

О ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ К ПРОЦЕССАМ СТАРЕНИЯ ПОРОХОВЫХ ЗАРЯДОВ

Выстрел из огнестрельного оружия – весьма сложный и быстро протекающий процесс превращения химической энергии пороха сначала в тепловую энергию пороховых газов, а потом в кинетическую энергию движения снаряда и подвижных частей оружия. Для наиболее распространенного и массового вида вооружения – ствольных систем – порох является основным источником энергии. Поэтому для доставки боеприпасов до цели широко используются метательные взрывчатые вещества - пироксилиновые пороха [1].

В процессе длительного хранения пироксилиновые пороха, применяемые в боеприпасах к артиллерийскому оружию, способны самопроизвольно разлагаться и претерпевать различные физико-химические превращения. Эти изменения имеют место, как в результате чисто физических процессов (массоперенос, испарение, поглощение влаги), так и физико-химических процессов (рекристаллизация, эксудация), что негативно отражается на баллистических свойствах порохов, которые, в конечном итоге, могут измениться настолько, что практическое применение боеприпасов становится опасным и невозможным.

Анализ работ по моделям разложения порохов показывает, что в настоящее время не существует методов прогнозирования свойств пироксилиновых порохов на сроках эксплуатации более 5 лет и отсутствует модель эксплуатации боеприпасов на сроках эксплуатации более 10 лет.

До настоящего времени в доступных нам как отечественных, так и зарубежных публикациях [1–7] не обнаружено данных о методах анализа свойств порохов, позволяющих прогнозировать их изменения во времени.

Поэтому в настоящее время, исходя из объективно существующих больших сроков хранения пороховых зарядов, представляется важной задачей прогнозирования изменения их физико-химических свойств в течение длительного времени, величина которого составляет 30 лет. Во-первых, ввиду специфики их назначения, и, во-вторых, существенное влияние этих изменений на баллистические характеристики выстрелов. Эта проблема не нова и существует практически с момента широкого применения пироксилиновых порохов. Ее решению посвящены работы К.К. Андреева [2], Д. Янга [3], а также работы АН СССР, ГосНИИХП. В этих работах представлена общая теория разложения твердых веществ, приводятся данные о разложении порохов и их компонентов (нитроклетчатки) при различных условиях, однако не рассматриваются периоды времени, сравнимые со временем хранения этих боеприпасов.

Даже в последних работах М.Ф. Буллера и Г.В. Межевича [5–7], несмотря на глубину рассматриваемых методов испытания утилизируемых порохов, не приводится модель изменения физико-химических свойств порохов, что затрудняет прогноз таких изменений для дальнейшего их применения.

Кривая разложения (α по t) общего вида приведена на рис. 1, однако в отдельных случаях, кривые разложения могут иметь несколько другую форму, но на всех них наблюдается максимум скорости. Для кривых разложения общего вида (рис. 1) характерно начальное быстрое выделение газа (A), ограничивающееся 0,1–5 % разложением.

Форма кривой в этой области обычно соответствует первому порядку, а энергия активации равна 3–5 ккал·мол⁻¹, но известны заслуживающие внимания исключения, когда энергия активации достигает таких больших значений, как 40 ккал·моль⁻¹. В первом из этих случаев предполагается физическая десорбция, а во втором – истинное поверхностное разложение [3].

За начальным периодом следует так называемый индукционный период (отрезок В), характеризующийся медленным выделением газа, иногда даже едва измеримым. В тех случаях, когда оказывается невозможным определить температурный коэффициент выделения газа на этой стадии, иногда удается определить длительность индукционного периода и из его температурной зависимости найти энергию активации. Необходимым условием этого является успешный анализ следующего участка С. Значения энергии активации, полученные таким образом, редко являются полноценными, так как они зависят от деталей интерпретации участков А и С. Кроме того, точки на аррениусовских графиках, получаемых из длительности индукционного периода, часто сильно рассеиваются. Особенно следует избегать произвольных определений индукционного периода, подобного такому, как: „время, необходимое для выделения газа в количестве, соответствующем 10⁻⁴ мм на 1 мг образца”.

