уравнений, которые рассмотрены далее.

Если скорость распространения фронта постоянна ($u = \text{const}$), целесообразно ввести подвижную систему координат, начало которой совмещено с поверхностью КС. В этой системе координат плоскость начала фронта горения условно неподвижна, a . В такой системе координат [1]

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} \pm F(T) = 0; \quad (3.7)$$

$$u \frac{d\omega}{dx} - w(T) = 0 \quad (3.8)$$

при следующих граничных условиях:

при $x = 0$ (на поверхности горения) $\omega = \omega_s$, $T = T_s$ – температура поверхности КС. При $x = \infty$ (на большом удалении от фронта горения) $\omega = 1$,

$\omega = \omega_s \neq 0$ характеризует глубину неполного превращения. Неизвестными в этих уравнениях обычно являются u и T_s .

3.3 Профиль Михельсона

Уравнения (3.5) и (3.6) описывают распределение температуры и распределение зон (профилей) концентраций во фронте горения. Он имеет две характерные зоны: слой 1, в котором протекают химические реакции; слой 2 – слой прогрева, называемый профилем Михельсона, в котором химические реакции практически не успевают завершиться за время нагрева до температуры T_i – температуры начала разложения. Распределение температуры в слое подогрева вещества от начальной температуры до температуры T_i можно получить, если выполнить интегрирование уравнения (3.3), в котором следует опустить слагаемое с функцией тепловыделения

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} + u \frac{dT}{dx} = 0.$$

Тогда получим зависимость температуры от расстояния, отсчитываемого от плоскости с температурой T_i :

$$T = T_0 + (T_i - T_0) e^{-\frac{u}{a}(x-\delta)}.$$

Такая экспоненциальная зависимость носит название профиля Михельсона [1] (рис.3.3). Если отсчет вести от плоскости с температурой T_i , находящейся на расстоянии δ от поверхности горения, то

$$T = T_0 + (T_i - T_0) e^{-\frac{u}{a}x_1}, \quad (3.9)$$

где координата $x_1 = x - \delta$ (рис.3.3).

Последнее выражение позволяет характеризовать величину зоны прогрева, на которой температура изменяется в e раз, тогда ширина этой зоны составит $\delta_T = a/u$. Ширина зоны химических реакций δ невелика по сравнению с δ_T и определяется в основном величиной теплового потока,

поступающего к поверхности горения $q = -\lambda \frac{dT}{dx}$.

Полагая форму профиля температуры вблизи поверхности линейной в зоне реакций, можно представить $q = \lambda \frac{(T_s - T_i)}{\delta}$, откуда находим, что

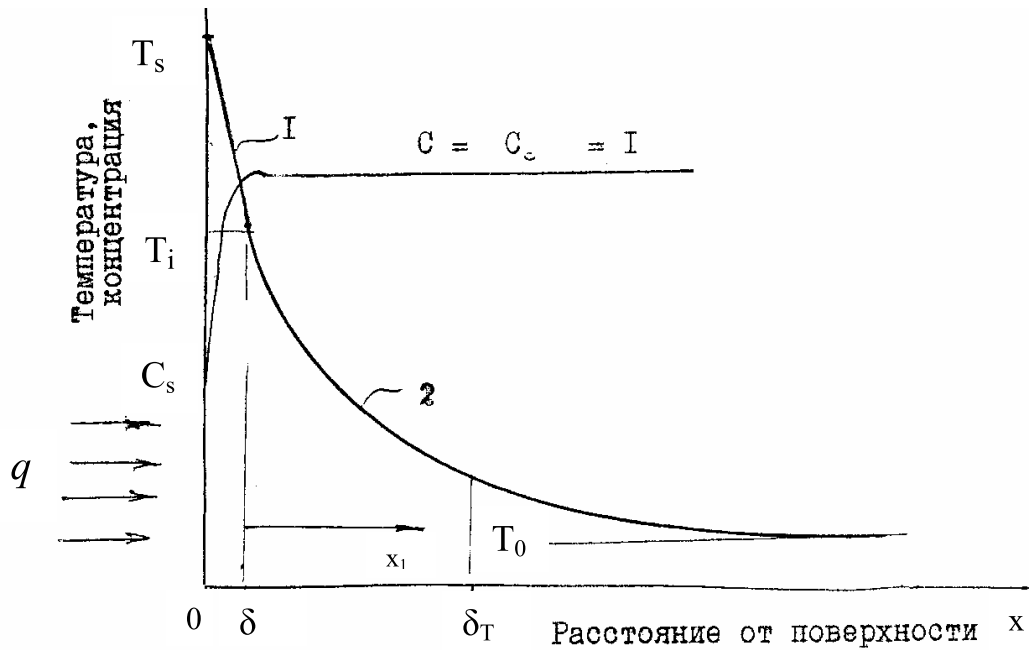


Рис. 3.3. Распределение температур вблизи поверхности горения:
1 – температура в зоне реакций, 2 – профиль Михельсона

$$\delta = \lambda \frac{(T_s - T_i)}{q}. \quad (3.10)$$

Такое допущение позволяет определить форму профиля концентрации в зоне химических реакций.

3.4. Режим медленного горения

Режимом медленного горения КС будем условно называть такой режим, при котором скорость движения тепловой волны, определяемой уравнением (3.7), равна скорости движения фронта убыли массы, определяемой уравнениями (3.7) и (3.8). Для установления скорости движения таких фронтов выполним интегрирование уравнения теплопроводности (3.7) в пределах от $x = 0$ до $x = \infty$:

$$a \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{dx} dx = -u \int_0^{\infty} \frac{dT}{dx} dx \pm \int_0^{\infty} F(T) dx = 0.$$

Учитывая, что, $a = \lambda / c\rho$, $F(T) = (Q/c)w$ и dT/dx на большом удалении от поверхности равно нулю, в результате интегрирования получим

$$-\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} - c\rho u(T_0 - T_s) \pm \rho Q \int_0^{\infty} w(T) dx = 0,$$

где T_s – температура поверхности.

Отсюда находим значение скорости движения фронта горения:

$$u = \frac{q \pm \rho Q \int_0^{\infty} w(T) dx}{c \rho (T_s - T_0)} \quad (3.11)$$

Интегрирование уравнения (3.8) приводит к соотношению

$$u(1 - \omega_s) = \int_0^{\infty} w(T) dx.$$

После подстановки интеграла в (3.11) имеем

$$u = \frac{q}{c \rho (T_s - T_0) \pm \rho f Q}, \quad (3.12)$$

где f – доля прореагировавшего вещества, $f = 1 - \omega_s$.

Величина теплового потока q зависит от температуры T_z в зоне горения газов. Условно q можно связать с температурой поверхности горения эффективным коэффициентом теплоотдачи $\alpha_{эф} = q(T_z - T_0)$ [37].

Например, используя данные о горении октогена, имеем $T_z = 2500$ °C, $T_s = 380$ °C, тогда $\alpha_{эф} = 110 / (2300 - 380) = 5,7 \cdot 10^{-2}$ кал/(м² с К) и

$$u = \frac{\alpha_{эф} (T_z - T_s)}{c \rho (T_s - T_0) \pm \rho f Q}. \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) является уравнением теплового баланса и содержит две неизвестные величины u и T_s . Для их определения следует привлечь второе уравнение, которым является уравнение массообмена, учитывающее кинетику термолитза. Поэтому дальнейшая последовательность расчетов параметров u и T_s связана с особенностями физико-химических превращений, определяющих кинетику убыли массы глобальной реакции термолитза, которая определяется интегрированием кинетических уравнений отдельных стадий процесса или опытным путем. Возможно представление уравнения кинетики следующим образом. Учитывая, что $|q| = \lambda \frac{dT}{dx} = \lambda b / u$

и в свою очередь полагая $b = \frac{T_s - T_i}{t_p} = (T_s - T_i) w_{cp}$, где w_{cp} – средняя скорость

термолитза, а $t_p = 1/w_{cp}$ – время реакции, находим, что

$$u = \sqrt{\frac{a w_{cp} (T_s - T_i)}{T_s - f Q / c - T_0}} = A \exp(-E/2RT), \quad (3.14)$$

где $A = \left(\frac{a(T_s - T_i)}{T_s - fQ/c - T_0} \right)^{1/2}$.

Полагая для тонкого реакционного слоя возможность замены переменной под знаком интеграла в (3.11) как $dx = (dx/dt)dt = udt$, тогда

$$u(1 - \omega_s) = u \int_0^{t_p} w(T) dt.$$

Отсюда следует, что

$$(1 - \omega_s) = \int_0^{t_p} w(T) dt = \frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_s} w(T) dT = f,$$

где f представляет собой количество прореагировавшего вещества за время протекания реакции $t_p = l/w_{cp}$.

3.5. Графическое решение системы уравнений

Решение системы уравнений (3.13) и (3.14) позволяет определить параметры фронта разложения: скорость горения, толщины прогретого слоя и реакционной зоны, температуру поверхности и другие численными методами с помощью вычислительной техники. Для иллюстрации и анализа результатов расчетов удобно использовать их графическое представление [31]. В качестве примера на рис.3.4 и 3.5 показаны распределения $\lg u(w)$ и $\lg u(T, q)$ для фронтового процесса терморазложения ПУ и ППУ, подвергаемого нагреву с поверхности тепловым потоком с интенсивностью q .

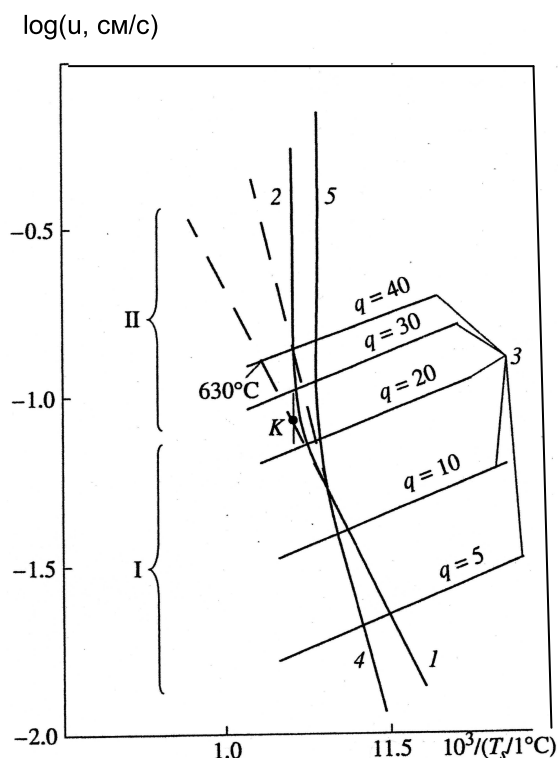


Рис 3.4. Распределение $u = u(T)$ при решении уравнений (3.12) и (3.13) для ПУ:

- 1 — аррениусовский участок при $E/R = 510$ К, $A = 45$ с;
- 2 — верхняя ветвь этого графика;
- 3 — решение уравнения (3.12) при различных значениях теплового потока;
- 4 — аррениусовский участок при $E/R = 1020$ К, $A = 45 \cdot 10^3$ с⁻¹;
- 5 — продолжение 4 (I область аррениусовской кинетики разложения, II — область неаррениусовской кинетики разложения)

Использованы при этом следующие значения тепловых характеристик ПУ:

$C = 0,425$ кал/г, $\rho = 1,1$ г/см³, $Q = 50$ кал/г, $T_i = 500$ °С. Искомые значения линейной скорости движения фронта и температуры T_s находятся как координаты точки пересечения продолжения графиков (точка D).

На рис. 3.4 отчетливо видны два характерных участка. Зона режимов движения фронта I – наклонная линия, соответствующая уравнению Аррениуса для температур ниже температуры достижимого перегрева ПУ, и зона режимов движения фронта II – линия с крутым подъемом, асимптотически стремящаяся к T_i (участок неаррениусовской кинетики). Как видно из построения, расчетное значение температуры поверхности T_s на участке I существенно зависит от кинетики терморазложения. Поэтому этот участок может быть назван участком кинетического режима движения фронта, в соответствующей ему области изменения температуры и теплового потока параметры фронта горения зависят от параметров кинетики: энергии активации и предэкспоненциального множителя. Такая область может быть названа кинетической областью, и режимы движения фронта – кинетическими с соответствующими параметрами фронта горения. Скорость горения – линейная скорость движения фронта горения на участке II определяется в основном величиной подводимого теплового потока, зависящего в свою очередь от температуры горения в газовой фазе, с которой тепловой поток связан при граничном условии третьего рода, и величиной радиационного теплового потока к поверхности горения. Поэтому область температуры вблизи T_i является диффузионной (по теплу) процесса горения [3]. В этой области особенности кинетики термолиза КС перестают играть существенную роль.

Точке K (рис. 3.4) соответствует граничный (точке смены механизма реакции термолиза) тепловой поток q_b , определяемый равенством

$$q_b / \rho Q_\Sigma = A \exp(-E_2/RT),$$

где $Q_\Sigma = c(T_i - T_0) + fQ$ – полная теплота разрушения нагреваемой КС при нагреве от T_0 до T_i [37]

Таким образом, при тепловых потоках свыше q_b в пределах сделанных допущений можно заменить: линию 2 на вертикальную прямую линию и считать скорость фронта, полагая $T_s = T_i$ следующим образом:

$$u = q / \rho Q_\Sigma$$

Продолжение наклонной аррениусовской прямой левее точки K дает нереальные значения u и T_s , полученные без учета T_s . Как видно из построения, если не учитывать T_i , то при $q = 40$ кал/(см²с) расчетная температура поверхности составит 630 °С, что ошибочно выше температуры достижимого перегрева $T_i = 500$ °С, которое принято в расчете. При этом значение скорости u несколько занижено. Для сравнения на том же рис. 3.4

показаны графики 4 и 5 для других значений энергии активации и температуры $T_i = 550^\circ\text{C}$. Параметры фронта горения – толщина зоны подогрева и зоны химических реакций зависят от температуры, поверхности и скорости горения, в зоне II при увеличении теплового потока размеры этих зон существенно сокращаются. Таким образом, в диффузионной области расчет параметров фронта горения существенно упрощается, так как особенности кинетики в таких расчетах можно не учитывать.

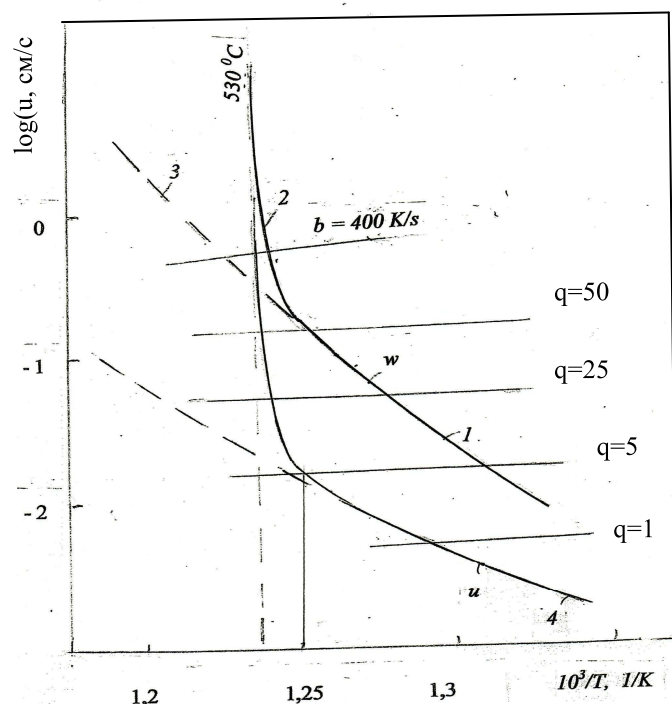


Рис 3.5. Распределение $u = u(T)$, при решении уравнений (3.13) и (3.14) для ППУ:

- 1,3 – аррениусовские участки скорости убыли массы;
- 2 – неаррениусовский участок, наклонные отрезки – графики уравнения (3.13) при различных значениях q , Вт/см²;
- 4 – расчетная скорость по уравнению $u = \sqrt{aw}$

График $u(T)$ для ППУ, рис 3.5, построен в результате решения системы кинетических уравнений отдельных стадий термоллиза этого полимера, приведенной в разделе 2, путем интегрирования дифференциальных уравнений при различных постоянных темпах нагрева от начальной до конечной температуры полного разложения с учетом температуры достижимого перегрева. Расчет с использованием уравнения Аррениуса дает неограниченный рост температуры, как показано штриховыми линиями.

