

В фундаментальной работе [1] установлено, что горение среднекалорийного пороха Н (теплота горения ($Q_{ж}$) = 3800 кДж/кг) и высококалорийного пороха НБ ($Q_{ж}$ = 4918 кДж/кг), а также нитроцеллюлозы (НЦ), соответствует модели горения с ведущей (лимитирующей) реакцией в конденсированной фазе (к-фазе). Этой реакцией является взаимодействие диоксида азота с промежуточными продуктами распада НЦ и нитроглицерина (НГЦ) с энергией активации (E_k) равной ~ 83 кДж/моль, при этом массовая скорость горения (U_m) однозначно определяется величиной температуры поверхности (T_p) $U_m = 1800 \exp(-5000/T_p)$, г/см²·с (1) В [2, 3] показано, что и при горении низкокалорийных порохов ($Q_{ж}$ = 2189 и 2518 кДж/кг), значение E_k близко к указанной выше величине. Однако, величина T_p для таких порохов несколько выше, чем для пороха Н, который горит в $\sim 1,5 - 2,2$ раза быстрее, т.е. данные [2,3] не укладываются в зависимость (1). Это объяснено тем, что в низкокалорийных порохах содержится большое ($\sim 20\%$) количество термостойких и высококипящих пластификаторов (динитротолуола (ДНТ) и дибутилфталата (ДБФ)) и для исчезновения к-фазы (за счет разложения и диспергирования) необходима высокая степень распада НЦ и НГЦ в к-фазе (количество НГЦ в составах составляет всего 14 и 18%), что и обеспечивается повышенным значением T_p по сравнению с величиной, рассчитанной по уравнению (1) по экспериментальной скорости горения. В некоторых работах рассматривается вопрос о том, какие факторы влияют на величину температуры поверхности: в [4] отмечается, что для пороха Н величина T_p равна температуре кипения (T_k) смеси НГЦ и ДНТ; в [5] она близка к T_k НГЦ; в [6] значение T_p отнесено к температуре кипения жидкого реакционного слоя к-фазы; в [7] показано, что для высококалорийного пороха, содержащего по 49% НГЦ и НЦ, значение T_p выше температуры кипения пластификатора. В целом можно считать, что вопрос о том, какие факторы определяют фундаментальную для механизма горения порохов величину T_p , и может ли быть однозначная зависимость скорости горения от T_p для порохов, существенно отличающихся по составу, исследован недостаточно и фактически не решен. Для его выяснения в данной работе изучен температурный профиль в волне горения простых двухкомпонентных образцов - НЦ-НГЦ в широком диапазоне их соотношения (табл. 1, в каждом образце содержится по одному проценту централита и вазелинового масла), что обеспечило их различия по энергетическим характеристикам, по физико-механическим свойствам, в частности по вязкости, а также, по скорости горения, которую определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота на образцах диаметром 7 мм, запрессованных в плексигласовые трубки. Указанные различия должны повлиять как на тепловой эффект реакций в к-фазе, так и на глубину диспергирования, которое при горении регулирует величину T_p и скорость горения [8].

Таблица 1 - Состав и некоторые характеристики образцов

Обр.	НГЦ/ НЦ	Тр (4 МПа), К	$Q_{ж}$, кДж/кг	$U(4 \text{ МПа})$, мм/с	ν
1	70/30	3207	5985	11,2	

0,63/0,88 2 60/40 3133 5619 9,7 0,64/0,82 3 50/50 3022 5253 8,6 0,72 4 40/60 2874 4888 7,6 0,71 5 30/70 2700 4522 7 0,7

При увеличении содержания НГЦ в образцах от 30 до 70% увеличивается $Q_{ж}$, температура (табл.1) и скорость горения (например, при давлении 2 МПа в 1,7 раза, а при 18 МПа в 2 раза) (рис.1). Для образцов 3, 4, 5 скорость горения почти в одинаковой степени зависит от давления в интервале 1-20 МПа - значение v в законе скорости горения $U=V_{пр}v$ близко к 0,7, а для образцов 1 и 2 (с более высоким содержанием НГЦ) до давления 5,5 МПа значение v несколько меньше ($\sim 0,63$) а выше 5,5 МПа - несколько больше (0,88 и 0,82). Рис. 1 - Зависимость скорости горения от давления исследованных образцов

