

В фундаментальной работе Зенина А.А. [1] установлено, что горение среднекалорийного пороха Н, высококалорийного пороха НБ, а также нитроцеллюлозы (НЦ) соответствует модели с ведущей (лимитирующей) реакцией в конденсированной фазе (к-фазе), в которой массовая скорость горения (U_m) определяется выражением $U_m = A \exp(-E_k/2RT_p)$ (1) где T_p - температура поверхности горения, а E_k - энергия активации ведущей (лимитирующей) реакции в к-фазе. Для указанных выше объектов значение A и E_k одинаковы: $A = 1800 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$; $E_k = 83 \text{ кДж/моль}$. Таким образом U_m однозначно зависит от значения T_p : $U_m = 1800 \exp(-5000/T_p)$, $\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$ (2) Указанное значение E_k соответствует реакции взаимодействия диоксида азота с промежуточными продуктами распада НЦ и нитроглицерина (НГЦ). Её скорость при температурах поверхности меньше, чем скорость первичной реакции отрыва NO_2 от нитроэфиров ($E \sim 175 \text{ кДж/моль}$), т.е. вторичная окислительно-восстановительная реакция является лимитирующей (ведущей) при горении. В дальнейшем в [2] было показано, что зависимости (2) соответствуют данные и для порохов с гексогеном. В [3] определено, что и при горении низкокалорийных порохов (теплота горения 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 для этих порохов не укладываются в зависимость (2). Это объяснено тем, что в низкокалорийных порохах содержится большое ($\sim 20\%$) количество термостойких и высококипящих пластификаторов (динитротолуола и дибутилфталата), 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 (2) по экспериментальной скорости их горения. Аналогичные результаты получены и для модельных двухкомпонентных образцов, состоящих из НЦ и НГЦ, значительно (в 5,4 раза) отличающихся по их соотношению, и следовательно по теплоте горения (в 1,3 раза) [4]. Эти образцы имеют одинаковую температуру поверхности, хотя по скорости горения отличаются до 2 раз. Можно полагать, что в этом случае нет однозначной зависимости U_m от T_p . В целом можно считать, что, несмотря на исключительно большое внимание, которое уделялось в течение многих лет изучению закономерностей и механизма горения порохов в нашей стране и за рубежом до сих пор мало исследованы и не решены два важных взаимосвязанных вопроса: какие факторы определяют фундаментальную для механизма горения порохов величину T_p , может ли быть однозначная зависимость скорости горения от T_p для порохов, существенно отличающихся по составу. Первый вопрос рассматривается в работах [4-7], при этом в основном обсуждается соотношение между величиной T_p и температурой кипения пластификаторов. Так, в [5] отмечается, что при горении пороха Н величина T_p