Построение графиков показывает границу области устойчивого горения, определяемую температурой начала терморазложения – точка C . Если тепловой поток дает график уравнения теплового баланса, проходящий ниже точки C , горение невозможно, так как $T_s < T_i$.

Примером может служить невозможность горения ПХА при нормальном давлении ввиду малости потока q . В то же время при увеличении q например, за счет добавки радиационной составляющей, повышения на-

чальной температуры, роста теплового эффекта реакций разложения или увеличения давления протекает устойчивое горение.

Учет температуры достижимого перегрева баллистических порохов дает простое объяснение устойчивости режимов горения в двигателе при случайном повышении или понижении давления в камере сгорания. Например, при случайном повышении давления температура T_l возрастает, точка пересечения графиков смещается влево и возникает демпфирующий эффект – скорость горения снижается. В противном случае повышение давления приведет к повышению скорости горения за счет роста температуры поверхности и при постоянном расходе через критическое сечение (расход ограничен скоростью звука в критическом сечении) давление повысится, что приведет к его дальнейшему росту.

Графики показывают, что для надежного воспламенения заряда следует создать такую величину подводимого теплового потока, которому соответствует пересечение графика уравнения теплового баланса и кинетической кривой $u(T)$ выше точки C $q \geq q_i$. Графики для решения системы уравнений можно построить также в координатах $w(T) - 1/T$. График уравнения теплового баланса (наклонный отрезок при $b = 400$ К/с, рис.3.5) соответствует уравнению

$$u = \sqrt{\frac{\lambda b}{c\rho(T_s - T_0) + \rho Q}},$$

полученном на основании (3.14), так как для реакционной зоны $|q| = \lambda b/u$ и при допущении, что $u^2 = aw$. Тогда $w = ab/(T_{s0} - T_0 + fQ/c)$. График 1,2 (рис.3.5) зависимости $w(1/T)$ построен по опытным данным.

3.6 Движение тепловой волны в летучих системах

Как было отмечено ранее, при достаточно высоких темпах нагрева даже при наличии готовых центров нуклеации возникает вероятность перегрева отдельных объемов КС выше температуры кипения. В энергоемких летучих ВВ это приводит к распространению тепловой волны, скорость которой превышает скорость движения фронта убыли массы. Практический интерес представляет определение скорости движения тепловой волны, которую обозначим u_T . Тепловыделение определяется реакцией, протекающей со скоростью w_T , которая не обязательно сопровождается убылью массы вещества как, например в процессах СВС. В этом случае уравнение теплопроводности позволяет определить эту скорость независимо от уравнения убыли массы. Запишем уравнения для тепловой волны с учетом принятых обозначений:

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u_T \frac{dT}{dx} = F(T);$$

$$u_m \frac{d\omega}{dx} = w_{\text{эф}}(T).$$

В результате интегрирования первого уравнения от $x = 0$ до $x = \infty$ получим выражение для скорости тепловой волны:

$$u_T = \frac{q + \rho Q \int_0^{\infty} w(T) dx}{c\rho(T_s - T_0)} \quad (3.15)$$

При допущении о пренебрежимо малой толщине реакционного слоя δ после замены переменной и интегрирования получим $\int_0^{\infty} w_T(T) dx = u_T f$. Подставляя это значения вместо интеграла в (3.15) находим

$$u_T = \frac{q + \rho f Q u_T}{c\rho(T_s - T_0)}. \quad (3.16)$$

При высоких темпах нагрева следует положить $T_s = T_l$, тогда

$$u_T = \frac{q}{c\rho(T_l - T_0) - \rho f Q}. \quad (3.17).$$

где $f = (1 - \omega_s)$ определяет полноту химической реакции.

Следует отметить, что знаменатель в (3.16) связан с тепловым потоком q_s , поступающим в КС от зоны реакций. При малой толщине δ

$$q_s = q \pm u_T \rho f Q, \quad (3.18)$$

также приходим к уравнению (3.17). Соотношение (3.18) используют при математическом моделировании процессов горения КС (см. раздел 7).

Определим скорость движения фронта убыли массы. В результате интегрирования уравнения (3.8) в пределах от $x = 0$ до $x = \infty$ получим

$$u_m (1 - \omega_s) = \int_0^{\infty} w_{\text{эф}}(T) dx.$$

С учетом приблизительного линейного характера зависимости $T(x)$ в реакционной зоне согласно (3.10) $dx = \frac{dx}{dT} dT = \frac{\lambda}{q} dT$.

Тогда на основании (3.1) и (3.2) имеем

$$u_m = \frac{\lambda}{q(1 - \omega_s)} \int_{T_0}^{T_s} w(T) \left[1 + \frac{\mu_{\Pi}}{\mu_T} \frac{P_0 \exp(-L/RT)}{p'' - P_0 \exp(-L/RT)} \right] dT.$$

В режиме пузырькового кипения на поверхности горения второе слагаемое в квадратных скобках возрастает при $p'' = P_0 \exp(-L/RT)$ и убыль массы ограничивается не кинетикой процесса испарения, а скоростью подвода тепловой энергии q . Тогда в результате интегрирования и соответствующей замены получим выражение скорости движения фронта регрессии

$$u_m = \frac{\lambda z R T_s^2}{q f E} \exp\left(-\frac{E}{R T_s}\right) + q/[c\rho(T_k - T_0) + \rho L].$$

При высоких значениях теплового потока первое слагаемое становится пренебрежимо малым (в режиме II), тогда: $u_m = q/[c\rho(T_k - T_0) + \rho L]$. Таким образом, фазовое превращение в форме кипения блокирует рост температуры поверхности температурой кипения, и расчетная скорость движения фронта убыли массы существенно ниже фронта движения тепловой волны, поскольку в уравнение (3.18) тепловой эффект фазового превращения не входит. Что касается кинетики тепловыделения, то скорость гетерогенной реакции термолiza при перегреве КС свыше температуры кипения резко возрастает благодаря автокатализу, вызываемому образованием гомогенных зародышей. При пузырьковом кипении на поверхности горения гомогенные зародыши отсутствуют, и механизм реакции остается неизменным.

3.7. Режим вспышки

Температурой вспышки $T_{всп}$ называют температуру самовоспламенения образца ВВ в нагреваемом сосуде после заданного периода задержки, периода индукции, например, равного 5 с. Как отмечает К.К.Андреев[1], что при вспышке “ВВ горит при предельно высокой температуре, до которой оно может быть нагрето” При медленном нагреве и наличии пузырьков такой температурой является $T_{\phi} = T_k$. При быстром нагреве и отсутствии центров нуклеации температура образца приближается к температуре достижимого перегрева T_1 Температура вспышки является не индивидуальной, а сравнительной характеристикой КС. она является мерой чувствительности ВВ к нагреванию и зависит от многих параметров.

В свете проведенного анализа представляются возможными следующие жимы вспышки ВВ.

1. Режим безградиентной вспышки при объемном испарении или пузырьковом кипении. В первом случае температура образца ниже температуры кипения. Во втором – температура образца равна T_k , а нагрев его вызывает подводимый к поверхности тепловой поток от горящих газообразных продуктов термолiza. Вычисление температуры безградиентной, мягкой вспышки в форме мягкого теплового взрыва рассмотрено выше.

2. Экспериментальные исследования показывают возможность выгорания образцов ВВ при наличии градиентов температуры, и движения

фронта медленного горения от поверхности, к которой подводится тепловой поток.

3. Режим вспышки с резким взрывным эффектом, который может сопровождаться разрушением стеклянной пробирки или гильзы с образцом, подскоку стального шарика и т.п. [1]. В этом случае возникает движение тепловой волны, а затем и фронта горения, которое приводит к вспышке с хлопком – характерным звуковым сопровождением.

В зависимости от формы сосуда и расположения в нем образца возможны и другие режимы вспышки ВВ.

Рассмотрим третий из названных режимов. Из уравнения (3.17) следует, что при увеличении начальной температуры образца в нагреваемом сосуде, помещенным в термостат T_0 при некотором ее значении $T_{всп}$ наступает момент, когда знаменатель (3.17) обращается в нуль, а именно: $cp(T_s - T_0) - \rho f Q \rightarrow 0$, тогда $u_T \rightarrow \infty$. Реально скорость тепловой волны не равна бесконечности, а стремится к скорости распространения тепла – скорости движения фононов, близкой к скорости звука. Движение тепловой волны с такой скоростью сопровождается резким звуковым эффектом, как при ударе, возникнет высокоскоростной режим движения фронта со скоростью движения фононов (см. ниже). После распространения тепловой волны на весь объем КС происходит скачкообразный переход КС в газовую фазу с увеличением ее объема на ΔV , который сопровождается хлопком.

В соответствии с (3.17), в котором полагаем знаменатель равным нулю, и для расчета скорости тепловой волны получим следующее уравнение

$$cp(T_l - T_{всп}) = \rho f Q.$$

Это уравнение представляет собой уравнение теплового баланса: количество теплоты, выделенной в результате химической реакции, затрачивается на нагрев КС от начальной температуры до температуры вспышки. Отсюда получаем выражение для температуры вспышки

$$T_{всп} = T_l - fQ/c. \quad (3.19)$$

Величина полноты экзотермической реакции f зависит от режима нагревания и при высоких температурах она связана с достижимым перегревом. Для вычисления f в широком диапазоне температур следует провести интегрирование в широком диапазоне температур вплоть до T_l . Для вычисления интеграла используем приближенное соотношение [40]:

$$\int \exp F(T) dT = \frac{1}{F'(T)} \exp F(T),$$

которое было использовано при вычислении средней скорости $w(T)$. Тогда с учетом снижения эффективной энергии активации вблизи температуры

достижимого перегрева получим выражение степени завершенности реакции термоллиза в следующем виде:

$$f = \int_{T_{всп}}^{T_l} \frac{w(T)}{b} dT = \frac{z}{b} \int_{T_{всп}}^{T_l} \exp\left[-\frac{E(1 - (T/T_l)^n)}{RT}\right] dT =$$

$$= \frac{\lambda z R T_l^2}{u_T q E} \frac{1}{n} - \frac{\lambda z R T_{всп}^2}{u_T q E} \frac{\exp\left[-\frac{E(1 - (T/T_{всп})^n)}{RT}\right]}{[1 + (n-1)(T/T_{всп})^n]}.$$

Приведем пример расчета температуры вспышки. Для гексогена по данным [1]: $z = 10^{18,5} \text{ с}^{-1}$; $E/R = 23700 \text{ кал/моль}$; $Q = 1300 \text{ ккал/кг}$; $C = 0,24 \text{ кал/г}$; $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$; $L = 29,3 \text{ кал/г}$; $T_l = 340 \text{ °C}$, что близко соответствует опытным данным.

На рис. 3.6 схематично приведены профили температурного распределения в образце нитроглицерина при помещении его в плоский сосуд [1].

1. $T_0 < T_\phi$. Зародыши и пузырьки пара не возникают, вскипания образца нет. За счет экзотермической реакции происходит перегрев наиболее удаленного от поверхности срединного слоя. Его температура растет до температуры достижимого перегрева, от срединного слоя распространяется тепловая волна, инициирующая вспышку с хлопком и выброс остатка неразложившегося вещества.

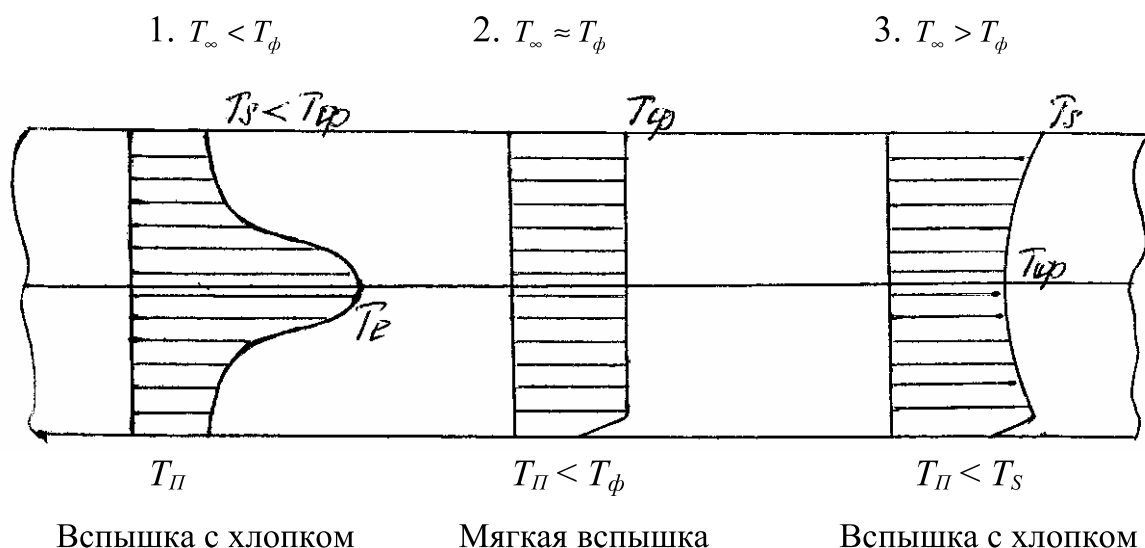


Рис.3.6. Температурное распределение в образце при вспышке

2. $T_0 \approx T_\phi$. Кипение образца с мягкой вспышкой. Распределение температуры в образце равномерное без градиентов.
3. $T_0 > T_\phi$. Тепло поступает с поверхности образца и температура поверхностного слоя растет до температуры вспышки с хлопком.

3.8 Распространение фронта горения от очага воспламенения. Вспышка с хлопком

Особенностью воспламенения КС при повышении температуры заключается в том, что горение возникает в отдельных точках объема ЭМ, называемых очагами воспламенения. Например, очагами воспламенения может быть скопление нескольких зародышей новой фазы. Реакция начинает развиваться в том случае, если количество выделенного в очаге воспламенения тепла превышает теплоотвод в окружающий объем. Очагом воспламенения может быть зона нагрева от искры электрического разряда. Тепловая волна или фронт горения распространяется от очага воспламенения в радиальных направлениях, и поверхность тепловой волны или фронта горения имеет сферическую форму.

Для описания процесса теплопроводности целесообразно ввести полярную систему координат, в которой уравнение сохранения энергии без функции учета тепловыделения имеет следующую форму:

$$u_T \frac{dT}{dr} = a \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2a}{r} \frac{dT}{dr}.$$

С учетом пренебрежимо малой толщины реакционного слоя проинтегрируем это уравнение в пределах от текущего значения радиуса r до радиуса $r + \delta_T$:

$$u_T C \rho \int_{T_r}^{T_0} dT = \lambda \int_r^{r+\delta_T} \frac{d\varphi}{dr} dr + 2\lambda \int_r^{r+\delta_T} \frac{dT}{r dr} dr.$$

При подстановке пределов учтем, что на поверхности горения температура $T = T_s$, а за пределами толщины слоя прогрева и слоя реакций температура равна T_0 . Тогда получим:

$$u_T C \rho (T_s - T_0) = q + 2\lambda \int_r^{r+\delta_T} \frac{\varphi}{r} dr.$$

Ввиду малости толщин δ и δ_T можно считать, что за фронтом распределение температур соответствует профилю Михельсона, тогда

$$\varphi = \frac{dT}{dx} = (T_s - T_0) \frac{u_T}{a} \exp\left(-\frac{u_T}{a} r\right).$$

Использование этого выражения позволяет выполнить интегрирование последнего слагаемого

$$\frac{2\lambda}{a} u_T \int_r^{r+\delta_T} \frac{\exp(-\frac{u_T}{a} r)}{r} dr = 2C\rho u_T (T_s - T_0) F_r,$$

где функция $F_r = (\ln r + \frac{u_T r}{a1!} + \frac{u_T}{a} \frac{r^2}{2!} + \dots) \Big|_r^{r+\delta_T}$.

