

Известно, что различные соединения свинца, особенно в сочетании с медьсодержащими веществами, являются эффективными катализаторами горения нитроглицериновых порохов средней калорийности, содержащих в своем составе дополнительные пластификаторы (динитротолуол (8-12%), дибутилфталат и др. или их сочетания) (см. например [1]). Однако, на горение высокоэнергетических порохов без дополнительных пластификаторов значительное влияние катализаторов появляется лишь при введении в порох сажи [2,3], при этом большое значение имеет соотношение между катализаторами и сажой [4]. Тройной катализатор (соединения свинца и меди + сажа) позволяет в широких пределах регулировать скорость горения порохов различного состава, в том числе с высоким содержанием октогена и снижать зависимость её от давления в широком его диапазоне [5] и от начальной температуры заряда [6]. Основная роль сажи в катализе горения заключается в том, что она вместе с конденсированными продуктами распада нитроцеллюлозы образует на поверхности горения сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора без их агломерации [3,7]. Предполагается также, что сажа может участвовать в реакциях горения, а в том же выполнять и каталитическую роль [3], но экспериментально это не показано. Целью настоящей работы явилось изучение влияния сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного модельного пороха, состоящего из 39,2% нитроцеллюлозы (НЦ), 58,8% нитроглицерина (НГЦ) и по 1% централита и индустриального масла. Использовали высокодисперсную сажу КГО-250 (удельная поверхность 250 м²/г). Такая сажа равномерно распределяется по массе пороха, при этом она не плавится, самостоятельно не газифицируется и, вероятнее всего, не вступает в химические реакции непосредственно в к-фазе. Эти исследования представляют интерес и для выяснения вопроса о влиянии наполнителей на формирование поверхности горения порохов и на её температуру, поскольку они (особенно гораздо более термостойкие, чем основные компоненты пороха) способны создать слой, разделяющий конденсированную и газовую зоны, а также вопроса о взаимосвязи скорости горения с температурой поверхности. Эти вопросы являются центральными в к-фазной модели горения порохов, и в значительной степени не решенными. В частности, для изученных в [8,9] предлагаемая единая кинетика разложения к-фазы и однозначная зависимость скорости горения порохов от температуры поверхности. Напротив, данные по скорости горения и температуре поверхности горения для других порохов [10] не укладываются в указанную зависимость. Сложность решения указанных вопросов в основном обусловлена следующими обстоятельствами. Во-первых, имеется лишь ограниченное количество данных, по влиянию состава пороха на температуру поверхности и на параметры волны горения (данные по горению получены в основном для пороха Н). Во-вторых, определение самой поверхности горения и соответственно её температуры

чрезвычайно сложная задача, особенно, как это подчеркивается в [11] применительно к многокомпонентным составам, когда в к-фазе происходят фазовые превращения отдельных компонентов, термическое разложение наиболее реакционноспособных соединений, взаимодействие продуктов их распада с другими компонентами с образованием пор и пузырьков, в результате чего появляется тепловая неоднородность к-фазы. Данные этих исследований могут представлять интерес и для выяснения процессов в зонах горения низкокалорийных порохов, в промежуточных продуктах горения которых образуются сажистые частицы [10]. Образцы порохов получали в лабораторных условиях, сажу в количестве 0,1, 0,3, 1,5 и 5% вводили в порошок сверх 100%. Некоторые характеристики образцов представлены в табл. 1, из которой видно, что сажа снижает энергетику пороха, и тем сильнее, чем больше её содержание.

Таблица 1 - Характеристики исследованных образцов с сажей

Образец	1	2	3	4	5
% С, масс.	0	0,1	0,3	1,5	5
Qж, кДж/кг	5619	5599	5559	5322	4661
Трасч.(4МПа), К	3133	3130	3122	3069	2855
U, мм/с при p, МПа	2	6,2	6,3	6,5	7,5
	5	3	8,1	8,7	8,7
	9,6	6,4	4	9,8	10,6
	10,4	11,2	8	6	13,6
	14,8	13,6	14	11	8
	17,2	18,4	17,3	16,4	13,7
Uс/U0					
при p, МПа* 2	- 1,02	1,05	1,2	0,81	3
3	- 1,07	1,07	1,18	0,79	4
4	- 1,08	1,07	1,14	0,82	6
6	- 1,09	1	1,03	0,81	8
8	- 1,07	1	0,95	0,8	