Температурный профиль в волне горения порохов определяли по методике [9] с помощью вольфрам-рениевых термопар толщиной 5 мкм. При каждом давлении проводили от 6 до 15 опытов. Для образца 1 ввиду его высокой скорости горения опыты проводили при давлении до $\sim 2,5$ МПа, а для остальных образцов - до давления $\sim 4,5$ МПа. Рис. 2 - Типичный профиль температуры с характерными точками при $p = 2,3$ МПа (образец 2)

Исходные осциллограммы температура - время ($T(\tau)$) для всех составов имеют сложный характер. На них можно выделить несколько точек, в которых происходит изменение градиента температуры. За температуру поверхности (T_p) принимали точку характерного перегиба - изменение выпуклости кривой на вогнутость, что соответствовало выходу спая термопары из к-фазы в газовую. После этого осциллограмму ($T(\tau)$), зная скорость горения, перестраивали в зависимость температуры от расстояния x от поверхности горения (рис. 2). На всех кривых $T(x)$ отмечали характерные температуры и ширину различных зон: l_1 - ширина прогретого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз; T_d и l_d - температура в дымогазовой зоне (первичное пламя) и ее протяженность; $\phi = dT/dx$ - градиент температуры, который использовали для расчета теплового баланса к-фазы при горении пороха, вычисляли на расстоянии 50-100 мкм от поверхности горения; T_{max} - максимальная температура в газовой зоне; l_{max} - расстояние от T_p до T_{max} . Основные результаты обработки осциллограмм заключаются в следующем: Значения T_p для всех порохов одинаковы (рис.3) и с ростом давления в интервале 0,5-5 МПа увеличиваются с 613K до 723K (на 110K), при этом они выше температуры кипения НГЦ (пунктир), которую рассчитывали по зависимости давления упругости паров НГЦ, установленную в диапазоне температуры 298÷333K: $\ln p$ (Па) = 29,71 - 9543· T_p^{-1} (K) [10]. Различие (ΔT) между этими температурами увеличивается с ростом давления: при $p = 1$ МПа $\Delta T \sim 30$ K, а при 5 МПа ~ 55 K. Характерная ширина прогретого слоя ($l_1 = \chi/U$), на котором разогрев падает в e раз, для всех образцов практически одинакова и слабо зависит от давления. Это означает, что образцы имеют различный коэффициент температуро-проводности (χ), который возрастает с увеличением содержания НГЦ. Рис. 3 - Зависимость T_p от давления образцов

Температуру T_d в первом пламени (в пародымогазовой

зоне) возможно было выделить при давлении до 2-2,5 МПа. С повышением давления от 0,5 МПа до 2 МПа она увеличивается довольно слабо. Наибольшую температуру имеет образец №1 с наибольшим содержанием НГЦ, для которого температура возрастает от 1370 до 1440К, а наименьшую (на ~100К)- образец 5 с наименьшим его количеством. Значения T_d для образцов 2,3 и 4 почти не отличаются и находятся между значениями для образцов 1 и 5 (табл. 2). По протяженности дымогазовой зоны (l_d) между образцами с максимальным и минимальным содержанием НГЦ имеется гораздо более сильное различие, чем по значению T_d : образец 5 имеет в 6÷7 раз большую протяженность, чем образец 1; значения l_d для образцов 2, 3 почти одинаковы (табл. 2).

Таблица 2 - Параметры газовой зоны исследованных образцов

Образец	1	2	3	4	5
p , МПа	1	2	3	4	5
T_d , К	1410	1360	1320	1440	1390
l_d , мм	0,075	0,095	0,185	0,493	2
$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	18,5	11	2,8	21,8	13
T_{max} , К	1455	1450	1445	1445	2
l_{max} , мм	0,5	1,4	6,4	2	0,28