Если ограничиться только первым членом ряда, не зависящим от скорости u , что справедливо при больших значениях r , то

$$F_r = (\ln r) \Big|_r^{r+\delta_T} \approx 1 + \delta_T/r.$$

Из последней формулы получим значение скорости

$$u_T = \frac{q}{C\rho(T_s - T_0)(1 - 2F_r)}.$$

Таким образом, скорость u зависит от радиуса, и в частном случае при больших значениях r (при $r \gg \delta_T$) имеем $F_r = 0$, и уравнение переходит в уравнение движения фронта горения плоской формы.

Если при нагревании КС происходит термолит и фазовое превращение, в последнюю формулу следует ввести тепловые эффекты:

$$u_T = \frac{q}{C\rho(T_s - T_0)(1 - F_r) - f\rho Q + \rho L}.$$

Рассмотрим форсированный быстрый нагрев, при котором происходит перегрев КС выше температуры равновесного фазового превращения. При отсутствии фазового превращения тепловой эффекта L в уравнение не входит и оно описывает скорость движения тепловой волны, не самого фронта горения, поскольку потеря массы в результате кипения также отсутствует.

$$u_T = \frac{q}{C\rho(T_s - T_0)(1 - F_r) - f\rho Q}.$$

При увеличении начальной температуры T_0 энергоемких КС первое слагаемое в знаменателе уменьшается, и при обращении знаменателя в нуль скорость движения тепловой волны неограниченно возрастает. Такой результат является следствием использования уравнения теплопроводности параболического типа, и в этом случае следует пользоваться уравнением теплопроводности гиперболического типа для определения скорости распространения тепловой волны:

$$u_T C \rho \frac{dT}{dr} + u_T^2 \frac{\lambda}{W_T^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{dT}{dr} \right) = \lambda \frac{d}{dr} \left(\frac{dT}{dr} \right) + \frac{2a}{r} \frac{dT}{dr} + F(T),$$

согласно которому при увеличении T_0 скорость движения фронта стремится к скорости распространения тепла W_T . Решение этого уравнения рассмотрено ниже. Быстрый прогрев КС происходит со скоростью, значительно превосходящей скорость медленного горения согласно уравнению теплового баланса. Эта скорость близка к скорости звука, сопровождается возникновением звукового эффекта и ударной волны в результате практически мгновенного (за время $N_1 B$) перехода КС в состояние газа, вызывающего резкий хлопок. При этом освобождается энергия, определяемая работой, запасенной во всех микророзыдах с объемом, $V_{зар}$ каждый при нагревании от начальной температуры до температуры достижимого перегрева $p N_1 V_{зар}$ и работа, совершаемая при переходе всего образца КС в газообразное состояние с увеличением его объема на ΔV . Такая вспышка существенно отличается от мягкой вспышки, возникающей вследствие медленного горения летучих КС, которое имеет значительно меньшую скорость, чем скорость движения тепловой волны. Определение этой скорости рассмотрено далее.

4. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ

4.1 Основные понятия

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это разновидность горения КС, которое происходит в смеси частиц, одни из которых являются окислителем, другие – горючим. В результате экзотермической реакции их взаимодействия, возникающей в какой-либо точке смеси и распространяющейся по всему ее объему, частицы спекаются с образованием готового продукта. Явление СВС, связанное с движением температурного фронта горения, было впервые обнаружено нашими соотечественниками А.Г. Мержановым, И.П. Боровиковой и В. Шкиро [41]. Изучение процессов СВС легло в основу новых технологий в металлургии и производстве композиционных материалов.

Волну фронта горения можно инициировать, например, вольфрамовой проволокой, пропуская через нее электрический ток. [41]. Существует множество способов инициировать реакцию, и выбор одного из них определяется лишь удобствами, так как он не влияет на свойства продукта. Необычность горения при СВС – в отсутствии пламени, то есть газообразных продуктов сгорания. Исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты реакции находятся в КС (твердом или жидком). Продукты сгорания представляют собой высококачественные тугоплавкие соединения. Для синтеза этих соединений традиционными печными методами требуются часы, волна горения справляется же с этой задачей за секунды. При этом не требуется ни сложного оборудования, ни больших энергозатрат. Чистота продукта ограничивается лишь чистотой исходных реагентов. Во многих случаях продукт содержит меньше примесей, чем исходная смесь, так как летучие примеси “выгорают” в волне СВС [41].

Процесс СВС характеризуется высокой температурой (1500 – 4000 °С) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5–15 см/с).

Большие скорости горения обеспечивают высокую производительность процесса. Естественно, что указанные преимущества делают весьма заманчивым использование процессов СВС для синтеза многих тугоплавких соединений и материалов, таких как керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия и другие.

Итак, в основе метода лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов “ненагретым” исходным веществам. Скорость распро-

странения реагирующего слоя и температура реакции зависят от целого ряда физико-химических параметров. К ним относятся: термодинамические параметры (теплота образования нового химического соединения, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав смеси); физические параметры (теплопроводность смеси порошков, плотность брикета, внешнее давление газа, форма и размер частиц порошков, полидисперсность порошков, степень наклепа или дефектность структуры частиц компонентов, наличие внешних воздействий); химические (степень увлажнения порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов) и др.

4.2. Скорость тепловой волны

Установим связь скорости тепловой волны в ходе СВС с основными теплофизическими характеристиками и кинетикой реакции на основе уравнения теплопроводности (3.7), предполагая, что среда горения является квазиоднофазной. Реальный температурный профиль тепловой волны, показанный на рис. 4.1, следуя методу ‘профилей’ Д. Сполдинга [36], аппроксимируем наклонной прямой, как показано на рис.4.1. в.

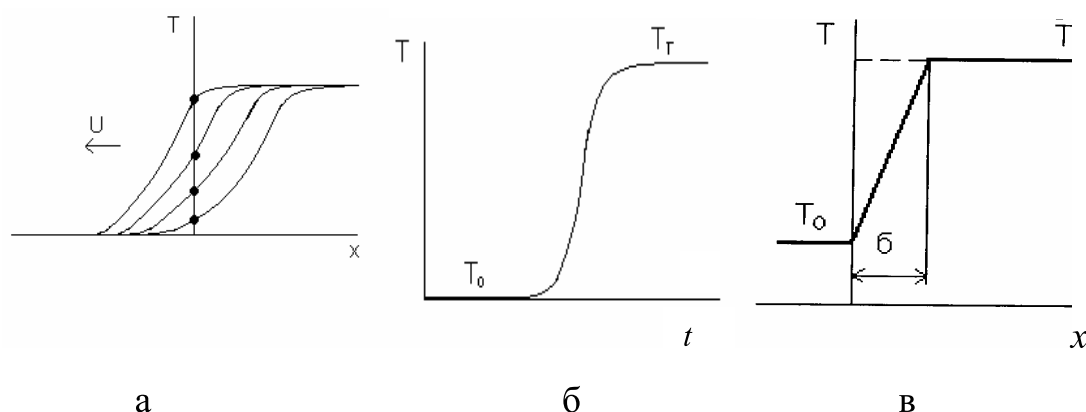


Рис. 4.1. Структуры волны СВС (а) и её схематизация (в). В центре (б) – изменение температуры в плоскости $x = 0$, отмеченной точками

Проинтегрируем уравнение (3.7) в пределах от $x = -\infty$ до $x = +\infty$

$$a \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varphi}{dx} dx - u \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dT}{dx} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} F(T) dx = 0 \quad (4.1)$$

Слагаемое, отражающее теплопроводность, пропадает, так как

$$\varphi = \frac{dT}{dx} = 0 \text{ на всех границах, где } T = \text{const.}$$

Тогда уравнение (4.1) упрощается, и из него можно найти скорость движения тепловой волны:

$$u = \frac{1}{T_\Gamma - T_0} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx ,$$

После замены переменной

$$dx \approx \frac{\Delta x dT}{\Delta T} = \frac{\delta}{T_\Gamma - T_0} dT$$

получаем:

$$u = \frac{\delta Q}{c(T_\Gamma - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_\Gamma} w dT = \frac{\delta Q \bar{w}}{c(T_\Gamma - T_0)} , \quad (4.2)$$

где $\bar{w}$ – средняя в интервале температур от T_0 до T_Γ скорость реакции:

$$\bar{w} = \frac{I}{T_\Gamma - T_0} \int_{T_0}^T w dT .$$

Выполним интегрирование от $x = -\infty$ до средней точки профиля $x = \delta/2$

$$a \int_{-\infty}^{\delta/2} d\varphi - u \int_{-\infty}^{\delta/2} \frac{dT}{dx} dx + \int_{-\infty}^{\delta/2} F(T) dx = 0 .$$

Учтем, что при $x = \delta/2$, $T = (T_\Gamma - T_0)/2 + T_0$, в результате интегрирования получим:

$$a \left. \frac{dT}{dx} \right|_{-\infty}^{\delta/2} - u T \Big|_{T_0}^{(T_\Gamma - T_0)/2} + \int_{-\infty}^{\delta/2} F(T) dx = 0 .$$

При $x = -\infty$ $dT/dx = 0$, при $x = \delta/2$ $\frac{dT}{dx} = \frac{T_\Gamma - T_0}{\delta}$.

Подставляя эти пределы, получим и учитывая, что при низких температурах $F=0$,

$$a \frac{T_\Gamma - T_0}{\delta} - u \frac{T_\Gamma - T_0}{2} = 0$$

Откуда находим толщину реакционного слоя $\delta = 2a/u$. Подставляя это значение в выражение скорости (4.2), получим

$$u = \sqrt{\frac{2aQ\bar{w}}{c(T_\Gamma - T_0)}}$$

или, что то же самое,

$$u = \frac{I}{c\rho(T_r - T_0)} \sqrt{2\lambda Q\rho \int_{T_0}^{T_r} F(T) dT}. \quad (4.3)$$

Последнее соотношение называют формулой Зельдовича, который вывел её из уравнения (3.7), пренебрегая конвективным слагаемым, для газовых смесей в 1938 г. Если скорость u подставить в формулу $\delta = 2a/u$, получим выражение толщины фронта реакций:

$$\delta = \sqrt{\frac{2ac(T_r - T_0)}{Q\bar{w}}}.$$

Отметим, что если температура горения T_r равняется адиабатической температуре $T_r = T_0 + Q/c$, выражение скорости и толщины фронта упрощаются:

$$u = \sqrt{2a\bar{w}},$$

$$\delta = \sqrt{2a/\bar{w}}.$$

Следует учесть, что допущение об интегрировании (3.7) до половины толщины фронта и допущение Зельдовича о малости конвективного члена не являются обоснованными. Так изменение предела интегрирования $x = \delta/2$ на другое число приведет к изменению числового коэффициента под знаком радикала. В зоне тепловыделения, как показывают термодинамические измерения, кривизна профиля температуры, учитываемая второй производной dT/dx в (3.7) невелика, поэтому первое слагаемое близко к нулю и вторым слагаемым поэтому нельзя пренебрегать. В этой связи отметим, что Франк-Каменцкий полагал величину скорости равной

$$u = \sqrt{a/t_p},$$

где t_p - среднее время завершения реакций разложения, которое обратно средней скорости реакции. На этом основании

$$u = \sqrt{a\bar{w}}. \quad (4.4)$$

Обоснование последнего соотношения Франк-Каменецкого построено на том, что для уравнения (3.7) можно записать лишь один безразмерный критерий подобия, который соответствует безразмерному критерию теплопроводности Фурье:

Равенство этого критерия Фурье единице соответствует времени прогрева слоя КС толщиной δ вещества с температуропроводностью a .

Нетрудно заметить, что соотношение (4.4) можно получить, если вести интегрирование не до $\delta/2$, а до δ , поскольку реакции протекают, в

основном, при конечной температуре горения T_r . Таким образом, скорость тепловой волны СВС определяется скоростью реакции и теплофизическими свойствами КС и не зависит от теплового эффекта реакции. То же самое относится и к толщине фронта реакции, которая при таком допущении равна:

$$\delta = a/u.$$

Температуропроводность смеси зависит от плотности, определяемой размерами и уплотнением частиц в материале. Проверку математического моделирования процессов СВС позволяет выполнить методика измерений температурного профиля в волне горения с помощью микротермопар.

4.3. Условие устойчивости

Как было отмечено, на процесс СВС оказывают влияние многие факторы, которые не учтены в уравнении скорости горения (4.4). Рассмотрим один из них, связанный с величиной подводимого теплового потока q_1 к зоне прогрева из зоны реакции. Проинтегрируем уравнение сохранения массы реагирующего вещества в пределах от ∞ до δ , учитывая, что при $x = \delta$ $T_\delta = T_i$:

$$u_M = \int_{\infty}^{\delta} w(T) dx = \frac{1}{\varphi} \int_{T_i}^{T_r} w(T) dT = \frac{\lambda}{q_1} w_{cp} (T_r - T_i).$$

Отсюда найдем величину теплового потока:

$$q_1 = \frac{\lambda}{u_M} w_{cp} (T_r - T_i).$$

Далее определим величину теплового потока q_2 , поглощаемого при прогреве на основании температурного профиля Михельсона:

$$|q_2| = \lambda \frac{dT}{dx} = \lambda (T_i - T_o) \frac{u}{a}.$$

Приравнявая q_1 и q_2 , определим величину массовой скорости,

$$u_M = \sqrt{a w_{cp} \frac{T_r - T_i}{T_i - T_o}}.$$

Последнее соотношение позволяет сформулировать условие устойчивости процесса горения: если массовая скорость движения фронта больше скорости u , процесс является устойчивым. Процесс затухает, если u_M меньше u , поскольку тепла, выделенного в горячей зоне недостаточно для подогрева холодной части пространства до температуры начала реакции T_i . Снижение температуры T_r может быть обусловлено низким тепло-

вым эффектом реакции и тепловыми потерями с боковой поверхности подготовленной массы. Массовая скорость u_M может отличаться от скорости тепловой волны u , например, при продувке газа через пористую реакционную массу. Условие устойчивости СВС можно записать через тепловые потоки q_1 и q_2 : если выполняется неравенство

$$q_1 > q_2,$$

это означает, что подводимый из зоны реакции тепловой поток достаточен для подогрева КС от начальной температуры до температуры начала экзотермической реакции взаимодействия компонентов и процесс СВС является устойчивым.

5. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ

5.1. Основные сведения

К нестационарным режимам горения КС относятся режимы воспламенения, режим тушения путем сброса давления, режимы неустойчивого горения, при котором происходят пульсации давления с различными частотами и амплитудами и др.

Режимы воспламенения весьма разнообразны, определяются условиями воздействия на поверхность КС – путем воздействия нагретым телом, тепловым импульсом, радиационным тепловым потоком, нагретым до высокой температуры газом, механическими воздействиями, потоком электронов, лазерным воздействием и др.

В математическом плане моделирование нестационарных режимов воспламенения представляет собой весьма сложную задачу. Процесс воспламенения зарядов представляет процесс, развивающийся как во времени так и в трехмерном пространстве. Дополнительные трудности представляет моделирование воспламенения зарядов твердого топлива, помещаемого в замкнутое пространство камеры сгорания, поскольку распространение пламени происходит по поверхности заряда (такая задача неоднородная) при давлении существенно ниже стационарного и выход на стационарный режим сопровождается непрерывным ростом давления. При этом закономерности такого роста определяются характеристиками камеры сгорания, где размещен заряд. Решение таких задач можно выполнить только численными методами с применением вычислительной техники – компьютеров большой мощности.

Для выяснения роли тех или иных отдельных факторов и степени влияния на общий процесс горения и его параметры рассматривают упрощенные преимущественно одномерные схемы распространения фронта горения и уравнения теплового баланса в процессах воспламенения.