Uс и U0 – скорость горения образца с сажей и без нее соответственно. Скорость горения порохов определяли на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~15 мм в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Температурный профиль при горении образцов определяли по методике [8] с помощью вольфрам-рениевых термопар толщиной ~5 мкм. Разброс данных по температуре поверхности (Тп) составляет 1-3%, по характерным температурам в газовой фазе 2-6% и по градиенту температуры вблизи поверхности горения (φ) 4-26% в зависимости от давления. Влияние сажи на скорость горения пороха зависит от её содержания и давления, при котором горит порох (табл. 1). Так, 0,1% сажи при давлении выше 1 МПа начинают слабо ускорять горение пороха и при 3-8 МПа прирост скорости достигает 7-9%; при дальнейшем увеличении давления влияние сажи уменьшается. 0,3% сажи до давления 4 МПа увеличивают скорость в той же степени, что и 0,1%, а выше этого давления не влияют на скорость. 1,5% сажи при давлении p 3 МПа повышают скорость горения на ~20%. При p > 3 МПа положительное влияние сажи уменьшается и при давлении ~7 МПа сажа уже снижает скорость (на ~5%). Повышенное (5%) количество сажи только снижает скорость горения, при этом в области пониженного давления (p 3 МПа) отрицательное влияние сажи уменьшается, поэтому показатель степени ν снижается от 0,78 до 0,54. Рассмотрим теперь температурные профили в волне горения образцов. На исходных осциллограммах температура - время (Т(τ)) для всех образцов имеется несколько точек, в которых происходит изменение градиента температуры. Как

уже отмечалось, ключевым моментом при обработке исходных осциллограмм $T(\tau)$ является установление температуры поверхности (T_p). За T_p принимали точку характерного перегиба - изменение выпуклости кривой на вогнутость, что соответствовало выходу спая термопары из к-фазы в газовую [8]. После этого осциллограмму $T(\tau)$, зная скорость горения, перестраивали в зависимость температуры от расстояния (x) от T_p (рис. 1). Рис. 1 - Профиль температуры вблизи поверхности горения образца с 5% сажи при давлении 2,3 МПа. 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} .

Таблица 2 - Средние значения параметров волны горения образцов с сажей и без нее

Параметры	р, МПа	Содержание сажи, % мас.
0 1,5 5	l_1 , мм	1,3 0,03 0,035 0,023 2,3 0,025 - 0,02 3,4 0,022 - 0,018 4,5 0,02 0,024 0,016 5,3 - - 0,015
T_p , К	1,3 643 645 701 (5) 651 (3) 2,3 677 - 724 (4) 673 (3) 3,4 701 - 759 (6) 693 (3) 4,5 719 726 793 (6) 726 (5) 5,3 - - 820 (4) 741 (3)	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см
T_d , К	1,3 1350 1590 1550 2,3 1370 - 1650	l_d , мм
l_d , мм	1,3 0,089 0,08 0,078 2,3 0,077 - 0,067	T_{max} , К
T_{max} , К	1,3 1500 1785 1745 2,3 2330 - 2060 3,4 2425 - 2105 4,5 2430 2405 2145 5,3 - - 2260	l_{max} , мм
l_{max} , мм	1,3 0,85 0,59 0,61 2,3 0,41 - 0,43 3,4 0,25 - 0,31 4,5 0,22 0,31 0,26 5,3 - - 0,16	$\chi \cdot 10^3$, см ² /с
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,3 1,36 2 0,96 2,3 1,69 2,51 1,1 3,4 1,94 2,72 1,28 4,5 2,16 2,86 1,4 5,3 - - 1,5	#

Для образца с 5% сажи в скобках указано количество параллельных осциллограмм, на которых отмечены две точки перегиба.

Основные результаты обработки осциллограмм заключаются в следующем. Небольшое (0,1%) количество сажи не влияет на температурный профиль в волне горения пороха, а 1,5 и 5% сажи существенно изменяют его. Рассмотрим вначале данные по температуре поверхности горения. Значение T_p для образца с 1,5% сажи при исследованных давлениях примерно такие же и для образца без нее. Для образца с 5% сажи на всех исходных осциллограммах $T(\tau)$ в области предполагаемой температуры поверхности имеется точка четкого перегиба, соответствующая выходу спая термопары из к-фазы в газовую. Если её принять за T_p , то полученные значения в диапазоне давления 1,3-4,5 МПа на 58-74 К выше, чем T_p для образца без сажи. Однако, заметим, что несколько ниже указанной точки на осциллограмме $T(\tau)$ большинства опытов можно отметить еще один перегиб, но выраженный менее четко. Его температура практически совпадает с T_p образца без сажи (табл. 2). Среднее расстояние между точками составляет 3-5 мкм. Для объяснения полученного результата были проведены специальные исследования: видеосъемка горения образцов и электронно-микроскопическое изучение поверхности погашенных образцов пороха.