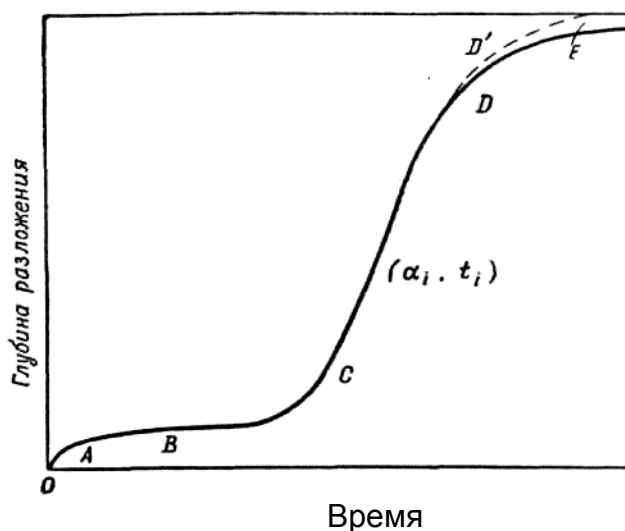


Рисунок 1 – Обобщенная кривая изометрического разложения

При наличии истинного индукционного периода за ним всегда следует период ускорения (отрезок С). Обычно он заканчивается при значениях α_i , равных 0,1–0,5, хотя наблюдаются и более высокие значения α_i . Период ускорения изучается наиболее усиленно, поскольку при однозначном анализе из этой части кривой получают наибольшую информацию. Стало обычным пытаться описать период ускорения с помощью выражений такого вида, как $\alpha = f(\exp kt)$ или $\alpha = f(kt^n)$. В исключительных случаях получают почти полное соответствие этих простых выражений с экспериментальными данными. Однако обычно необходимо принимать компромиссное решение, вводя дополнительный соответственно подбираемый параметр t_0 , входящий в выражение $\alpha = f[(t - t_0)^n]$. Все же переход от участка В к С иногда так нечеток, что результаты анализа становятся весьма неопределенными. Решение вопроса о том, являются ли процессы В и С строго последовательными или же конкурирующими, часто оказывается произвольным.

Переходный участок между отрезками С и D определяет величину максимальной скорости, на нем находится точка перегиба (α_i , t_i). Если кривую нельзя описать с помощью простого выражения, содержащего величины, имеющие смысл констант скоростей, в некоторых случаях определяют энергию активации по максимальной скорости или же по времени достижения максимальной скорости t_i . Это допустимо при условии, что имеет место лишь один процесс, требующий активации. Последнее может быть доказано путем последовательного совмещения ряда кривых, выражающих зависимость α от t при различных температурах, с одной из них, произвольно выбранной за стандартную. С этой целью значения t для каждой кривой умножают на отношение $t_i(\text{станд})/t_i$ (аффинное преобразование). Менее строгое доказательство состоит в проверке того, что α_i не зависит от температуры. Во всяком случае, максимальная скорость не имеет большого теоретического значения, если только она не соответствует особым значениям α_i .

Период спада D представляет большие трудности для анализа и имеет меньшую ценность с точки зрения интерпретации результатов, поскольку он в заметной степени зависит от особенностей распределения частиц по размерам на этой стадии разложения. Однако если влияние величины частиц удастся исключить, то участок D можно обычно описать с помощью степенного выражения, дающего объем сокращающейся оболочки сферической или другой формы, или же с помощью уравнения первого порядка.

Добавочные трудности вносит отсутствие воспроизводимости в периоде спада, обычно наблюдаемое при глубоком разложении. Так, для значений α , больших 0,98, экспериментальная кривая часто идет ниже кривой D', вычисленной в предположении, что аналитическое выражение, применимое в основной области D, справедливо вплоть до значений $\alpha = 1$. Это отклонение, помеченное на рис.1 буквой E, называют „удержанием”. Большинство исследователей рассматривают это, в общем, плохо воспроизводимое явление, главным образом как помеху, считая, что оно возникает как результат влияния величины частиц, снижения реакционной способности из-за отравления и спекания или же из-за адсорбции газов на твердом продукте и других факторов. Тем не менее, это явление реально существует; в одном из исключительных случаев удержание составляет 70 % от теоретической величины разложения. Вместе с начальным процессом (отрезок A) удержание представляет одну из наименее исследованных характеристик кривых разложения.