5.2. Воспламенение накалиной поверхностью

Достаточно простой задачей воспламенения КС накалиной поверхностью является анализ воспламенения полубесконечного стержня (полупространства) равномерно нагретого до начальной температуры T_0 [43].

В начальный момент торец стержня вводится в соприкосновение с горячим телом имеющим температуру T_s . При этом предполагается, что между торцевой поверхностью стержня и нагретым телом происходит идеальный теплообмен так, что в течение некоторого времени t температура поверхности стержня равна температуре нагревателя. По истечении времени t_* торец стержня вводится в контакт с адиабатической (теплоизолиро-

ванной) поверхностью градиент температуры на которой отсутствует ($dT/dx=0$).

Уравнение теплопроводности с учетом химических источников тепла в целях общности получаемого решения записывают в безразмерном виде с использованием уравнения Аррениуса:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + e^{\theta/(1+\gamma\theta)},$$

где использованы следующие обозначения: $\theta = \frac{E}{RT^2}(T - T_S)$, $\tau = t/t_a$,

$\xi = x/x_a$ - безразмерные температура, время и координата соответственно,

$\gamma = RT_S/E$, E - энергия активации; $t_a = \frac{RT_S^2 C}{Qz} \exp(E/RT_S)$ - время адиабатического периода индукции вспышки, $x_a = \sqrt{at_a}$ - порядок ширины зоны

прогрева за период адиабатической индукции.

Задача заключается в определении того критического времени τ_* в течении которого наступает воспламенение. Численное решение уравнения с граничными условиями представлено на рис. 5.1., который показывает

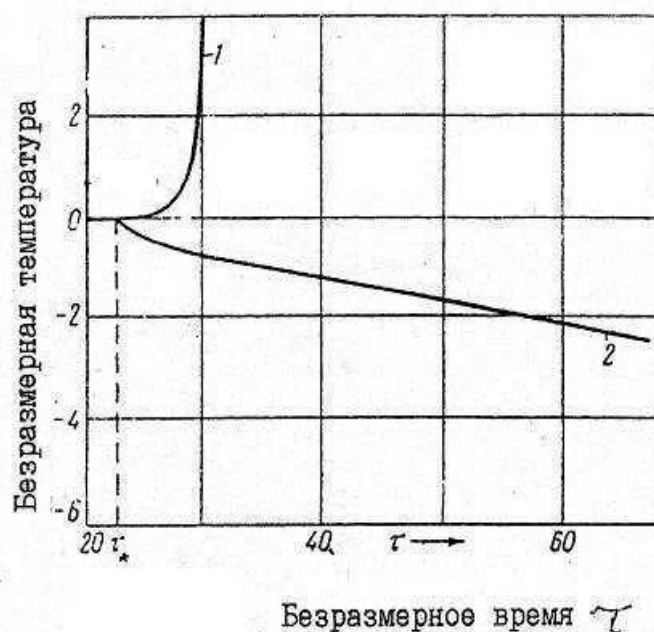


Рис.5.1. Изменение температуры торца полубесконечного стержня при воспламенении накалиной поверхностью

изменение температуры поверхности полупространства (торца полубесконечного стержня), в котором протекает реакция с выделением тепла, с те-

чением времени: 1 – над пределом воспламенения, 2 – под пределом воспламенения ($\theta = -10$, $\gamma = 0$).

Граничные условия выражены достаточно резко, и критическое условие воспламенения определяется зависимостью:

$$\tau_* = \tau_*(\theta_0 \gamma).$$

Критическое время зажигания увеличивается с уменьшением безразмерной температуры. На основании численных расчетов были установлены следующие зависимости:

$$\tau_* = 0,21\theta_0^2, \quad \theta_{s*} = 0,44\theta_0^2, \quad \theta_R = 0,17\theta_0^2.$$

Расчет зависимостей $\theta_{s*}(\theta_0)$ и $\theta_{R*}(\theta)$ показал, что характер их изменения совпадает с характером изменения критического времени и их зависимость от γ не является существенной. Например, при $\gamma = 0,05$ $\theta_{s*} = 105$, $\theta_{R*} = 42$, а при $\gamma = 0$ $\theta_{s*} = 100$, $\theta_R = 41$.

При стационарном горении запас тепла в k -фазе связан со скоростью горения и температурой T_k на границе раздела дореакционной зоны и зоны подогрева $\theta_{ct} = \frac{\lambda}{u}(T_k - T_0) = t_p q|_{x=\delta}$, что позволяет установить связь времени воспламенения с временем нагрева (временем релаксации) этой зоны:

$$t_* = 0,56 t_p \left(\frac{T_k - T_0}{T_s - T_0} \right)^2.$$

Таким образом, если температура накаливаемого тела равна температуре поверхности горящего топлива, то при оптимальном воспламенении время поджигающего импульса находится в постоянном отношении, равном 0,56 ко времени релаксации прогретого слоя $t_p = \frac{x_a^2}{a}$.

Численные расчеты позволили определить необходимые условия и рассчитать параметры нагрева поверхностного слоя топлив различной структуры и состава, необходимые для надежного воспламенения и перехода горения в стационарный режим распространения фронта горения.

Учет температуры достижимого перегрева сокращает расчетное время индукционного периода задержки вспышки, так как это время следует умножить на коэффициент [40]

$$K_{инд} = 1 - \exp(E/RT^2) (T_l - T).$$

5.3. Неустойчивость горения при понижении давления

Неустойчивость горения возникает при понижении давления и выражается в периодическом понижении и повышении температуры поверхности горения КС через равные или неравные промежутки времени. Типичным примером является режим изменения температуры показанный на рис. Причиной неустойчивости такого горения является понижение теплового потока к поверхности горения из газовой фазы продуктов разложения, в которых протекает реакция с выделением тепла в результате снижения плотности и теплопроводности газовой фазы. Математическое описание такого процесса представляет собой определенные трудности ввиду большого числа уравнений, описывающих процесс такого горения. Качественную картину процессов, вызывающих неустойчивость горения, можно получить, если анализировать диаграмму режимов горения, представленную на рис.

При снижении давления линия $u(T)$, определяемая величиной теплового потока, опускается ниже точки C . Это означает прекращение горения и отсутствие решения системы уравнений (3.12) и (3.13). Однако по мере снижения теплового потока темп нагрева КС снижается, что вызывает снижение температур начала разложения T_i и точка C опускается ниже того положения, которое она занимает при стационарном режиме горения при высоком давлении. Также снижение происходит с некоторым запозданием, поскольку для установления нового режима горения требуется другое время прогрева реакционного слоя до более низкой температуры.

После снижения точки C пересечение графиков восстанавливается, что соответствует установлению нового режима стационарного горения с другими параметрами. Затем процесс указанного выравнивания повторяется с периодичностью, определяемой временем прогрева реакционного слоя до другой температуры.

При понижении давления до такого уровня, что опускание точки C не вызывает пересечения графиков уравнений (3.12) и (3.13), режим горения не восстанавливается и горение прекращается. Таким образом, для надежного гашения следует понизить давление до такого уровня, чтобы температура точки пересечения графиков была ниже минимальной температуры начала разложения T_i , соответствующей бинодали.

5.4. Чувствительность энергоемких материалов к механическим воздействиям

Чувствительность КС к механическим воздействиям обычно оценивают, подвергая небольшую навеску вещества (0,02 – 0,05 г) удару падающим грузом на специальном устройстве – копре (рис. 5.2). [42] .

Мерой чувствительности служит либо энергия удара, при которой получается определенная частота вспышек (вероятность исхода испытания в процентах), либо частота вспышек при постоянной энергии удара.

Применяют и другие методы испытаний – испытания трением, скользящим ударом и др. т. п. Результаты таких механических испытаний в сильной мере зависят не только от химической природы вещества, но и от его физико-механических свойств, а также внешних условий.

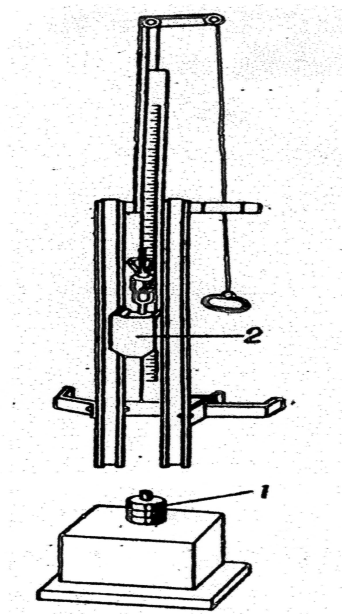


Рис. 5.2. Копер для определения чувствительности ВВ к удару:

1 – груз; 2 – роликовый приборчик в виде двух дисков, между которыми размещается образец

В таблице 5.1. приведены данные о температуре вспышки и чувствительности к удару некоторых энергоемких КС.

Таблица
Результаты испытаний энергоемких КС

Взрывчатое вещество	Процент взрывов при падении груза в 10 кг с высоты 25 см	Температура вспышки, °С
Тротил	4 – 8	365 – 400
Тетри	50 – 60	196 – 200
Гексоген. . .	70 – 80	230 – 260
Тэн	100	≈ 215
Аммонит №6 .	20 – 30	≈ 280
Гремучая ртуть	~ 100	155 – 270
Азид свинца . .	~ 100	305 – 340
Нитроглицерин	~ 100	225 – 290

Приведенные данные показывают, что явно выраженной зависимости между указанными характеристиками не прослеживается [1]. Если бы на возбуждение вспышки ударом определялось только нагревом образцов, то повышению температуры вспышки соответствовало бы понижение чувствительности к удару, что в опытах не всегда подтверждается. Осциллографирование изменения давления при ударе (рис. 5.3). свидетельствует о том, что момент вспышки (отмечена стрелкой) соответствует не максимуму осциллограммы, и соответственно, наибольшей

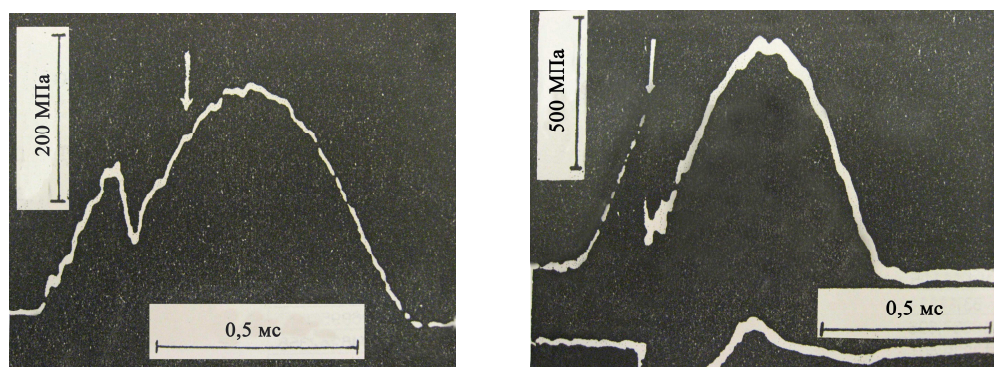


Рис. 5.3. Осциллограммы изменения давления при воздействии удара груза на образцы полиглицилнитрата (слева) и композиции нитрата аммония и тринитротолуола (79/21) (справа)

температуре образца в результате диссипативного тепловыделения, а точке перегиба осциллограммы, соответствующей максимуму изменения скорости деформации, при которой согласно уравнению Максвелла сдвиговые деформации наибольшие по величине.

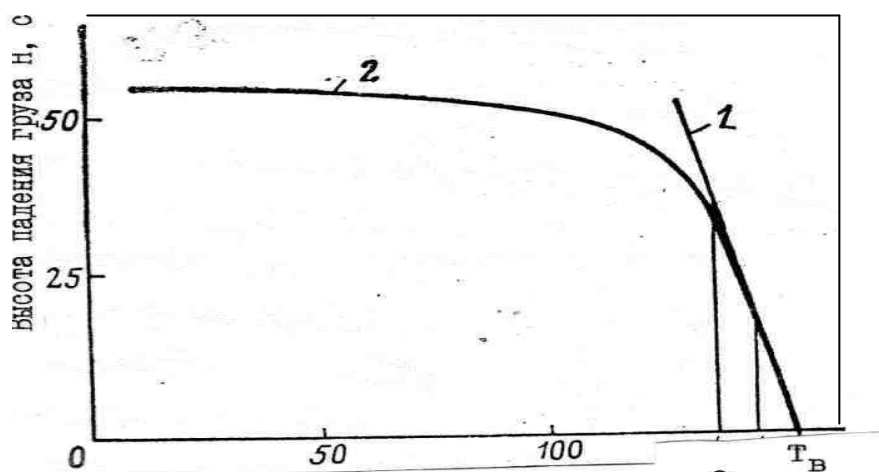
Расчеты и прямые термопарные измерения температуры образцов, подвергаемых ударному нагружению, в испытания с падающим грузом, показал, что вспышка чувствительных к удару инициирующих КС происходит при весьма незначительном нагреве (порядка $1 - 10^0 \text{ } ^\circ\text{C}$), который недостаточен для возбуждения вспышки путем нагрева [1]. Если считать, что энергия падающего с высоты H груза массой M затрачивается на нагрев образца массой m , то приращение температуры в результате удара составит

$$\Delta T = \frac{H \cdot M \cdot g}{C \cdot m}.$$

Так, например, для образцов гремучей ртути и других, близких по чувствительности взрывчатых веществ, вспышка образцов, которых при падении груза массой $M = 2 \text{ кг}$ с высоты $H = 2 \text{ см}$, нагрев составляет всего $24^0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Такого нагрева совершенно недостаточно для достижения температуры вспышки ($\sim 170^0 \text{ } ^\circ\text{C}$). за время 5 с. При малом времени удара (0,5 мкс) эта температура (согласно (2.8) возрастает до $1000^0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Тем более, что ре-

альная температура образца после удара ниже расчетного значения ввиду “охлаждающего” эффекта металлических поверхностей (теплоотвода) наковальни и ударника, вследствие рассеяния тепловой энергии на вибрации, отскок ударника от наковальни и другие потери. Если учесть, что продолжительность удара невелика (доли секунды), то при малой продолжительности нагрева температура, необходимая для вспышки существенно выше 170°C . Следует отметить, что вспышка образцов происходила в отсутствии пузырьков газа, которые могли вызвать дополнительный нагрев.

Несоответствие между количествами энергии, необходимыми для возбуждения взрыва ударом и для нагрева ВВ до температуры вспышки, можно было бы обойти, допустив что при ударе разогревается не вся масса образца, а только тонкий слой, а который непосредственно действует удар. Для проверки этого предположения были проведены исследования влияния начальной температуры образца на чувствительность КС к удару. Действительно, если бы роль удара заключалась только в разогреве всего образца или его тонкого слоя, удаленного от поверхности металла, до температуры вспышки, то, очевидно, должна была бы наблюдаться прямая пропорциональность между разностью $T_B - T_0$ (где T_0 – начальная температура, T_B – температура вспышки при ударе) и необходимой работой удара $H \cdot M \cdot g$. Иначе говоря, зависимость затрачиваемой на возбуждение вспышки работы удара H от температуры образца выражалась бы прямой вида $H = H_0 (T_B - T_0)$, где H_0 – коэффициент пропорциональности. На рис. 5.4. такая прямая показана графиком 1.



Начальная температура $T_0, ^{\circ}\text{C}$

Рис. 5.4. Экспериментальная зависимость чувствительности гремучей ртути к удару от температуры образца.

1 – прямая, соответствующая уравнению $H = H_0 (T_B - T_0)$, 2 – кривая, построенная по экспериментальным точкам

Вертикальные линии отсекают отрезки одинаковой длины на наклонной прямой, соответствующие равным приращениям температуры, и на оси H .

В то же время результаты опытов дают эту зависимость в виде плавных кривых, что исключает возможность объяснить вспышки ударом только местных разогревом образцов. Кроме того, построение кривых распределения частотности вспышек образцов различных взрывчатых веществ в зависимости от высоты падения груза (см. рис.5.2.) показывает, что такие распределения отличаются от нормального закона распределения (такие линии на рисунке).