Видеосъемка показала, что при горении образца с 5% сажи при давлении 0,5 МПа на поверхности горения формируется слой сажи, который затем как бы приподнимается над поверхностью, и диспергируется газами на отдельные фрагменты, т.е. границей раздела между конденсированной фазой и газовой зоной является сажистый слой. Горизонтальный участок термопары (ширина ~100 мкм, длина ~2 мм, толщина ~5 мкм) выходит в газовую зону через этот слой, верхняя граница которого имеет более высокую температуру, чем реакционный слой к-фазы. Время существования и высота этого слоя должна зависеть от давления и скорости горения. Гашение образцов проводили следующим образом. Торцы образцов диаметром 7 мм, длиной 10 мм зачищали наждачной бумагой ("0" размер) до появления ровной и гладкой поверхности. Затем образцы в тисках прижимались к тщательно отполированной медной подложке. Полученная сборка помещалась в шкаф и термостатировалась ~15-20 минут при температуре 70-80 °С, после чего образец пороха поджигался в тисках к медной подложке и охлаждался в таком состоянии ~20 минут. В результате этого образец плотно прижимается к отполированной поверхности медного столика. Гашение топлива осуществлялось в ППД в атмосфере азота при заданном давлении. Медная подложка с топливом крепилась к крышке ППД таким образом, чтобы при горении отток газов был вниз и уносимые с газом частицы при погасании не попадали на загашенную поверхность. Анализ полученных данных показал, что поверхность загашенных образцов почти полностью покрыта сажистыми образованиями высотой от 4 до 15 мкм, проходя через которые спай термопары попадает в газовую зону[1]. Верхний предел по высоте сажистого слоя, полученный на фотографии поверхности погашенного образца, значительно больше среднего значения расстояния, вычисленного по осциллограмме $T(x)$ между двумя точками перегиба. Это вероятно, связано с тем, что при погасании образца нарушается стационарный режим горения. Рис. 2 - Температурные профили в волне горения образцов без сажи, с 1,5% и 5% сажи при давлении $p = 1,3$ МПа. Теперь рассмотрим влияние сажи на температурный профиль в газовой зоне. Оно совершенно очевидно. Так, для образца без сажи при пониженном давлении (1,3 МПа) после быстрого роста температуры до ~1350 К наблюдается лишь небольшое её увеличение (до 1490 К), которая на ~360 К превышает расчетное значение температуры первичного пламени при условии, что NO_2 восстанавливается только до NO (рис. 2). Это связано с тем, что при горении порохов и отдельных нитроэфиров при низких давлениях в первичном пламени (дымогазовая зона), кроме NO содержится некоторое количество N_2 . В отличие от этого, для образца с 1,5% и 5% сажи быстрый рост температуры над поверхностью горения происходит до ~1600 К, т.е. на ~250 К выше, чем для образца без сажи. Затем температура повышается, но более медленно, до ~1800 К и становится на 370 К больше, чем для образца без сажи. После этого происходит медленное падение температуры на ~200 К.

Это можно связать только с протеканием эндотермических реакций: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$, $\Delta H = 171,8$ кДж/моль $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$; $\Delta H = 129,9$ кДж/моль. Отсюда следует, что сажа или значительная её часть не исчезает в зоне от T_p до конца быстрого роста температуры (до ~ 1800 K), т.е. не взаимодействует непосредственно с оксидами азота (NO_2 , NO). Можно полагать, что она является катализатором взаимодействия NO с CO и H_2 и др. горючими. Некоторое небольшое количество сажи возможно реагирует с CO_2 и H_2O в зоне до максимальной температуры, т.к. её рост от 1600 до 1860 K происходит с уменьшающейся скоростью. Отметим, что равновесие указанных реакций с ростом давления смещается влево, а с ростом температуры, вправо. Но в условиях горения образцов даже при $p = 10$ МПа и при температуре 1500 K отношение CO/CO_2 равно 10 [12]. Расчеты показывают, что для снижения температуры на 200 K за счет реакции сажи с CO_2 обеспечивается при её содержании $\sim 2,3\%$, т.е. на $0,8\%$ выше, чем введено в порошок. Однако, это недостающее количество сажи может образоваться при разложении 1% индустриального масла (содержание углерода 0,85%) и 1% централита (содержание углерода 0,75%).