По градиенту температуры (ϕ) над поверхностью горения образца располагаются в обратном порядке (табл. 2): наибольшее значение ϕ имеет образец 1 с наибольшим содержанием НГЦ, которое при $p = 1$ МПа в ~ 6 раз больше, чем у образца 5 с наименьшим количеством НГЦ. Учитывая то, что скорость оттока газов от поверхности горения для образца 1 в ~1,8 раз выше, чем для образца 5 времена завершения реакций в этой зоне различаются более чем в 10 раз. Максимальная температура горения при давлении 1 МПа незначительно выше T_d , а затем в интервале давления от 1,5÷2 МПа, следует резкий её скачок, что связано с появлением вторичного пламени, после чего температура плавно возрастает и достигает максимального значения при давлении 3-4 МПа (табл. 2). Для всех образцов значение T_{max} при 4 МПа значительно (500÷700К) ниже расчетных значений (табл. 1.). Это обусловлено теплотерями термопарой за счет излучения [9]. Чем выше температуры горения (T_g), тем выше теплотери, которые пропорциональны $\sim T_g^4$. Как показано в [11], для образца 3 расчетные теплотери составляют ~650К. Расстояние l_{max} (от поверхности горения до зоны с максимальной температурой) для всех образцов с увеличением давления сокращается (особенно резко для образца 5, при этом, между образцами имеется такое же различие, как и по протяженности дымогазовой зоны; при давлении ~2 МПа значение l_{max} для образца 1 с 70% НГЦ почти в 16 раз меньше, чем образца 5 с 30% НГЦ. С учетом скорости движения газов от поверхности горения (для образца 1 она выше почти в ~2 раза, чем для образца 5) получается, что время завершения всех газовых реакций для образца с 70% НГЦ в 32 раз меньше, чем для образца с 30% НГЦ. Следовательно, вторичные экзотермические реакции в газовой зоне при горении НГЦ идут гораздо быстрее, чем для НЦ. Это очевидно, следует отнести и к к-фазе, так как при $p = 1$ МПа желатина НГЦ горит в ~3,7 раз быстрее НЦ [12]. Значительное расхождение

между экспериментальными и расчетными значениями температуры горения при более низком давлении (когда вторичного пламени нет) связано, как это общеизвестно, с четко выраженной двухстадийностью восстановления NO₂ (в первом пламени NO₂ NO, а во втором – NO N₂). Прежде чем перейти к расчету теплового баланса к-фазы при горении порохов рассмотрим возможные физико-химические процессы, протекающие в прогретом слое к-фазы. Известно, что пороха представляют собой раствор НГЦ в НЦ, при этом процесс растворения является экзотермическим. При содержании НГЦ в системе не более 30% он весь энергетически связан с полимером, т.е. образуются сольваты: при 30% НГЦ на два глюкопиранозных цикла НЦ приходится одна молекула НГЦ (взаимодействуют две первичные нитратные группы НГЦ: энтальпия сольватации $\Delta H_{\text{сол}} = 22$ Дж/г) [13]. При концентрации 50% НГЦ (более 1 молекулы на 1 звено НЦ) энергетическое взаимодействие, связанное с сольватацией, менее значительно ($\Delta H_{\text{сол}} \sim 17$ Дж/г) и почти полностью исчезает при содержании НГЦ около 70 масс.% ($\Delta H_{\text{сол}} \sim 0$). Это равно пределу растворимости НГЦ в НЦ. С увеличением температуры термодинамическое сродство компонентов снижается [13] и должны происходить десольватация НГЦ (на это затрачивается $\Delta H_{\text{дес}}$) и расслоение системы с образованием свободного НГЦ. При этом возможно, что часть НГЦ может превращаться в парообразное состояние в слое с температурой $T_k - T_p$ поскольку значения $T_k T_p$. Поэтому в тепловом балансе к-фазы необходимо учитывать затраты тепла на десольватацию и на испарение неразложившейся части НГЦ. Степень первичного разложения (η) НЦ и НГЦ (табл. 3) рассчитывали по формуле: $\eta = 1 - \exp(-K\tau)$ (2) Использовали обобщенные значения констант скорости первичного распада НЦ ($K = 1016,9 \exp(-175728/RT_p)$) [14] и НГЦ ($K = 1016,8 \exp(-171000/RT_p)$) [15]. τ - время существования реакционного слоя к-фазы равно ширине реакционного слоя к-фазы ($l_{p.c.}$) деленной на скорость горения; в соответствии с [16] $l_{p.c.} = l_1 RT_p^2 / E_k(T_p - T_0)$. По экспериментальным значениям T_p и E_k второй множитель равен $\sim 0,1$. Тогда $l_{p.c.} = 0,1 \cdot l_1 = 0,1 \cdot \chi / U$ и $\tau = 0,1 \cdot \chi / U^2$. Таблица 3 - Расчет степени распада основных компонентов в реакционном слое к-фазы и результаты теплового баланса образцов р, МПа