В такой ситуации правомерно учитывать эффекты механоактивации вспышки касательными напряжениями, поскольку, как показывали опыты Бриджмена, действие нормальных напряжений всестороннего сжатия не приводило к вспышке, и вызывало их только действие касательных напряжений [1].

Энергии механических напряжений недостаточны для разрывов химических связей, но они достаточны для деформирования зародышей газовой фазы, которые определяют скорости твердофазных реакций терморазложения. Они также достаточны для вскипания жидкостей, перегретых выше температуры равновесного фазового превращения.

5.5. Кинетика нуклеационных процессов

Непрерывные процессы гомогенного зародышеобразования происходят в ЭМ, которые находятся в метастабильном состоянии даже при нормальной температуре. Экспериментальным путем определены кинетические параметры таких процессов и предложены математические модели для их описания [4,18,38,39].

Согласно [18], константа скорости брутто-процессов терморазложения конденсированных веществ является сложной функцией многих переменных (1.17). Воздействие механических нагрузок имеет следствием изменение активационных барьеров нуклевции, причем решающее значение имеет наличие или отсутствие сдвиговых компонент в тензоре деформаций среды, определяющих искажение формы зародышей. Подтверждением может служить экспериментальным путем установленная возможность возбуждения вспышки высокочувствительных ВВ при вакуумировании [42].

Характерной особенностью и признаком ударного нагружения конденсированных ВВ является возникновение в образцах сдвиговых напряжений и деформаций, оказывающих сенсibiliзирующее воздействие на терморазложение. установлено, что при чистом сдвиге [17] происходит снижение активационного барьера по уравнениям (1.13) и (1.14).

Снижение активационного барьера нуклеации при ударе имеет следствие увеличение ее частоты и скорости терморазложения ВВ. Повышенная чувствительность ВВ в особенности к сдвиговым нагрузкам нашла широкое опытное подтверждение [1]

В процессах ударного нагружения усилия и деформации образца не остаются постоянными. Для вычисления зависимости частот нуклеации и скорости реакций следует знать законы изменения деформаций во времени $\varepsilon = \varepsilon(t)$, $\gamma = \gamma(t)$ при ударе, что позволит оценить возможность возбуждения вспышки при ударе за счет механоактивационных процессов [52–54].

Если процесс терморазрушения связан преимущественно с гомогенной нуклеацией, что обычно имеет место при повышенной температуре и высоких уровнях нагружения, то в соответствии с уравнением (1.17) при сдвиге и сжатии имеем

$$w \cong C_k k_{hom}^{\beta} k_{ch}^{\lambda} = z \exp(-E/RT), \quad (5.1)$$

где E – эффективная энергия активации брутто-процесса,

$$E = W_0(1 - 1,56\gamma(t))\beta_k + \lambda_k E_G$$

при сдвиге и

$$E = W_0(1 - 4,5\varepsilon(t))\beta_k + \lambda_k E_G$$

при сжатии.

Скорость нуклеации при ударе зависит от времени не только в силу зависимости от времени активационного барьера нуклеации, но и в силу зависимости от времени предэкспоненциального множителя N_d , величина которого при ударе может существенно возрасти за счет образования новой поверхности разрушения при дроблении образца или при растекании жидких ЭМ между поверхностями ударника и наковальни.

Вспышка образца происходит, если его температура достигнет значения T_l :

$$T = T_0 + \int_0^t (Q/C) z \exp(-E/RT) dt + \int_0^t F_{duc}(H) dt = T_l, \quad (5.2)$$

где F_{duc} – скорость диссипативного нагрева, t – время вспышки, меньшее времени удара.

Структура уравнения (5.2) определяет криволинейную форму графика на рис. 5.4. При н/т скорость реакций мала и требуется значительного диссипативного нагрева образца, обусловленного высотой падения груза. При н/т преобладает тепловыделение в результате экзотермических реакций и достаточно небольшой высоты падения груза, чтобы вызвать вспышку образца. При $H = 0$ температура вспышки при ударе T_B равна температуре вспышки $T_{всп}$ образца без воздействия удара. Численное интегрирование приведенного уравнения показало [54], что при диссипатив-

ном нагрева на 60 К вспышка образца ЭМ или ее отсутствие зависит от кинетических параметров реакции термоллиза ЭМ.

Проведенный анализ и расчеты показывают, что возникновение вспышки ВВ за счет механоактивации зародышеобразования и соответствующего увеличения скорости брутто-процесса химической реакции при ударном нагружении ВВ как при наличии, так и в отсутствии диссипативного нагрева образцов является вполне реальным завершением процесса ударного нагружения. Поэтому механоактивацию зародышеобразования следует рассматривать как равноправный объективный фактор в теории теплового взрыва КС наряду с другими общеизвестными факторами возбуждения вспышки – диссипативным нагревом, локальным нагревом в результате трения частиц, изменением механизма химических реакций электрическими полями и т.п.

Оценка неравномерности нагрева образцов при ударе показала, что при слабых ударах приращение температуры в наиболее нагретых точках не может быть основной причиной вспышки образца. Вспышка в этом случае может быть вызвана только совместным действием диссипативного нагрева и механоактивации сдвиговыми деформациями, а также возникающими в некоторых случаях растягивающими усилиями (отрицательными давлениями), вызывающими увеличение скорости нуклеации и скорости брутто-процесса терморазложения ВВ. Сделанные расчеты показывают правомерность применения тепловой теории взрыва к описанию возбуждения вспышки ВВ при копровых испытаниях, если в дополнение к ранее учитываемым факторам учитывать также и механоактивацию

Высокая чувствительность некоторых ВВ, например, азидов тяжелых металлов, в значительной мере связана с потерей устойчивости тепловых колебаний ангармонических осцилляторов, образующих кристаллическую решетку. При воздействии сил трения, соприкосновения с твердыми телами, ударе, и т.п. в шероховатой поверхности таких ВВ возникают механические напряжения. Например, при действии касательных напряжений τ на поверхности КС возникают нормальные напряжения $\sigma = \tau$ на площадках, расположенных под углом 45° к поверхности. Ввиду неоднородности кристаллической структуры твердых тел, наличии дефектов кристаллических решеток, в том числе трещин, в их устьях возникает концентрация напряжений, нормальные напряжения в устьях трещин могут в десятки раз превосходить номинальные напряжения, не приводя к разрушению всего тела.

Установлено, что с учетом ангармоничности колебаний осцилляторов кристаллических решеток величина предельной растягивающей силы, вызывающей потерю устойчивости их колебаний является значение

$$F^* = ak_B T \left(1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4e} \frac{T_m}{T}} \right),$$

где T_m – температура плавления кристалла, – коэффициент концентрации напряжений в устье трещин a – упругая постоянная. Вводя значение критической силы, вызывающей разрушение осциллятора в гармоническом приближении, $F^* = aD$, получено [10] соответствующее выражение предельного нормального растягивающего напряжения

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0^*}{\chi} \frac{T}{T_m} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4e} \frac{T_m}{T}} \right).$$

При достижении этого напряжения происходит диссоциация ионных кристаллов, которыми являются азиды тяжелых металлов, за которой следует, как указано выше, реакция образования молекулярного азота с большим тепловым эффектом. Такой разрушенный осциллятор или группа разрушенных осцилляторов образуют очаг воспламенения, из которого начинает распространяться волна горения с последующей вспышкой всего объема КС.

Вероятностный характер вспышки при ударе и нагреве определяется во многом вероятностью попадания активных, химически реагирующих с выделением тепла зародышей в объем очага воспламенения, которая может быть описана законом распределения Пуассона

$$P = m_0^K \exp(-m_0)/k!,$$

где k – число активных зародышей в очаге воспламенения, m_0 – математическое ожидание появления зародыша, пропорциональное частоте их возникновения.

Число зародышей в очаге воспламенения и его характерный размер (≈ 1 мкм) зависит от теплофизических свойств испытуемого ЭМ, определяющих скорость перераспределения температуры в окрестности зародыша после его возникновения.

Более подробное изложение особенностей возбуждения вспышки ЭМ механическими воздействиями можно найти в [52 – 54].

6. ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

6.1. Математическая модель

При математическом моделировании процессов горения КС в системе уравнений, описывающих движение фронта горения включают уравнения тепло- и массопереноса [1]. Их совместное решение позволяет установить величину скорости распространения фронта горения нелетучих КС в нулевом приближении:

$$u_0 = \frac{q}{\rho C(T_s - T_0) \pm \rho f Q}, \quad (6.1)$$

Знак "+" соответствует эндотермическим, знак "-" – экзотермическим реакциям разложения. Уравнение (6.1) представляет собой уравнение теплового баланса, в котором u_0 равна скорости тепловой волны u_{T0} .

Расчеты u_0 не вызывают особенных затруднений, если все превращения во фронте горения протекают с поглощением тепла. Но в том случае, когда T_0 велика или реакции терморазложения протекают с большим тепловыделением, разность чисел в знаменателе может оказаться незначительной или стремиться к нулю. В таком случае значение u_0 превысит величину скорости распространения тепла в КС или устремится к бесконечности, что лишено физического смысла.

Для устранения несоответствия результата расчета физическим представлениям и опытным данным установим связь скорости тепловой волны со скоростью распространения тепла на основании уравнения теплопроводности гиперболического типа [44]:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{W^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F(T), \quad (6.2)$$

где λ – теплопроводность, $F(T)$ – функция тепловыделения, W – скорость распространения тепла.

При установившейся скорости движения тепловой волны частные производные можно заменить полными в системе координат, движущейся с фронтом. После замены переменных получаем уравнение, описывающее изменение температуры во фронте:

$$u_T C\rho \frac{dT}{dx} + u_T^2 \frac{\lambda}{W^2} \frac{d}{dx} \left(\frac{dT}{dx} \right) = \lambda \frac{d}{dx} \left(\frac{dT}{dx} \right) + F(T) \quad (6.3)$$

с граничными условиями: $T=T_s$ при $x=0$, $T=T_0$ при $x=\infty$.

В результате интегрирования уравнения (6.3) в пределах от $x=0$ (на поверхности) до $x=\infty$ имеем:

$$u_T C\rho(T_s - T_0) + u_T^2 \frac{\lambda}{W^2} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} + \int_0^\infty F(T) dx. \quad (6.4)$$

Величина $\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0}$ представляет собой тепловой поток, подводимый к поверхности при $x=0$. Интеграл функции тепловыделения связан со скоростью движения тепловой волны в соответствии с уравнением сохранения массы реагирующего вещества:

$$\int_0^\infty F(T) dx = \rho f Q u_T.$$

Подставляя это значение в уравнение (6.4), получаем уравнение, из которого далее можно определить скорость тепловой волны u_T :

$$\frac{q}{W^2} u_T^2 + Q_\Sigma u_T - q = 0, \quad (6.5)$$

где $Q_\Sigma = C\rho(T_s - T_0) - \rho f Q$.

Из (6.5) следует, что только в частном случае при бесконечно большом W имеем уравнение (1.13)

Решением квадратного уравнения (6.5) относительно u_T является

$$u_T = \frac{W^2}{2q} (-Q_\Sigma + \sqrt{Q_\Sigma^2 + 4q^2/W^2}),$$

где перед знаком радикала удержан знак "+", поскольку скорость u_T не может быть отрицательной величиной. Отметим, что при $Q_\Sigma = 0$, как и следовало ожидать, скорость тепловой волны $u_T = W$.

Величину Q_Σ связывает с тепловым потоком на поверхности соотношение (6.1), используя которое, получим:

$$u_T = \frac{W^2}{2u_0} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{u_0^2}{W^2}} - 1 \right). \quad (6.6)$$

Последнее соотношение характерно тем, что значение u_T не достигает скорости распространения тепла. Если расчетное значение u_0 достигнет величины W , то линейная скорость движения фронта разложения не превысит

$$u_T = \frac{W}{2} (\sqrt{5} - 1) = 0,618W. \quad (6.7)$$

Очевидно, что при увеличении начальной температуры КС или с уменьшением коэффициента f в случае $Q_{\Sigma} \rightarrow 0$, $u_0 \rightarrow \infty$, $u_T \rightarrow W$. Таким образом, указанные выше противоречия снимаются, так как $u_T \neq \infty$.

6.2 Сопоставление с экспериментальными данными

Сопоставим полученный результат с экспериментальными данными по горению бихромата аммония [3]. В указанной работе с высокой степенью точности проведены измерения скорости распространения тепловой волны датчиками температуры. Твердофазная реакция разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ идет с тепловым эффектом $Q=1182$ кДж/кг.

При термическом инициировании образцов бихромата аммония скорость горения не превышает нескольких миллиметров в секунду. При этом наблюдается сильное диспергирование вещества. Выброс частиц неразложившегося вещества снижает значение fQ , входящее в Q_{Σ} , и количество тепла, выделившегося в результате экзотермической реакции, меньше тепла, затрачиваемого на нагрев вещества от T_0 до T_s ($f \approx 0,1$) [45].

Если предпринять меры для снижения диспергирования, тепловой эффект реакции будет более полным и при этом знаменатель в уравнении (6.1) приблизится к нулю, что дает неограниченное увеличение скорости движения фронта. Был поставлен эксперимент, в котором диспергирование предотвращали созданием ударной нагрузки [45]. В таком опыте скорость движения фронта тепловой волны резко возрастала и составляла $(1,3 \pm 0,2)$ км/с. Если принять скорость распространения тепла в бихромате аммония равной скорости звука, соответствующей скорости распространения импульса напряжения сжатия, равной $(2,2 \pm 0,2)$ км/с, измеренной в той же работе пьезодатчиками, то соотношение этих скоростей составит $u_T=0,591W$, что удовлетворительно соответствует установленному значению $u_T = 0,618 W$ при точности опытных данных $(9 \div 15)\%$.

Повышение температуры бихромата аммония во фронте тепловой волны не превысило в опытах 300°C , что исключает возникновение детонации, т.е. передачи энергии от слоя к слою не путем теплопроводности, а ударной волной.

Скорость u_m связана со скоростью реакции w_m терморазложения: $w_m = u_m^2/a$. При $u_m = 1,3$ км/с и $a = 10^{-3}$ см²/с значение w_m составит $1,68 \cdot 10^{13}$ 1/с. Такое высокое значение скорости реакции соответствует пренебрежимо малым значениям энергии активации процесса терморазложения [45], что может быть учтено, например, модифицированным уравнением Аррениуса:

$$w_m = k_0 \exp(-E(1-(T/T_l)^n)/RT),$$

где k_0 , n – параметры, T_l – температура достижимого перегрева.

Падение энергии активации в значительной степени связано с уменьшением работы образования гомогенных зародышей в результате химической реакции с выделением тепла вблизи температуры достижимого перегрева T_l , определяемой уравнением (1.21).

Переход от режима медленного горения к режиму высокотемпературного движения фронта реакции отмечался в опытах с гремучей ртутью [4]. При повышении начальной температуры от 170 до 380 °С, скорость горения возрастает от 0,66 м/с (при давлении 175 мм рт. ст.) до 1,235 км/с. Это соответствует скорости реакции терморазложения $w_T = 1,52 \cdot 10^{13}$ 1/с. Такие же высокие скорости реакции характерны для горения азидов в виде частиц с размером около 0,1 мм (времена вспышки 10^{-7} с).

Учет конечной скорости распространения тепла позволяет дать объяснение специфике медленного и быстрого горения летучих энергоемких соединений, в частности, нитроглицерина (НГЦ) [1]. Для летучих веществ характерным является возможность движения двух волн: тепловой волны, связанной с экзотермическими реакциями разложения и волны горения, обусловленной испарением и фазовым переходом (при температуре кипения на поверхности) – волны убыли массы. Скорость движения тепловой волны определяется уравнением сохранения массы реагирующего вещества, которое входит в уравнение массопереноса:

$$u_{T0} \frac{dc_T}{dx} - w_T = 0, \quad (6.8)$$

где c_T – концентрация химически реагирующего вещества, разложение которого идет в объеме с выделением тепла, w_T – скорость ее изменения во времени $w_T = \frac{dc_T}{dt}$ без учета фазового превращения.