Визуальное освидетельствование пороховых зарядов (цвет элементов, хрупкость, наличие повреждений поверхности) из-за отсутствия критериев оценки, не дает возможность определить степень его разрушения.

Следует подчеркнуть, что в ряде фундаментальных работ по внутренней баллистике [8–9] отмечается, что плотность пороха является основной его характеристикой, а, следовательно, по изменению ее значения можно судить и об изменении других физико-химических свойств таких, как теплота горения, скорость горения, которые определяют баллистические свойства выстрела.

На основе обзора и анализа работ [5–9] по определению состояния порохов имеются доступные методы, позволяющие ответить на принципиальный вопрос об изменении свойств порохового заряда. К ним относятся изменение плотности пороха – основного показателя, а, следовательно, и массы заряда; изменение цвета пороховых элементов, состояние их поверхности, хрупкость; скорость горения на открытом воздухе.

Так плотность трубчатого пороха определяли объёмно-весовым методом, причем объём элементов определяли на основе инструментального измерения геометрических размеров каждого порохового элемента с абсолютной погрешностью $\Delta L = 0,1$ мм.

В настоящее время имеется большое количество зарядов, срок хранения которых существенно превышает гарантийный. В этой связи ведутся работы экспериментального и теоретического характера [10–12], направленные на прогнозирование физико-химических свойств пороховых зарядов и их влияния на баллистические характеристики на различных этапах эксплуатации боеприпасов.

Имеющиеся данные относятся к специальным испытаниям при $t = 135^{\circ}$ – 165° и 200° °С, что не соответствует условиям хранения, и свидетельствуют о том, что для боеприпасов длительного хранения характер зависимости имеет обратный вид, по сравнению с кондиционными порохами:

$$V_0 = f(P_{\max}). \quad (1)$$

Именно для кондиционных порохов – увеличение P_{\max} приводит к увеличению V_0 , а для порохов длительного хранения с увеличением времени хранения возрастает P_{\max} , причем, V_0 падает.

Поэтому возникает задача определения применимости положений теории термического разложения твердых веществ [2], к процессам разложения и изменения физико-химических свойств пороховых зарядов.