Образец	1	2	3	4	5	$\eta_{\text{НЦ}}, \%$	1	11	12	15	17	56	2	41	46	52	57	97	3	70	75	80	84	100	4	87	90	93	95	100	$\eta_{\text{НГЦ}}, \%$	1	20	23	28	30	80	2	63	68	74	79	100	3	88	92	94	96	100	4	97	98	99	99	100	Q_k , Дж/г	1	522	553	494	451	494	2	506	542	507	482	533	3	500	539	524	511	574	4	518	555	549	540	602	$\epsilon, \%$	1	76	83	78	74	92	2	79	86	83	80	93	3	82	88	86	84	95	4	84	89	87	86	95	$\epsilon', \%$	1	67	77	72	68	92	2	76	84	81	79	93	3	81	87	85	83	94	4	84	88	87	85	95	Q_x , Дж/г	2	1345	1247	1197	1190	1182	4	1393	1324	1289	1280	1272	100	$Q_k/Q_x, \%$	2	38	43	42	41	45	4	37	42	43	42	47
---------	---	---	---	---	---	------------------------	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	-----	---	----	----	----	----	-----	-------------------------	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	-----	---	----	----	----	----	-----	---	----	----	----	----	-----	--------------	---	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	----------------	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	-----------------	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	--------------	---	------	------	------	------	------	---	------	------	------	------	------	-----	---------------	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----

Из табл. 3 видно, что для образца 5, имеющего наименьшую скорость горения, и, следовательно, наибольшее время существования реакционного слоя (τ), высокая степень первичного распада компонентов достигается уже при 1 МПа (для НГЦ - 80% и для НЦ - 56%), которая при

давлении ≥ 2 МПа величина η близка к 100%. С повышением содержания НГЦ (т.е. уменьшением τ) значение η закономерно уменьшается: например, для образца 1 при давлении 1 МПа значение η для НГЦ в 4 раз, а для НЦ в 5 раз меньше, чем для образца 5. Однако, уже при $p = 2$ МПа степень распада компонентов в образце 1 достигает значительных величин. Тепловой баланс к-фазы рассчитывали по формуле $C_p(T_p - T_0) + \Delta H_{\text{дес}} + (1 - \eta) \cdot m_{\text{НГЦ}} \cdot \Delta H_{\text{и}} = Q_k + Q_\lambda$, где C_p – теплоемкость пороха, 1,46 Дж/г.К; $m_{\text{НГЦ}}$ – массовая доля НГЦ в порохе; $\Delta H_{\text{и}}$ – энтальпия испарения НГЦ, 349,6 Дж/г [10]; $\Delta H_{\text{дес}}$ – энтальпия десольватации НЦ-НГЦ системы, Дж/г; $Q_\lambda = (\lambda / \rho U) \cdot \phi$ – тепло, приходящее из газов теплопроводностью, Дж/г; $\lambda = (0,699(T)^{1/2} - 11,18) \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К – коэффициент теплопроводности газовой фазы [1]; ρ – плотность пороха, 1,6 г/см³; Q_k – тепло, выделяемое в к-фазе, Дж/г; $\varepsilon = 100 \cdot Q_k / (Q_k + Q_\lambda)$ – относительная доля Q_k в тепловом балансе, %. ε' – относительная доля Q_k в тепловом балансе без учета затраты тепла на десольватацию и испарение, %. Для всех образцов видно, что основное количество тепла, необходимого для распространения горения выделяется в к-фазе (табл. 3). Поэтому для них можно использовать формулу $U_m = A \exp(-E_k / 2RT_p)$. Экспериментальные точки для каждого образца в координатах $U_m(1/T_p)$ расположены на прямых (рис. 4), имеющих близкий угол наклона и, соответственно, близкие значения энергии активации (E_k): в нашем случае они равны 90, 89, 88 и 87 (для образцов 4 и 5) кДж/моль соответственно, что близко к значению E_k для всех ранее изученных порохов различного состава [1-3]. Но при этом единой зависимости U_m от величины T_p не наблюдается (образцы с различной скоростью горения имеют одинаковую величину T_p). Рис. 4 - Зависимость массовой скорости горения от T_p образцов. Для выяснения причины этого, прежде всего, оценим реальность (правильность) полученных значений T_p и соответствие их результатам теплового баланса к-фазы. Из табл. 3 видно, что значения Q_k составляют 37-47% от максимально возможного тепловыделения в к-фазе (Q_x) без её диспергирования при полном восстановлении NO₂ до NO. Следовательно, степень диспергирования к-фазы составляет 63-53%. В соответствии с моделью горения порохов степень протекания вторичных экзотермических реакций, т.е. степень расходования NO₂ групп, меньше, чем степень первичного распада, т.е. образования NO₂. Из табл. 3 видно, что для образцов 2-5 при 2 МПа и выше степень распада НГЦ и НЦ выше значений η для вторичных реакций. Следовательно, полученные величины T_p достаточно надежны, и отвечают условиям модели горения с ведущей вторичной реакцией в к-фазе. При давлении 1 МПа расчетные значения η для первичной реакции разложения образцов 1, 2 и 3 несколько меньше величины η для вторичных реакций. Это может быть связано с тем, что использованные при расчете константы скоростей первичной реакции отрыва NO₂ от нитроэфиров, вероятно, могут быть несколько заниженными, так как они вычислены по начальным скоростям выделения всех газов, а не только NO₂. Кроме того, часть