Отсюда скорость движения тепловой волны:

$$u_{T0} (1 - c_n) = \int_0^\infty w_T dx,$$

где c_n – концентрация реагирующего вещества на поверхности.

Линейная скорость движения фронта горения летучих КС за счет убыли массы определяется скоростью испарения u_{ev} с поверхности выкипания и объемного испарения вещества в готовые зародыши газовой фазы, образовавшиеся в результате реакции разложения [1].

$$u_0 = \int_0^\infty w dx + u_{ev} + q/L, \quad (6.9)$$

где w – скорость убыли массы, L – теплота парообразования.

Сопоставим полученные соотношения с опытными данными [1] по горению энергоемких летучих КС. Существование различных режимов го-

рения наблюдается в опытах с нагревом НГЦ. При помещении сосуда с образцом НГЦ в печь, температура которой выше или ниже температуры кипения, происходит вспышка образца, а при температуре в печи, примерно равной T_ϕ , происходит медленное горение с поверхности [1] (рис. 3.6).

Рассмотрим эти режимы с использованием полученных результатов. Если T_s меньше температуры фазового превращения – температуры кипения НГЦ, при повышении начальной температуры знаменатель в уравнении (6.1) стремится к нулю и $u_{T0} \rightarrow \infty$, так как кипения не происходит и тепловой эффект фазового перехода L не входит в знаменатель выражения (6.1). Тогда тепловая волна движется согласно (6.7) со скоростью $u_T \rightarrow 0,618 W$.

Если $T_s > T_\phi$, кипение не возникает в результате перегрева НГЦ свыше T_ϕ , тепловая волна опережает фронт горения и движется со скоростью, определяемой уравнением (6.9). Высокая скорость реакции обусловлена интенсивным образованием гомогенных зародышей и их деформацией, вызванной естественной конвекцией жидкости.

Если $T_s \approx T_\phi$, тепловая волна не опережает фронт горения ввиду незначительных градиентов температуры и малости теплового потока и его изменения ($dq/dt = 0$). Происходит кипение НГЦ на поверхности без вспышки в результате гетерогенного зародышеобразования, и скорость горения равна скорости выкипания жидкости с поверхности:

$$u_0 = \frac{q}{\rho[c(T_s - T_0) + L - fQ]}. \quad (6.10)$$

Гомогенное зародышеобразование в таком случае практически отсутствует ввиду того, что температура поверхности не превышает температуры фазового превращения. Отметим, что скорость горения НГЦ в высокоскоростном режиме без детонации, как отмечено в [46], составляет 1.5 – 2 км/с. При такой скорости движения фронта скорость реакции превышает $2,2 \cdot 10^{13}$ 1/с, что свидетельствует о практически безактивационном процессе [1]. Отметим, что впервые обоснование вспышки летучих энергоемких систем типа НГЦ в результате обгона тепловой волны волной горения, зависящей от давления, было выдвинуто Я. Б. Зельдовичем [47]. Описание возникновения и движения экстремума функции $T(x)$ тепловой волны рассмотрено в работе [48 – 50].

Отставание тепловой волны от волны горения объясняет механизм спокойного горения таких сильных взрывчатых веществ, как октоген, гексоген и другие нитрамины без их взрыва и детонации, а учет зависимости теплового потока к поверхности КС от скорости его изменения объясняет механизм возникновения их взрыва после вспышки инициирующих веществ.

Анализ связи скорости тепловой волны со скоростью распространения рассмотрен в [50] на основании решения уравнения теплопроводности гиперболического типа численными методами.

Включение уравнения теплопроводности гиперболического типа в систему уравнений математических моделей процессов горения летучих и нелетучих энергоемких соединений, как показано на примерах горения бихромата аммония, нитроглицерина, азидов и гремучей ртути, позволяет существенно уточнить результаты расчетов скоростей горения и поставить их в соответствие с результатами экспериментальных исследований. В частности, позволяет объяснить аномально высокие скорости движения фронта горения без существенного повышения давления и перехода горения в детонацию и возбуждение вспышки при высокоинтенсивных тепловых воздействиях, в которых скорости изменения подводимых внешних тепловых потоков высоки и сопоставимы с временами релаксации тепловых процессов, происходящих с конечной скоростью распространения тепла.

7. ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ

7.1. Схематизация структуры

Основной особенностью процесса горения композиционных КС является тепловое взаимодействие их компонентов в *K*-фазе и физико-химическое взаимодействие продуктов их газификации в газовой фазе при высоких температурах горения. Процессы перемешивания и взаимной диффузии в газовой фазе подчиняются законам газодинамики и химической кинетики гомогенных реакций, которые изучаются в специальных учебных курсах химической термодинамики и теплопередачи. Их описание выходит за рамки данного издания. Остановимся далее на закономерностях тепловых процессов, происходящих в исходной твердой фазе, следуя работе [37].

Для математического моделирования процессов в исходных КС реальное расположение элементов структуры композитов схематизируют более простыми геометрическими построениями. Обычно плавные очертания включений заменяют плоскими гранями параллелепипедов, прямоугольной формы, наиболее удобными при использовании декартовой системы координат.

Рассмотрим такие чисто геометрические преобразования на примере типичного смешанного двухкомпонентного топлива, представляющего смесь кристаллического окислителя (как правило, ПХА) и полимерного связующего (например, БК). Характерным масштабом неоднородности такой КС является размер зёрен окислителя $10\div 100$ мкм. Схематическое изображение процесса горения такого топлива показано на рис. 7.1.

Газовая фаза

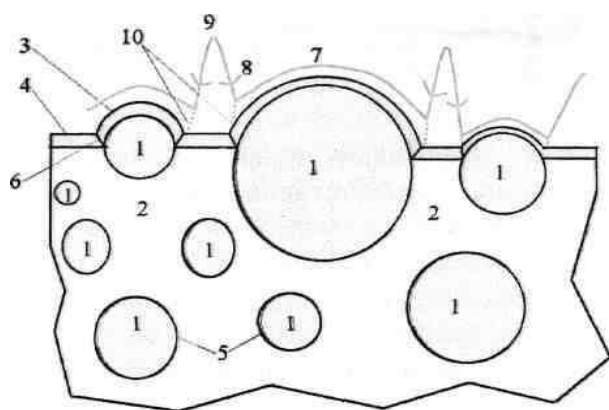


Рис. 7.1. Схема приповерхностного слоя гетерогенного топлива:

1 – зерна ПХА; 2 – БК; 3 – поверхностный слой ПХА; 4 – поверхностный слой БК; 5 – граница раздела твердых фаз ПХА и ПБК; 6 – граница раздела ПХА и БК в зоне горения; 7 – фронт пламени над поверхностью ПХА; 8 – передний фронт диффузионного пламени горения компонентов разложения БК в ПХА; 9 – диффузионное пламя горения; 10. – область диффузионного перемешивания продуктов пиролиза

Заштрихованный поверхностный слой – область зоны горения, в которой происходят физико-химические превращения деструкции твердых компонентов.

В экспериментах наблюдают либо движущуюся пленку расплавленного связующего, в которой воспламеняются и сгорают слои (частицы) окислителя, либо сублимацию материала. Для решения задачи о распределении температур в зоне горения и скоростей движения фронта горения при использовании декартовой системы координат наиболее простая схематизация структуры показана на рис. 7.2 для решения задачи в одномерной постановке и на рис. 7.3 для решения задачи в двухмерной постановке. Имеются примеры более сложных топологических моделей, в частности с криволинейными поверхностями зерен, а также использование цилиндрической системы координат.

Рис. 7.2. Схематизация структуры композиционного материала в виде двух прямоугольных параллелепипедов

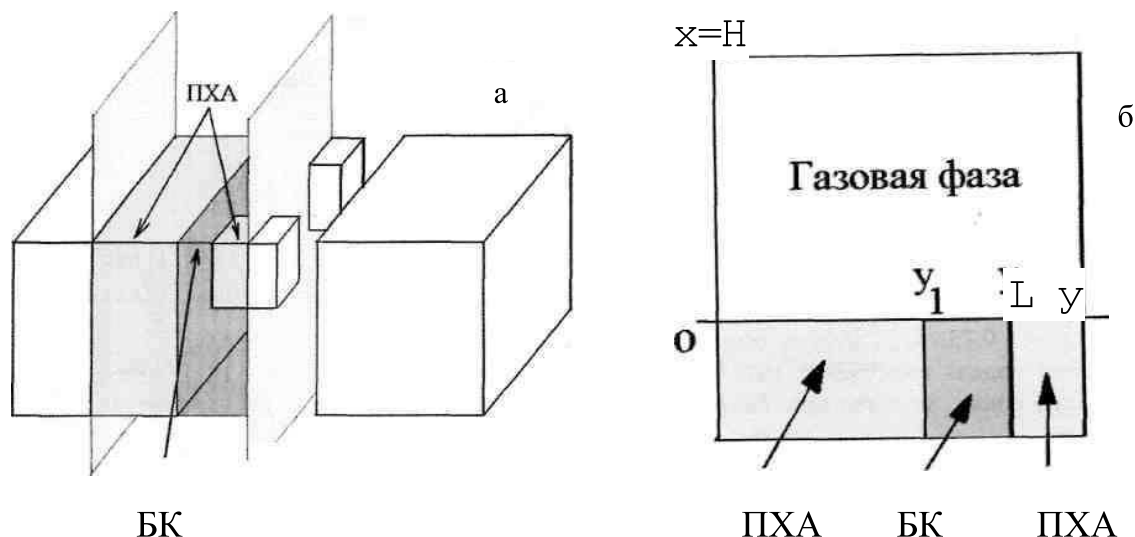


Рис. 7.3. Схематизация структуры композиционного материала в виде нескольких прямоугольных параллелепипедов для решения трехмерной задачи, а – пространственное изображение, б - в проекции на плоскость.

Расчетные модели включают в себя уравнения, описывающие тепловые, массообменные и кинетические процессы в газовой и конденсированной фазах. Особое значение имеют различного рода замыкающие соотношения, обеспечивающие связь перечисленных процессов в разных пространственных зонах расчетной области.

7.2. Основные соотношения

Расчетная область $(a-R_1-R_2-e-f-g)$ состоит из двух частей: первая часть $(a-R_1-f-g)$ соответствует окислителю, а вторая (R_1-R_2-e-f) - связующему (рис.7.2). Уравнения теплопроводности записываются для каждой из этих областей

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} + c_1 \dot{m}_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) - \frac{a_s}{\varphi L} (T_1 - T_2),$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} + c_2 \dot{m}_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) - \frac{a_s}{(1-\varphi)L} (T_2 - T_1),$$

где T_1, T_2 - температуры в первой и второй областях; c_1, c_2 - теплоемкости материалов; $\rho_1, \rho_2, \lambda_1, \lambda_2$ - плотности и теплопроводности материалов; a_s - коэффициент теплообмена между 1-м и 2-м материалом в твердой фазе; φ - объемная доля 1-го материала в композиционном материале., $\dot{m}_1, \dot{m}_2$ - массовые скорости выгорания окислителя и связующего.

Протекание химических и фазовых превращений условно отнесено к поверхностному слою на границе раздела фаз, Такое допущение тем более справедливо, чем выше скорость движения фронта горения:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} + c_1 \dot{m}_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} \right),$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} + c_2 \dot{m}_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} \right).$$

Данная модель может быть легко обобщена на случай расчета двухмерной теплопроводности в твердом материале:

7.3. Условия на границе раздела фаз

Важной частью обсуждаемых сопряженных моделей (газ–твердое тело) является формулировка условий на границе раздела фаз. Тип указанных граничных условий зависит от выбранной модели физико-химических процессов в приповерхностном слое. Если в уравнениях теплообмена для твердых компонентов топлива учитываются фазовые переходы (твердое тело–плавление–испарение, твердое тело–испарение (сублимация) и т.п.), то необходимо задать дополнительные условия на границах раздела фаз.

Учитывая значительные скорости кинетических процессов на границе раздела фаз, в расчетах процесса горения КС приемлемой является модель бесконечно тонкой зоны реакций и фазовых превращений ($\delta \rightarrow 0$) [37,51], тогда

$$x=0, r \in [a, R_1]: \lambda_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{s, KC} = q_{s,1} + \dot{m}_1 Q_{1,s}, (T_1)_{s, KC} = (T_1)_{s, газ}, \quad (7.1)$$

$$x=0, r \in [R_1, R_2]: \lambda_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{s, KC} = q_{s,2} + \dot{m}_2 Q_{2,s}, (T_2)_{s, KC} = (T_2)_{s, газ} \frac{1}{2}, \quad (7.2)$$

где $q_{s,1} = \frac{1}{R_1} \int_0^{R_1} q_s dr = \frac{1}{R_1} \int_0^{R_1} \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} dr,$

$$q_{s,1} = \frac{1}{R_2 - R_1} \int_{R_1}^{R_2} q_s dr = \frac{1}{R_2 - R_1} \int_0^{R_1} \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} dr,$$

где $Q_{1,s}, Q_{2,s}$ – эффективные теплоты фазовых и химических превращений в Дж/кг; массовые скорости отождествляются со скоростью пиролиза компонентов горючего. Они представляются в форме закона Аррениуса

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_{ox} = A_{ox} \exp\left(-\frac{E_{ox}}{RT_{s,1}}\right),$$

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_{bin} = A_{bin} \exp\left(-\frac{E_{bin}}{RT_{s,2}}\right).$$

Здесь A_{ox} , A_{bin} – предэкспоненциальные множители, E_{ox} , E_{bin} – энергия активации процесса пиролиза окислителя и связующего (таблица)

Таблица.
Аппроксимационные константы
модели пиролиза.

Компоненты-	A , кг/(м ² ·с)	E , кДж/моль
Окислитель	5.0×10^6	92.2
Связующее	2.5×10^4	62.9

Эти константы определяются методом линейного пиролиза.

Использованная форма зависимостям $\dot{m}(T_s)$ справедлива до температуры достижимого перегрева ($T_s < T_l$), выше которой следует учитывать поправку в виде функции $K(T)$ поскольку при T_e происходит полная газификация компонентов.

7.4. Модель теплообмена в КС с учетом теплового излучения газового объема

Простейшая квазиодномерная модель, учитывающая поглощение теплового излучения, имеет вид:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} + c_1 \dot{m}_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) - \frac{a_s}{\phi L} (T_1 - T_2) + q_{rad} k_1 \exp[-k_1 (H - x)],$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} + c_2 \dot{m}_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) - \frac{a_s}{(1 - \phi) L} (T_2 - T_1) + q_{rad} k_2 \exp[-k_2 (H - x)],$$

где k_1 , k_2 – интегральные объемные коэффициенты поглощения теплового излучения окислителем и связующим; q_{rad} – плотность потока излучения к поверхности горящего материала.

При записи данной модели сделаны следующие допущения: доля отраженного теплового излучения известна; излучение поглощается в твердом материале по закону Бугера; излучение полагается серым (не зависящим от длины волны); обобщение на случай спектральной зависимости вполне возможно, но ограничено недостаточным знанием спектральных

коэффициентов поглощения; рассеяние теплового излучения считается несущественным.