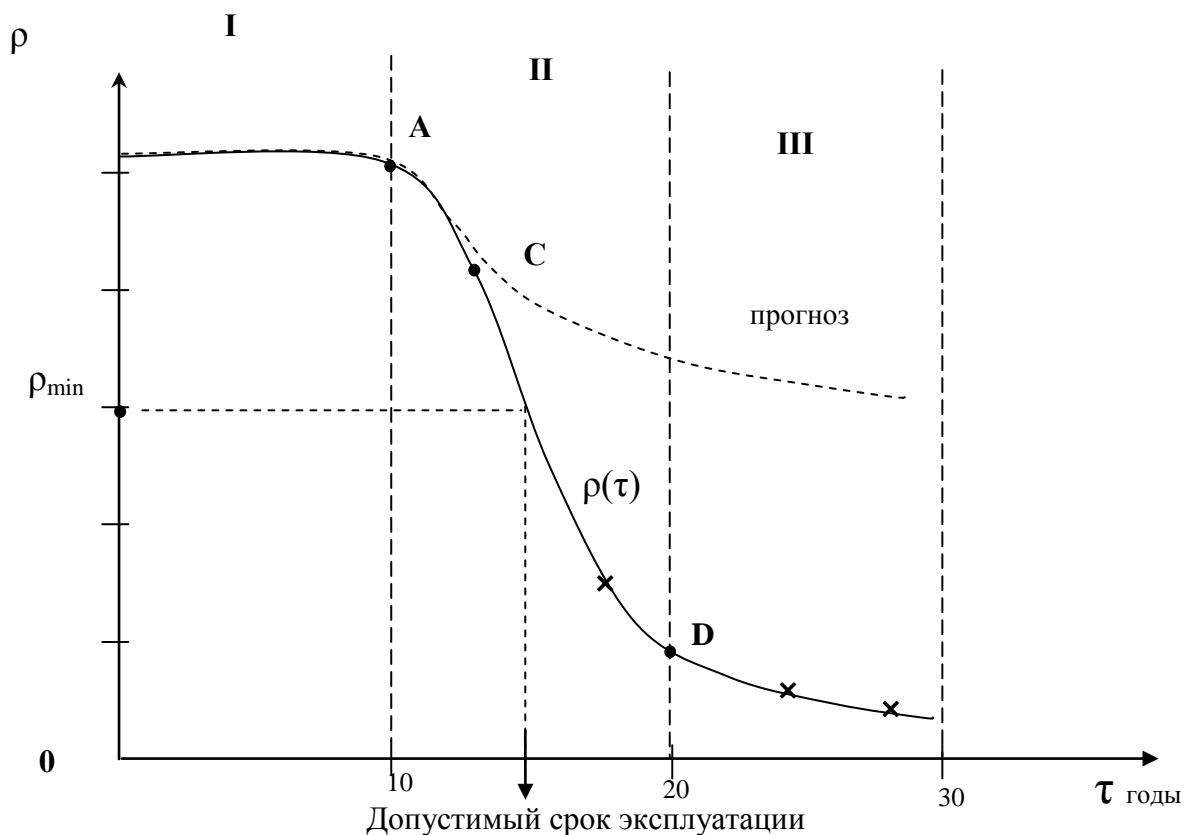


Рисунок 2 – Результаты исследований разложения порохов

× – экспериментальные значения плотности трубчатого пороха, определенные объемно-весовым методом

В итоге проведенного исследования изменения плотности пороха, можно выделить три периода (рис. 2):

I – низкая скорость изменения плотности пороха за счет добавок;

II – изменение физико-химических свойств пороха, зависящее от температуры окружающей среды и представляющий собой период максимальной интенсивности изменения плотности;

III – деградация порохов, скорость изменения плотности пороха резко снижается и плотность асимптотически приближается к минимальному значению.

Продифференцировав функцию $\rho(\tau)$ по времени, можно получить график интенсивности изменения плотности пороха во времени. Кривая изменения плотности пороха во времени при распаде нитроклетчатки качественно представлена на рис. 3:

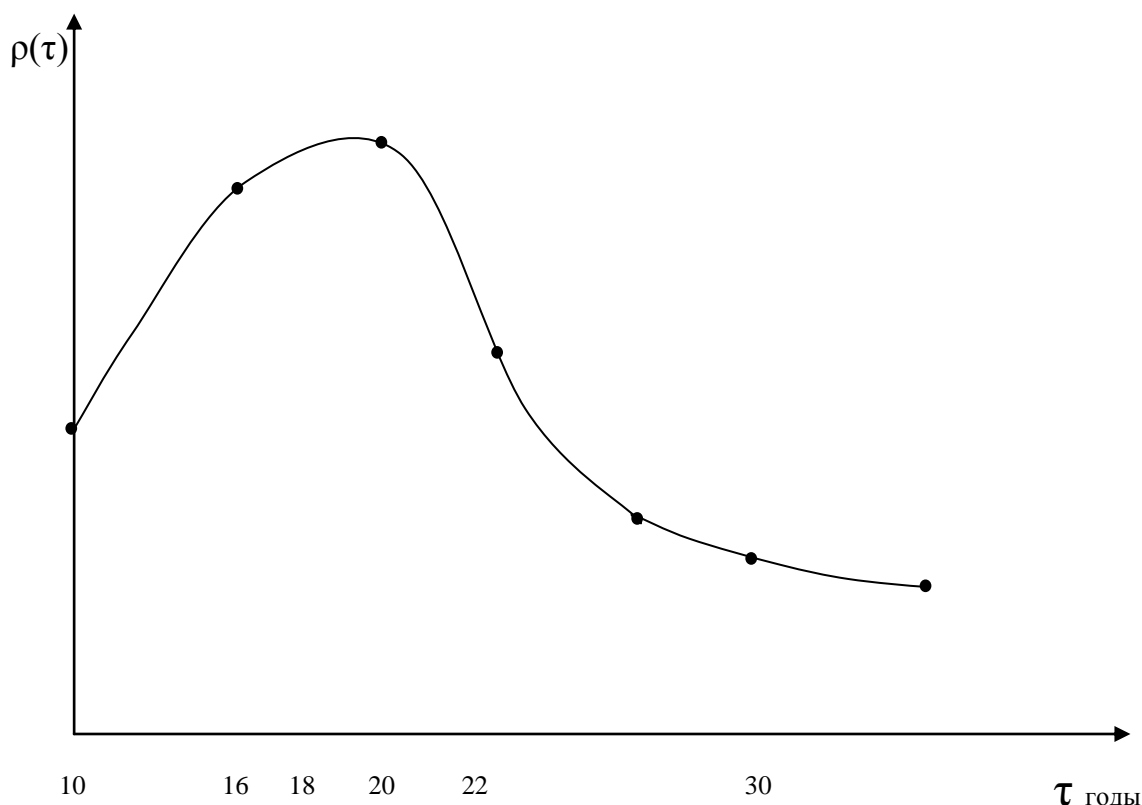


Рисунок 3 – Кривая изменения плотности пороха во времени

Таким образом, сопоставив данные о термическом разложении твердых веществ (рис. 1) и результаты исследований разложения порохов (рис. 2) можно заключить, что оба эти процесса характеризуются сходными периодами: низкой (иногда нулевой) скорости разложения в начальном периоде, интенсивного разложения и периода спада.

Практический интерес представляет определение моментов перехода от одного периода к другому – это соответствующие точки А, С и D.

В целом, можно заключить, что, по крайней мере, качественно модель термического разложения твердых веществ применима к процессам старения порохов. Даль-

нейшие исследования должны быть направлены на получение количественных характеристик процесса и кинетических констант.

Литература

1. Шагов Ю.В. Взрывчатые вещества и пороха. Воениздат. – М., 1976.
2. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М., Наука. 1966.
3. Янг Д.Я. Кинетика разложения твердых веществ. – М., Мир. 1969.
4. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. – М.: Машиностроение, 1972.
5. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Утилизированные пороха. Определение массовой доли дифениламина. // Хім. пром. України. 2004. – № 6(65).
6. Межевич Г.В., Буллер М.Ф. Определение стабилизаторов химической стойкости в утилизированных порохах и топливах. // Хім. пром. України. 2002. – № 6(53).
7. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Методы испытания утилизируемых порохов. Шостка. Изд. "ДИА" – 2005.
8. Серебряков М. Е. Внутренняя баллистика.– М., Оборонгиз. 1949.
9. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. – М., Оборонгиз. 1962.
10. Анипко О.Б., Бирюков И.Ю. Методы термодинамики, тепло- и массопереноса для решения обратной задачи внутренней баллистики // Інтегровані технології та енергозбереження. Харьков. НТУ „ХПИ”. 2005. №2.
11. Анипко О.Б., Бірюков І.Ю. Модель массопереноса при хранении пороховых зарядов с учетом изменения температуры окружающей среды // Математичні і інструментальні методи в технічних системах. Збірник наукових праць. Харьков. ХУПС. 2006. №2.
12. Анипко О.Б., Бирюков И.Ю. Зависимость начальной скорости снаряда от максимального давления в канале ствола при выстреле зарядами длительного срока хранения // Інтегровані технології та енергозбереження. Харьков. НТУ „ХПИ”. 2006. №2.

УДК 623.52

Бірюков І.Ю.

ПРО ВИКОРИСТАННЯ МОДЕЛІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ ТВЕРДОЇ РЕЧОВИНИ ДО ПРОЦЕСІВ СТАРІННЯ ПОРОХОВИХ ЗАРЯДІВ

Проаналізовано можливість використання моделі термічного розкладання твердих речовин до процесів старіння піроксілінових порохів. Показано можливість застосування цієї моделі на основі наслідків раніш виконаних експериментальних досліджень авторів.