НГЦ в реакционном слое в к-фазе может находиться (особенно при пониженном давлении) в парах, скорость распада которых, например, при $T_p = 630\text{K}$ ($p = 1$ МПа) в 2 раза выше, чем жидкого НГЦ. Теперь рассмотрим вопрос, почему образцы 1 и 5, имея одинаковую температуру поверхности, отличаются (в 1,7-2 раза) по скорости горения. Из формулы 2 следует, что степень первичного распада компонентов определяется константой скорости и временем существования реакционного слоя, которое равно $\sim 0,1 \cdot \chi / U^2$. Для обоих образцов значения константы скоростей первичного распада компонентов равны, так как равны T_p , а значения τ для образца 5 значительно (в 3-4 раза) больше, чем для образца 1. Следовательно, для образца 1 степень распада компонентов будет меньше, чем для обр. 5 (отметим, что значения η для НГЦ в 1,1-1,8 раза выше, чем для НЦ, поскольку её константа разложения в 1,7-1,9 раза меньше, чем у НГЦ). С увеличением давления значения η возрастают, например, для НГЦ в образце 1 при давлении 2, 3, 4 МПа они равны 63, 88 и 97% соответственно, а для образца 5 величина η близка к 100% (табл. 3). Однако, абсолютное количество разложившегося НГЦ или НЦ зависит не только от η , но и от их массовой доли (m) в образце и равно $m \cdot \eta$ (г/г пороха). Так, при давлении 2 МПа количество разложившегося НГЦ в образце 1 равно 0,43 г/г пороха, а в образце 5 - 0,29 г/г пороха. При давлении 3 МПа эти величины равны 0,61 и 0,29 соответственно. При дальнейшем увеличении давления это количество для образца 1 будет приближаться к 0,7, а для образца 5 - не изменится. Исходя из того, что скорость горения НГЦ значительно (в ~ 4 раза) выше, чем НЦ, следует, что скорость вторичных экзотермических реакций окисления (W), определяющая скорость горения, в ~ 16 раз выше, чем для НЦ ($U \sim \sqrt{W}$). Остановимся также на некоторых отличиях образцов 1 и 5 по характеристикам температурного профиля в газовой зоне. Для образца 5 протяженность дымогазовой и всей газовой зоны значительно больше, особенно при пониженном давлении, чем для образца 1. В целом это связано с тем, что реакционная способность НГЦ выше чем НЦ и в частности с тем, что при распаде НЦ, обладающей отрицательным кислородным балансом, образуются сажиистые частицы, которые эндотермически реагируют с CO_2 и H_2O , приводя к уменьшению скорости тепловыделения и расширению зон над поверхностью горения. Заключение Основной вывод работы состоит в том, что, несмотря на различную (до двух раз) скорость горения изученных образцов с различным соотношением НЦ с НГЦ, они имеют одинаковую величину температуры поверхности, которая выше температуры кипения НГЦ. Таким образом, для указанных образцов нет корреляции между скоростью горения и величиной T_p . Это связано с тем, что чем больше содержание в образце НГЦ, при горении которого скорость вторичных экзотермических реакций, определяющих скорость горения, выше, чем для НЦ, тем за меньшее время существования реакционного слоя ($\tau = 0,1 \cdot \chi / U^2$) при той же T_p , что и для образца с более низким содержанием НГЦ, выделяется

необходимое количество тепла для распространения горения. Кроме того, с увеличением в образцах количества НГЦ создаются более благоприятные условия для диспергирования реакционного слоя к-фазы, что препятствует дальнейшему росту температуры поверхности и скорости горения. Однозначной зависимости скорости горения от температуры поверхности для широкого круга порохов, значительно отличающихся по составу и энергетике, трудно ожидать, так как величина T_p должна зависеть от многих факторов (наличие и количество дополнительных пластификаторов (ДНТ, ДБФ и др.), соотношение полимера с пластификаторами, присутствие в составе термостойких ВВ, катализаторов). Исследования в этом направлении необходимо продолжить.