7.5. Результаты численного моделирования

Далее представлены некоторые результаты расчета тепловых процессов различных композиций ПХА/ПБК в рамках квазиодномерной модели с использованием приведенных формул. Рассчитана среднемассовая скорость горения и скорости горения компонентов, скорости движения газов в зоне горения, температуры в твердой и газовой фазах при различных давлениях и действии инерционных сил, с ускорением g , возникающих при вращении. Некоторые данные приведены далее на графиках 7.4.–7.7.

x см 0.03

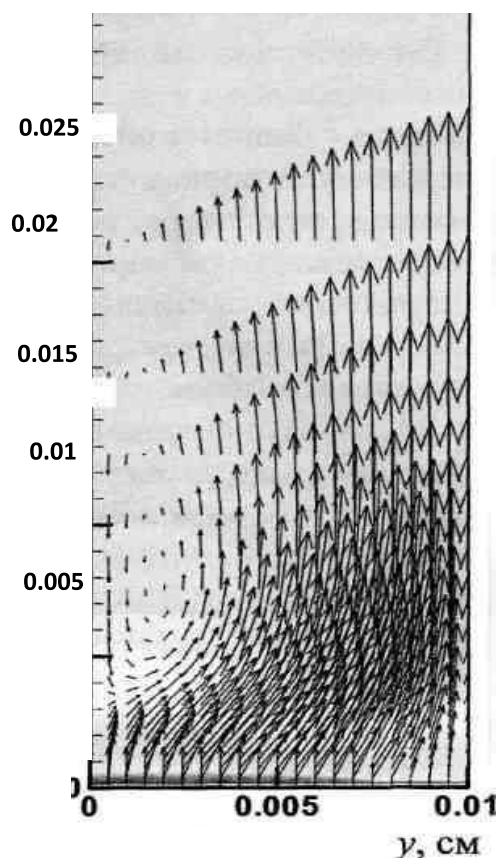


Рис.7.4. Распределение скорости движения газа над горячей поверхностью при $p = 10$ атм, ускорении $100 g$

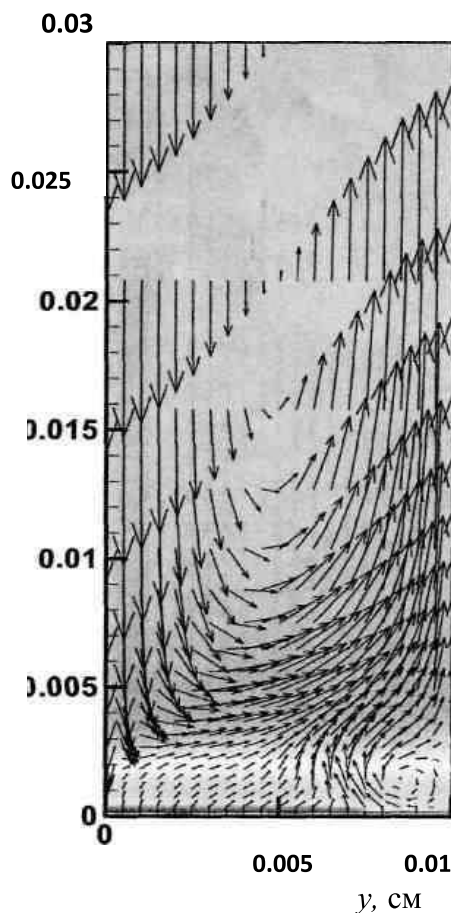


Рис.7.5. Распределение скорости движения газа над горячей поверхностью при $p = 10$ атм и ускорении $1000 g$

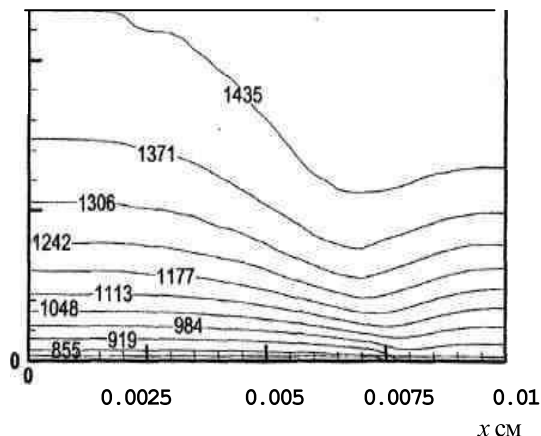


Рис.7.6. Распределение температуры газа над горящей поверхностью при $p = 10$ атм и ускорении $100 g$

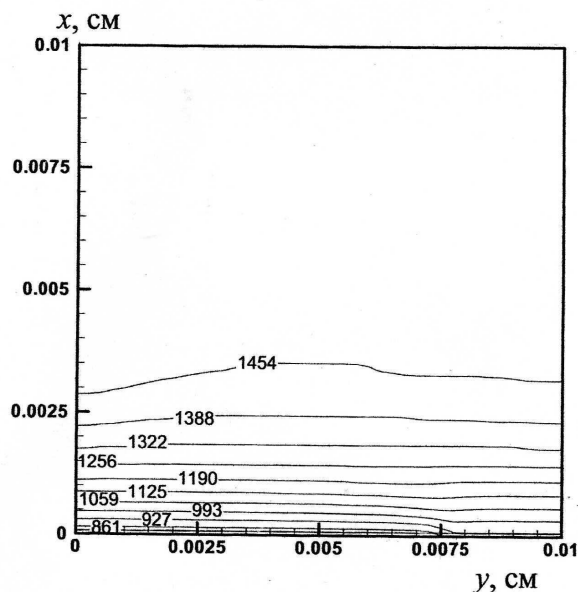


Рис.7.7. Распределение температуры газа над горящей поверхностью при $p = 10$ атм, ускорении $1000 g$

Важным подтверждением правильности выбранной математической модели является соответствие опытным данным зависимости средней скорости горения и твердого топлива от давления

$$u = 9,0592^{0,93} \text{ см/с}.$$

Рассмотренные модели горения гетерогенного неметаллизированного твердого топлива на основе ПХА и ПБК являются одномерными. Использование подробных моделей по-прежнему остается возможным лишь для упрощенных одномерных задач горения твердого топлива. В двухмерных и трехмерных моделях, описывающих микропламена с различными режимами горения (предварительно перемешанные реагенты, диффузионное горение, и т.п.), пока используются лишь модели глобальных химических реакций.

7.6. Обоснование допущения о бесконечно тонком реакционном слое

В основу уравнений (7.1) и (7.2) положено допущение о пренебрежимо малой толщине реакционного слоя. Такое допущение широко используется в расчетах процессов горения твердых топлив и теплозащиты [3,34,51]. Покажем, что такое допущение равнозначно использованию предэкспоненциальной функции $K(T)$ с “особенностью” при $T = T_l$ для определения скорости диссипативной сублимации и вскипания. Уравне-

ние теплового баланса для реакционного слоя толщиной δ , полученное в результате интегрирования (3.7) в пределах от $x=0$ до $x=\delta$ при теплопоглощении, имеет следующий вид:

$$q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=\delta} - \rho Q w_{cp} \delta - \rho L u_{ev} - u c \rho (T_s - T_{x=\delta}), \quad (7.3)$$

где $w_{cp} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta w(T(x)) dx$.

По теореме о среднем для непрерывной функции

$$\begin{aligned} w_{cp} &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\delta} \int_0^\delta w(T(x)) dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\delta} w(T(0 + \delta\eta)) \delta = \\ &= w(\lim_{\delta \rightarrow 0} (T(0 + \delta\eta))) = w(T(0)) = w(T_s), \end{aligned}$$

где $\eta \in (0;1)$.

Из (7.3) следует выражение средней скорости превращения:

$$w_{cp} = \frac{q + \lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=\delta} - L u_{ev} - u c \rho (T_s - T_{x=\delta})}{\rho Q \delta}. \quad (7.4)$$

Определим, к какому пределу стремится это отношение при неограниченном уменьшении толщины реакционного слоя с учетом, что согласно (3.10) $\lim_{\delta \rightarrow 0} T_{x=\delta} = T_s$:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} w_{cp} = \frac{q + \lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} - L u_{ev}}{\rho Q \delta} = w(T_s) = \infty. \quad (7.5)$$

К такому же результату приводит учет соотношения $\delta = u t_p = u / w_{cp}$: при $\delta \rightarrow 0$ $w_{cp} \rightarrow \infty$.

Отсюда следует, что допущение о пренебрежимо малой толщине реакционного слоя соответствует допущению о неограниченном увеличении скорости превращения при $T = T_s$. Такое значение средней скорости газификации не может быть получено на основании уравнения Аррениуса вида

$$w(T) = z \exp(-E/RT),$$

параметры которого определены для н/т или в/т области реакций, ни при каком значении температуры поверхности $T = T_s$, включая $T = \infty$.

Ситуацию изменяет учет предэкспоненциальной функции $K(T) = 1 + \delta(T/T_l - 1)$, что дает значение скорости $w = 1 + \delta(T/T_l - 1) z \exp(-E/RT)$. При $T_s = T_l$ скорость w неограниченно возрастает, процесс тепловыделения протекает “скачком” как фазовое превращение при фиксированной температуре. Раскроем неопределенность в (7.3) типа $w_{cp} \delta = \infty \times 0$ во

втором слагаемом. Используя замену переменной $dx = \frac{dx}{dt} dt = u dt$, получим

$$\int_0^{\delta} w dx = fu,$$

где $\int_0^t w dt = f$, и уравнение (7.3) приобретает следующую форму:

$$q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} - \rho Q_{\Sigma}^s u,$$

где $Q_{\Sigma}^s = fQ + L \frac{u_{ev}}{u}$, которая соответствует уравнениям (7.1) и (7.2).

При $u_{ev} = u$ слагаемые fQ и L складываются, что характеризует протекание химической реакции как фазовое превращение с тепловым эффектом Q_{Σ}^s . Очевидно, что $Q_{\Sigma}^s \neq Q_{\Sigma}$ и определение суммарного поверхностного теплового эффекта Q_{Σ}^s методом линейного пиролиза не представляется возможным, так как в нем не учитывается теплоемкость. Для расчета Q_{Σ}^s можно использовать обработку профилей температурного распределения в зоне горения, как было сделано выше. Согласно (7.6)

$$Q_{\Sigma}^s = \frac{\lambda_z \left(\frac{dT}{dx} \right)_{s, газ} - \lambda_{kc} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{s, kc}}{\rho u}. \quad (7.7)$$

Допущение о пренебрежимо малой толщине реакционного слоя равнозначно утверждению, что время Δt , отводимое для газификации КС пренебрежимо мало, так как $\Delta t = \lim_{\delta \rightarrow 0} (\delta / u) = 0$ и $w(T) \rightarrow \infty$. Это означает, безактивационное протекание процесса, $w(T) = z = 10^{10} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что соответствует аппроксимации δ -функции уравнениями вида (2.15) и (2.16).

При увеличении тепловых потоков темп нагрева быстро растет, так как $b = \frac{dT}{dx} = \varphi u = \frac{qu}{\lambda} = \frac{q^2}{a} / [c\rho(T_s - T_0) + \rho fQ]$, и согласно (2.5) и (2.6) с ростом b температуры T_i и T_f также растут, и на поверхности устанавливается температура $T_s = T_b$, значение которой следует учесть в предэкспоненциальной функции $K(T)$. Температура поверхности горения ЭМ при высоких темпах нагрева соответствует температуре достижимого перегрева при вспышке: $T_s = T_{\theta}$. используются лишь модели глобальных химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление новых методов термического и химического анализа, совершенствование вычислительной техники во многом способствовало развитию теории горения КС. Исследованы стадии термоллиза многих КС, установлена структура факела пламени при горении многих ЭМ [57], определены кинетические параметры отдельных стадий реакций, созданы модели процессов горения КС. В то же самое время остается много неразрешенных проблем [58], в частности, несоответствие результатов расчетов экспериментальным данным. Одной из причин такого несоответствия является значительный разброс значений кинетических характеристик термоллиза КС, определенных различными методами. Даже для такого ЭМ, как октоген, изучение которого продолжалось десятки лет, разброс опытных значений энергии активации термоллиза E лежит в пределах от 108 до 221 кДж/моль, а предэкспоненциального множителя z в пределах от $3 \cdot 10^8$ до $6 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$ [59]. Такое различие E и z дает разброс расчетных значений времени задержки вспышки от 1 до 1000 с [59], и соответственно, большой разброс значений, рассчитываемых по всем приведенным выше формулам, в которые входят характеристики E и z . Нет единого мнения о механизме реакций терморазложения многих КС и ЭМ – компонентов твердых топлив и теплозащитных покрытий.

Касаясь моделей процессов горения КС, приходится констатировать, что ни одна из них не дает правильных расчетных значений скорости горения КС или продвижения изотермы в теплозащитных материалах, соответствующих опытным данным [59]. Положительная роль моделей – возможность количественной оценки степени влияния различных факторов на процесс горения КС.

Обобщенное понятие предельной температуры, до которой может быть нагрета КС, введенное Андреевым К. К. [1], получило экспериментальное и теоретическое подтверждение во многих упомянутых здесь работах. Следует отметить, что впервые опытным путем предельная температура была установлена для связующих композиционных материалов [55], ее трактовка дана в [3, 56]. Позднее появились и другие экспериментальные данные по достижимым перегревам полимеров и других КС [3, 23–25, 28–33, 33, 56]. Однако достижения в этой области не всегда учитывались в расчетах процессов горения КС. Нетрудно на примерах показать, что моделирование процессов горения без учета границы фазового состояния КС может привести к нереальным результатам.

Установлено, что при увеличении темпа нагрева азиды натрия от 2,5 до 10 град/мин пик тепловыделения смещается от температуры 426 до 450 °С [60]. Если в расчетах не учитывать диссоциативного фазового превращения и вести расчеты только по кинетическим соотношениям химических реакций, то при темпе нагрева 10^3 К/с , характерного для горения КС, на

основании кинетических зависимостей (2.1) – (2.4) пик тепловыделения сместится до нереализуемо высокой температуры 8000 °С. Однако эксперимент показывает [60], что при горении азида натрия выделение азота вблизи пика тепловыделения начинается при 450 °С, а температура горения (в смеси с 10% CoCl_2) не превышает 590 °С. Очевидно, что включение температуры достижимого перегрева этого соединения (550 °С [3]) в кинетические расчеты позволяет получить более правдоподобные результаты при описании горения этого соединения.

Приведем другой пример с горением ПХА. При темпе нагрева 10^3 К/с, который наблюдается при горении ПХА, температура поверхности горения, рассчитанная без учета достижимого перегрева, превышает в 4 – 6 раз реальную температуру поверхности горения ПХА. Такой прогноз не соответствует опытным данным (рис.2.29). Только учет фазового превращения типа диссоциативной сублимации позволяет более достоверно моделировать наблюдаемую картину горения ПХА и описать движение тепловой волны в ПХА и инициирующих ВВ. Определение частоты нуклеации при механических воздействиях на образцы позволило объяснить случайный характер их воспламенения при испытаниях на ударную нагрузку с вероятностью, определяемую распределением Пуассона и нормальным законом распределения вероятностей [63].

Принципиально важным результатом для расчета параметров горения КС является установленное в опытах существенное различие механизмов убыли массы при горении КС в н/т и в/т областях. При темпах нагрева во фронте горения твердых ракетных топлив и других КС $10^4 - 10^6$ К/с температура поверхности горения определяется в основном диссоциативным вскипанием или возгонкой КС. При этом на поверхности горения происходит в диффузионном (по теплу) режиме. В таком режиме горения кинетические характеристики собственно химических реакций оказывают слабое влияние на скорости горения и температура поверхности стабилизируется на уровне температуры достижимого перегрева. Скорость горения КС в этом случае пропорциональна величине теплового потока, подводимого к поверхности горения. В в/т режиме основными расчетными параметрами горения являются: суммарный тепловой эффект газификации КС на поверхности горения Q_Σ^s , температура T_l и теплофизические характеристики. Слабая зависимость параметров высокоскоростного горения КС от кинетических характеристик термолиза свидетельствует о том, что неточности их определения при н/т не оказывают существенного влияния на результаты моделирования, а решающее значение имеет прецизионное определение тепловых эффектов превращений. Для определения теплового эффекта Q_Σ^s разработаны надежные методы сканирующей калориметрии [59, 61, 62]. Высокие скорости удаления газообразных продуктов термолиза при горении КС и вдува их в пограничный слой факела горения при тем-

пературе достижимого перегрева, сопоставимой в ряде случаев со скоростью звука, ставит вопрос о правомерности допущения о термодинамическом равновесии газообразных компонентов в К-фазе и газовой фазе.