Рис. 3 - Температурные профили в волне горения образцов без сажи, с 1,5% и 5% сажи при давлении $p = 4,5$ МПа. При более высоком (4,5 МПа) давлении 1,5% сажи до температуры ~ 1800 K почти не влияют на профиль, но несколько увеличивают скорость тепловыделения, так как, время достижения температуры от T_p до 1800 K для образца с сажой несколько меньше, чем для исходного пороха. Это время равно расстоянию (L^*) от T_p до 1800 K, деленному на скорость движения газов, которая определяется из условий неразрывности потока: $U_k \cdot \rho_k = U_g \cdot \rho_g$, где индексы "к" и "г" относятся к конденсированной и газовой фазе соответственно. Плотность газа $\rho_g = \rho_0 \cdot T_0 / T_1$, где T_1 - средняя температура газов, K; $\rho_0 = M_{ср.} / 22400$, г/см³; $M_{ср.}$ вычисляли по составу газов, полученных по программе "REAL". Для сравниваемых образцов значения L^* одинаковы (рис. 3), а скорость движения газов для образца с сажой в 1,14 раза выше, чем для исходного. Выше температуры 1800 K сажа значительно уменьшает скорость тепловыделения, в результате чего максимальная температура горения (~ 2400 K) достигается на расстоянии в $\sim 1,5$ раза большем, чем для образца без сажи. Это происходит за счет того, что при температуре выше 1600 K наряду с экзотермическими реакциями протекают указанные выше эндотермические реакции с участием сажи. Для образца с 5% сажи до $T \sim 1800$ K наблюдается более крутой профиль по сравнению с исходным порохом (рис. 3), при этом сажа ускоряет, как и для образца с 1,5% сажи, тепловыделение в этой зоне, так как указанное расстояние L^* равно 60 мкм, что в 1,33 раза меньше, чем для исходного образца (80 мкм), а скорость движения газов для него в 1,23 раза меньше. Полученные величины T_{max} значительно ниже расчетных значений (табл. 1 и 2), что обусловлено теплотериями термопарой за счет излучения [8]. Как показано в [14] при

расчетной температуре горения равной $\sim 3060\text{ K}$ экспериментально замеренная температура на $\sim 650\text{ K}$ ниже. Теперь рассмотрим возможные причины повышения скорости горения пороха при введении в его состав 1,5% сажи. Во-первых, сажа несколько повышает значение ϕ и возможно увеличивает теплопроводность зоны над поверхностью пороха за счет накопления в ней сажистых частиц. Во-вторых, для образца с сажой наблюдается некоторое расширение прогретого слоя, вероятно, за счет тепла, поступающего в к-фазу излучением. Коэффициент температуропроводности χ для образца с сажой при давлении 2 МПа в 1,5 раза выше, чем для исходного пороха (табл. 2) (при этом скорость горения увеличивается на 20%), а при давлении 4,4 МПа - в 1,3 (скорость увеличивается на $\sim 10\%$). Возможно, за счет этого фактора происходит небольшое увеличение скорости горения и при малом содержании сажи (0,1 и 0,3). Рис. 4 - Температурные профили в волне горения образцов без сажи и с 5% сажи при давлении $p = 2,3\text{ МПа}$ 5% сажи также значительно изменяют профиль волны горения исходного пороха (рис. 4). При исследованных давлениях градиент температуры (ϕ) над поверхностью горения (от T_p до $\sim 1000\text{ K}$) увеличивается в $\sim 1,3$ раза. Кроме того, при $p = 2,3\text{ МПа}$ дальнейший рост температуры до $\sim 1650\text{ K}$ для образца с сажой происходит гораздо быстрее, чем для исходного образца: так, расстояние, на котором это достигается, для образца с сажой в ~ 4 раза меньше, чем для исходного образца. Однако, в присутствии сажи дальнейшее повышение температуры (до $\sim 2000\text{ K}$) происходит с меньшей скоростью, и при давлениях 2,3, 3,4 и 4,5 МПа она достигается на расстоянии $\sim 0,45, 0,2$ и $0,1\text{ мм}$, после чего температура растет очень слабо, при этом наблюдаются её небольшие колебания, вероятно, из-за налипания на спай термопары оставшихся сажистых частиц и их последующего сброса, возможно с протеканием эндотермической реакции их с CO_2 и H_2O . Для образца без сажи после достижения температуры $\sim 1600\text{ K}$ происходит быстрый её рост до максимального значения $\sim 2400\text{ K}$, которое на $\sim 300\text{ K}$ выше, чем у образца с 5% сажи (расчетные температуры отличаются на 283 K). Причины, по которым наблюдаются сильные различия между температурными профилями в газовой зоне образца без сажи и с 5% сажи были высказаны выше применительно к образцу с 1,5% сажи и заключаются в том, что сажа может как ускорять тепловыделение в газовой зоне, выполняя каталитическую роль, вероятно, в реакциях с участием NO , так и замедлять тепловыделение в результате её эндотермического взаимодействия с CO_2 и H_2O . Отметим, что образец с 5% сажи имеет даже несколько меньшее значение χ , чем исходный порох. Это связано с тем, что при горении на его поверхности существует плотный сажистый слой, поглощающий излучение из высокотемпературной зоны, что исключает уширение прогретого слоя. На основании полученных параметров волны горения образцов (табл. 2) составлен тепловой баланс к-фазы с учетом затраты тепла на испарение неразложившейся части НГЦ. Таблица 3 -