Классификация ЭМ по чувствительности к внешним воздействиям не представляется вполне обоснованной без учета фазовых превращений и связи скорости распространения фронта горения со скоростью распространения тепла.

Включение температуры начала термолiza КС T_i в модель процесса горения КС позволило установить условие устойчивости горения КС в результате снижения температуры горения в газовой фазе или при падении давления, а также условие устойчивости процесса СВС.

Перспективным направлением в теории горения КС является использование гиперболического уравнения теплопроводности для расчета скорости движения и других параметров фронта горения инициирующих ЭМ, а также выделение их в особую группу, отдельную от вторичных ВВ по теплофизическим и физико-химическим характеристикам.

Ограниченный объем настоящего издания не позволил дать описания процессов горения в газовой фазе за поверхностью горения КС. Ограничимся лишь ссылками на последние работы в этой области [57,58].

Авторы выражают благодарность д-ру техн. наук А. А. Коптелову, д-ру хим. наук Б. Л. Корсунскому и д-ру хим. наук А. В. Вишнякову, взявшим на себя труд ознакомления с рукописью и давшим ценные замечания, которые были учтены при ее редактировании

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Андреев К. К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1966. – 315 с.
2. *Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А. [и др.]* Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. – М.: Атомиздат, 1980. – 208 с.
3. *Шлёнский О. Ф., Афанасьев Н. В., Шашков А. Г.* Терморазрушение материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 289 с.
4. *Хищенко К. В., Ломоносов И. В., Фортков В. Е., Шлёнский О. Ф.* Широкодиапазонное уравнение состояния полимеров // Докл. РАН. – 1996. – Т. 349, №3. – С. 35–42.
5. *Савада Х. П.* Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
6. *Коршак В. В.* Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 408 с.
7. *Лазарев В. В.* Структурная устойчивость неорганических материалов. – М.: Наука, 1993. – 175 с.
8. *Фейнман Р.* Статистическая механика. – М.: Мир, 1979. – 407 с.
9. *Аскадский А. А.* Компьютерное материаловедение полимеров. – М.: Научный Мир, 1999. – 542 с.
10. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1963. – 320 с.
11. *Каган И. М.* Введение в теорию межмолекулярного взаимодействия. – М.: Наука, 1982. – 362 с.
12. *Шлёнский О. Ф., Кренцель Е. Е.* Влияние строения и молекулярной подвижности на термическую стабильность полимеров // Пластические массы. – 1999. – №3. – С. 12–18.
13. *Алуев Б. П.* Кинетика развития взрывного разложения азида серебра // Хим. физика. – 1997. – Т. 16, №8. – С. 119–124.
14. *Шлёнский О. Ф., Иевлева Н. М.* Определение давления паров перегретых жидкостей // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, №4. – С. 700–762.
15. *Романов Г. С., Ходько Ю. В., Анисимов С. Н., Имис Я. А.* Действие излучения большой мощности на материалы. – М.: Наука, 1970. – 276 с.
16. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 387 с.
17. *Шлёнский О. Ф.* Влияние слабых механических воздействий на частоту зародышеобразования // Хим. физика. – 1998. – Т. 17, № 7. – С. 95–99.
18. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. – М.: Мир, 1993. – 350 с.
19. *Раевский А. В., Манелис Г. Б.* // Особенности развития реакционных центров при распаде перхлората аммония // 5 Всесоюзное совещание по кинетике химических реакций в твердом теле: тез. докладов. – Черноголовка, 1973. – С. 9–13.

20. Hobbs M., Erikson K., Chu T. Modeling decomposition of confined rigid polyurethane foam // *Polymer Degradation and Stability*, 2000. – V 69. – P 47–66.
21. Зенин А. А., Пулков В. Д. Характеристики волны горения октогена при различных давлениях // *Физика горения и взрыва* – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 57.
22. Шлёнский О. Ф. О правомерности допущений в теории горения конденсированных систем // *Журн. физ. химии*. – 2003. Т. 77, №8. – С. 1219 – 1425.
23. Никитин Е. Д., Бессонова Н. В. Парообразование в перегретых полимерных и олигомерных жидкостях // *Инженерно-физ. журн.* – 1992. – Т. 62, №2. – С. 271–278.
24. Скрипов В. П., Бегинев В. П. Изучение полимеризующихся систем методом теплового зонда // *Высокомолекул. соединения*. – 1992. – Т. (А)34, №1. – С. 140–145.
25. Никитин Е. Д., Павлов П. А. Температура достижимого перегрева товарных нефтепродуктов // *Теплофизика высоких температур* – 2000. – Т.18, №5. – С. 76–83.
26. Arisand H, Brill T. B. Flash Pirolisis of HTPB // *Combustian and Flame*. – 1996. – V. 106. – P. 131–154.
27. Beekstead M. W., Derr R. L., Price C. F. A Model of Composite Solid-Propellosit Combustion Based on Multiple Flames // *AIAA Journal*. – 1970. – V.8, №.12. – P. 2200–2207.
28. Шлёнский О. Ф., Аристов В. М. Температуры достижимых перегревов энергоемких веществ в условиях терморазложения // *Хим. физика*. – 1995. – Т. 14, №1. – С. 33–34.
29. Шлёнский О. Ф. Предспинодальный взрыв энергоемких конденсированных веществ // *Хим. физика*. – 1995. – Т. 14, №4. – С. 142–151.
30. Шлёнский О. Ф. Применение контактных методов термического анализа для исследования кинетики испарения и терморазложения конденсированных систем // *Журн. физ. химии*. – 2001. – Т. 75, №4. – С. 636–643.
31. Шлёнский О. Ф. Интенсификация процесса терморазрушения нелетучих конденсированных систем вблизи границы фазового состояния // *Док. РАН*. – 2006. – Т. 410. – С. 183–187.
32. Шлёнский О. Ф. Достижимый перегрев бутадиенового каучука // *Журн. физ. химии*. – 2001. – Т. 81, №7. – С. 1192–1196.
33. Штейнберг А. С. Быстрые реакции в энергоемких системах. – М.: Физматлит, 2006. – 207 с.
34. Шлёнский О. Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
35. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической ки-

- нетике. – М.: Наука, 1967. – 490 с.
36. *Сполдинг Д. Б.* Горение и массообмен. – М. Машиностроение, 1985. – 236 с.
37. *Суржиков С. Т.* Кинетика и газодинамика горения смесового твердого топлива // в сб. Законы горения. Под ред. Ю. В. Полежаева. – М.: УНПЦ "Энергомаш", 2006. – 351 с.
38. *Манелис Г. А., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука; 1996. – 223 с.
39. *Орлов Б. В., Мазинг Г. Ю.* Термодинамические и баллистические основы проектирования ракетных двигателей на твердом топливе. – М.: Машиностроение, 1979. – 324 с.
40. *Шлёнский О. Ф., Ляпин А. С.* Изменение параметров терморазрушения полимеров вблизи границы термодинамической устойчивости // Докл. РАН. – 2002. – Т. 383, №2. – С. 184–188.
41. *Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П.* Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд-во "Бином", 1999. – 174 с.
42. *Шлёнский О.Ф.* Адиабатический период индукции воспламенения конденсированных систем // Хим. физика. – 1995. – Т.14, № 6. – С. 54–59.
43. *Вилунов В. Н.* Воспламенение КС накалиной поверхностью // Докл. АН СССР – 1963. – Т.152, №1. – С.131.
44. *Бубнов В. А., Шашков А. Г., Яровский С. Ю.* Волновые явления теплопроводности. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 296 с.
45. *Ениколопян Н. С., Гаспарян Э. Э. Александров А. И., Шелобоков В. И.* Непосредственный переход химической энергии в механическую без термализации // Докл. АН СССР – 1991. – Т.319, № 6. – С. 1384.
46. Краткая химическая энциклопедия. Т.3. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – С. 514.
47. *Зельдович Я. Б.* Химическая физика и гидродинамика. – М.: Наука, 1967. – 346 с.
48. *Шлёнский О. Ф.* О взаимодействии тепловой волны и фронта терморазложения при горении // Докл. РАН. – 2003. – Т.392, № 4. – С. 468.
49. *Гусаченко Л. И., Зарко В. Е.* Перегрев в поверхностном слое при горении плавящихся энергетических веществ // 21 Международный пиротехнический семинар. – М. : Изд-во ИХФ РАН, 1995. С. 298.
50. *Шлёнский О. Ф., Мурашов Г. А.* Математическое моделирование фронтовых процессов терморазложения вещества с учетом скорости распространения тепла // Докл. АН СССР – 1983. – Т.269, № 6. – С. 1406.
51. *Бекстед М. В.* Современный прогресс в моделировании горения твердого топлива // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т.12, №6. – С. 4 – 16.

52. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. – М. : Оборонгиз, 1960. – 380 с.
53. Шлёнский О. Ф., Соколов-Бородкин Е. С. О влиянии механических воздействий на достижимый перегрев и условия вскипания метастабильных жидкостей // Теплофизика высоких температур. – 1999. – Т. 17, № 1. – С. 106-112.
54. Шлёнский О. Ф., Соколов-Бородкин Е. С., Чечко В. Н. О возможности возбуждения взрыва конденсированных систем в результате механоактивации процессов зародышеобразования при ударе // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т.37, №1. – С. 120-126.
55. Шлёнский О. Ф., Афиногенов М. П. Теплофизические свойства стеклопластиков в диапазоне температур 20 – 600 °С // Пластические массы. – 1962. – Т.53, №11. – С. 17-23.
56. Shlensky O. F., Shashkov A. G., Aksenov L. N. Thermal Decomposition of Materials. – Amsterdam: ELSEVIER, 1991. – 298 p.
57. Коробейничев О. П., Паперный А. А., Волков Е. Н. Структура пламени и химия горения энергетических материалов // Хим. физика. – 2008. – Т.27, №4. – С. 34–59.
58. Смирнов П. П. Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, №11. – С. 1210–1232.
59. Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Шишов Н. И., Садовничий Д. И. Особенности применения сканирующей калориметрии к исследованию кинетики термоллиза энергетических материалов // Теплофизика высоких температур. – 2002. – Т.46, №2. – С. 290–304.
60. Алешин В. В., Широкова Г. Н., Раевский П. Я. Термическое взаимодействие азиды натрия с хлоридом кобальта // Хим. физика. – 2003. – Т.22, №4. – С.41 – 48.
61. Зеленев Ю. В., Коптелов А. А., Шлёнский О. Ф. Определение тепловых эффектов термического разложения полимеров // Пластические массы. 2000. – №10. – С.24–27.
62. Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Шлёнский О. Ф. Тепловые эффекты термического разложения полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2000. – Т.47, №9. – С. 1628–1534.
63. Шлёнский О. Ф. Кинетика механоактивации процесса терморазложения энергоёмких соединений // Журн. физ. химии. – 2004. Т. 78, №11. – С. 2106 – 2110.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....	7
1.1. Термодинамические характеристики.....	7
1.2. Кинетические характеристики	18
1.3. Режимы пузырькового кипения и взрывного вскипания жидкостей.....	21
1.4 Характеристики зародышеобразования.....	22
1.5. Понятие достижимого перегрева.....	25
1.6. Кипение с разложением и диссоциативная сублимация.....	26
1.7. Достижимый перегрев энергоемких (энергонасыщенных) соединений.....	29
2. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	33
2.1. Регистрация тепловой волны горения.....	33
2.2. Специальные методы термического анализа.....	37
2.3. Микрокинетика термодеструкции полимеров.....	52
2.4. Метод линейного пиролиза.....	59
2.5. Влияние темпа нагрева на диапазон температур термолиза КС.....	61
2.6. Условие локализации фазовых превращений на поверхности горения.....	63
2.7. Два режима испарения и термолиза.....	66
2.8. Аналитическое описание опытных данных.....	69
3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ.....	72
3.1 Терморазложение летучих энергоемких систем.....	72

3.2 Уравнения тепло- и массопереноса.....	78
3.3. Профиль Михельсона.....	79
3.4. Режим медленного горения	80
3.5 Графическое решение системы уравнений.....	82
3.6. Движение тепловой волны в летучих системах.....	85
3.7 Режим вспышки.....	87
3.8 Распространение фронта горения от очага воспламенения. Вспышка с хлопком.....	90
4. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ.....	93
4.1. Основные понятия.....	93
4.2. Скорость тепловой волны.....	94
4.3. Условие устойчивости.....	97
5. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ.....	99
5.1. Основные сведения.....	99
5.2. Воспламенение накалиной поверхностью.....	99
5.3. Неустойчивость горения при понижении давления.....	102
5.4. Чувствительность энергоемких материалов к механическим воздействиям.....	102
5.5. Кинетика нуклеационных процессов.....	106
6. ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ.....	110
6.1. Математическая модель.....	110
6.2 Сопоставление с экспериментальными данными.....	112
7. ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ.....	116
7.1. Схематизация структуры.....	116
7.2. Основные соотношения.....	118
7.3. Условия на границе раздела фаз.....	119

7.4. Модель теплообмена с учетом теплового излучения газового объема.....	120
7.5. Результаты численного моделирования.....	121
7.6. Обоснование допущения о бесконечно тонком реакционном слое.....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	128

ПРЕДИСЛОВИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

- 1.1. Термодинамические характеристики
- 1.2. Кинетические характеристики
- 1.3. Режимы пузырькового кипения и взрывного вскипания жидкостей
- 1.4. Характеристики зародышеобразования
- 1.5. Понятие достижимого перегрева
- 1.6. Кипение с разложением и диссоциативная сублимация
- 1.7. Достижимый перегрев энергоемких (энергонасыщенных) соединений

2. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- 2.1. Регистрация тепловой волны горения
- 2.2. Специальные методы термического анализа
- 2.3. Микрокинетика термодеструкции полимеров
- 2.4. Метод линейного пиролиза
- 2.5. Влияние темпа нагрева на диапазон температур термоллиза КС
- 2.6. Условие локализации фазовых превращений на поверхности горения
- 2.7. Два режима испарения и термоллиза
- 2.8. Аналитическое описание опытных данных

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ

- 3.1. Терморазложение летучих энергоемких систем
- 3.2. Уравнения тепло - и массопереноса
- 3.3. Профиль Михельсона
- 3.4. Режим медленного горения
- 3.5. Графическое решение системы уравнений
- 3.6. Движение тепловой волны в летучих системах
- 3.7. Режим вспышки
- 3.8. Распространение фронта горения от очага воспламенения.

Вспышка с хлопком

4. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ

- 4.1. Основные понятия
- 4.2. Химические классы процессов
- 4.3. Скорость тепловой волны
- 4.4. Условие устойчивости

5. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ

- 5.1. Основные положения

5.2.	Воспламенение накалиной поверхно­стью	
5.3.	Неустойчивость горения при понижении давления	
5.4.	Чувствительность энергоемких КС к механическим воздействиям	
5.5.	Кинетика нуклеационных процессов	
6.	ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ	
6.1.	Математическая модель	
6.2	Сопоставление с экспериментальными данными	
7.	ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ	
7.1.	Схематизация структуры	
7.2.	Основные соотношения	
7.3.	Условия на границе раздела фаз	
7.4.	Модель теплообмена с учетом теплового излучения газового объема	
7.5	Результаты численного моделирования	
7.6.	Обоснование допущения о бесконечно тонком реакционном слое	
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	
	СОДЕРЖАНИЕ	

Научное издание

**ШЛЁНСКИЙ Орест Федорович
ЛЯСНИКОВА Наталия Николаевна
СОКОЛОВ-БОРОДКИН Евгений Сергеевич**

**ПАРАМЕТРЫ И РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 29.06.09 г. Формат 60х84 1/16.
Усл. печ. л 7,85. Уч. -изд. л. 9,35. Тираж 500 экз. Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., д. 9

Отзывы, замечания, пожелания и вопросы по методике и технике
эксперимента направлять авторам.

Адрес: 125074, Москва, Миусская пл., 9
Телефон: 8(499)978-97-63
Email: lyasn@muctr.ru