Тепловой баланс к-фазы образцов

Параметры	р, МПа	Содержание сажи, % масс.
0	1,5	5
$q\lambda$, Дж/г	1,3	95
Q_k , Дж/г	164	2,3
ϵ , %	88	143
ϵ , %	3,4	84
ϵ , %	126	4,5
ϵ , %	78	74
ϵ , %	114	532
ϵ , %	533	477
ϵ , %	2,3	512
ϵ , %	618	3,4
ϵ , %	520	664
ϵ , %	4,5	545
ϵ , %	559	519
ϵ , %	1,3	85
ϵ , %	84	74
ϵ , %	2,3	85
ϵ , %	81	3,4
ϵ , %	86	84
ϵ , %	4,5	87
ϵ , %	88	82

Как видно из табл. 3 для всех образцов основное количество тепла для распространения горения выделяется в к-фазе. При этом для образца с 5% сажи ввиду повышенного значения ϕ и меньшей скорости его горения доля тепла, поступающего из газовой зоны ($q\lambda = (\lambda/\rho U) \cdot \phi$) несколько выше, чем для исходного пороха и образца с 1,5% сажи. Полученные данные позволяют внести дополнительные моменты в механизм катализа горения порохов. Сажа совместно с сажистыми образованиями из нитроцеллюлозы не только создает каркас, на котором накапливаются частицы катализатора без их агломерации, но оказывает существенное каталитическое влияние на окислительно-восстановительные реакции с участием NO, но в зоне, не влияющей на скорость горения. Катализаторы же, по-видимому, ускоряют реакции с участием NO₂ на каркасе, непосредственно граничащим с реакционным слоем к-фазы, при этом происходит восстановление оксидов и солей свинца и меди с образованием металлических частичек, поэтому коэффициент теплопроводности каркаса значительно - в 10-15 раз превышает теплопроводность газовой зоны. В результате этого, основное количество тепла, необходимое для распространения горения поступает в к-фазу из этого каркаса, приводит к значительному увеличению скорости [7] (вплоть до 4-5 раз). Таким образом, в этом случае ведущая реакция протекает не в к-фазе, как для пороха без катализаторов, а в зоне над поверхностью горения пороха, поэтому скорость горения слабо зависит от начальной температуры заряда [6]. Теплопроводность сажистого слоя (каркаса) без частичек металлов может лишь несколько превышать теплопроводность газа. Поэтому 5% сажи, хотя и увеличивает значение ϕ (на ~30%), но это не компенсирует отрицательного её влияния на тепловой эффект в к-фазе за счет её разбавления. Поэтому сажа уменьшает скорость горения на ~20%. Выводы 1. Изучено влияние различного (0,1-5%) количества мелкодисперсной сажи КГО-250 на закономерности горения высокоэнергетического пороха ($Q_{ж} = 5619$ кДж/кг). 2. Показано, что сажа в зависимости от её количества в порохе и давления, при котором происходит горение, может, как увеличивать (на 10-20% при 0,1-1,5% сажи) скорость горения, так и уменьшать её (на ~20% при 5% сажи). 3. Установлено, что 1,5 и 5% сажи оказывают существенное и сложное влияние на температурный профиль в газовой зоне, вероятно, за счет катализа экзотермических реакций с участием NO и за счет эндотермического взаимодействия с CO₂ и H₂O. 4. Показано, что при горении пороха над реакционным слоем к-фазы формируется слой сажи, температура верхней границы которого на ~50-80 К выше температуры реакционного слоя к-фазы. Поэтому для установления кинетических параметров ведущей реакции в к-фазе и взаимосвязи скорости

горения с величиной T_p необходимо использовать температуру реакционного слоя пороха, т.е. температуру нижней границы сажистого слоя.