равна температуре кипения (T_k) смеси НГЦ и ДНТ, а в [6] - что она близка к T_k НГЦ; в [7] значение T_p отнесено к температуре кипения жидкого реакционного слоя к-фазы. В [4] показано, что для образцов порохов, содержащих от 30 до 70% НГЦ значения T_p выше рассчитанной температуры кипения пластификатора. Эту температуру для давлений, при которых исследовалось горение порохов, рассчитывали по упругости паров НГЦ, полученной в [8] в интервале пониженной температуры (15-60°C), в которой она очень мала: при 15°C - 0,033 Па, а при 60°C - 2,86 Па. Эту зависимость можно выразить уравнением: $\ln p = -9543/T + 29,71$ (3) Энтальпия испарения (ΔH_i) равна 79,3 кДж/моль. Рис. 1 - Зависимость давления насыщенного пара нитроэфиров от температуры [8, 10] Аналогичная картина наблюдается и для модельного пороха НЦ - нитрогликоль (НГЛ) [9]: Значения T_p при давлении 0,5-8 МПа выше расчетных значений T_k НГЛ, полученных экстраполяцией данных по упругости паров при низкой температуре (293-391K) [10] Зависимость p от T выражается формулой: $\ln p = -7535/T + 27,70$ (4) ($\Delta H_i = 62,6$ кДж/моль) Совершенно другая ситуация сложилась при сравнении значений T_p ($p = 1-10$ МПа) для образцов на основе ДНДЭГ [11] с вычисленными величинами температуры его кипения по уравнению, рассчитанному нами по значениям упругости паров в интервале низкой температуры (288-333K) по данным работы [8] $\ln p = -7643/T + 25,13$ (5) ($\Delta H_i = 63,5$ кДж/моль) Рассчитанные по этому уравнению величины T_k значительно (на 80-110K) превышают величины T_p для порохов с ДНДЭГ в отличие от порохов на основе НГЦ [4] и НГЛ [9], для которых значения T_p выше рассчитанных величин T_k . Кроме того, из уравнений 3 и 5 следует, что при температурах до 415K упругость паров ДНДЭГ больше, чем для НГЦ, а выше 415K - меньше. На основании этих противоречивых результатов возник вопрос о правомерности сравнения величин T_p при горении порохов с расчетными значениями T_k пластификаторов, полученных далекой экстраполяцией зависимости давления паров (измеренных в пределах до ~20 Па) при низкой (293-333K) температуре в область значений T_p , когда давление паров возрастает в ~105 - 107 (0,1-10 МПа). Поэтому для получения более достоверных и обоснованных значений T_k необходимо иметь экспериментально измеренные T_k в области давлений, при которых изучается горение порохов. Можно полагать, что такие данные можно получить при определении температурного профиля в волне горения чистых пластификаторов. Действительно, при выходе термопары из жидкой фазы в газовую за счет поверхностного натяжения должно происходить прилипание жидкости к горизонтальной части п-образной термопары и в случае, если капля исчезает за счет кипения, то на осциллограмме запишется участок с постоянной или со слабо увеличивающейся температурой (за счет перегрева жидкости), как это наблюдалось при горении пороха с большим (70%) количеством нитрата аммония, а также его смеси с сажей [12]. Целью данной работы явилось: определение температурного

профиля в волне горения энергоемких пластификаторов НЦ: динитрата диэтиленгликоля (ДНДЭГ), НГЦ и нитрогликоля (НГЛ) для определения температуры поверхности горения (T_p); выяснение является ли T_p температурой кипения пластификатора и происходят ли при этой температуре химические реакции и выделение тепла; сопоставление температуры кипения различных пластификаторов с температурой поверхности горения порохов на их основе. Такие исследования важны не только для установления взаимосвязи температуры поверхности горения нитроцеллюлозных порохов и температурой кипения различных пластификаторов, но и в целом для установления механизма горения самих жидких пластификаторов. Экспериментальная часть

Скорость горения нитроэфиров определяли в трубках из поликарбоната с внутренним диаметром 7 мм, высотой ~ 25 мм, толщиной стенки 1 мм. Сжигание зарядов проводили в приборе постоянного давления в атмосфере азота с фиксацией времени горения с помощью датчика давления. Полученную скорость относили в среднему давлению. Начальное давление изменялось на 15-30%. Полученные данные представлены на рис. 2 белыми точками, а черными - данные работы [13], из которого видно, что они не отличаются. Горение НГЦ начинается с очень низкого давления (~0,01 МПа) и продолжается на нормальном режиме только до давления 0,07 МПа (значение v в законе горения $U = Brv$ равно 0,8), возобновляясь лишь при $p \sim 1$ МПа, но уже на турбулентном режиме ($v = 1,14-1,5$), при этом наблюдается большой разброс по скорости горения. Горение НГЛ по сравнению с НГЦ начинается при гораздо более высоком давлении (0,3 МПа) и распространяется на нормальном режиме ($v = 1,02$) до 1,3 МПа, а затем - на турбулентном ($v = 3,4$). Для ДНДЭГ интервал нормального горения ($v = 1,05$) гораздо шире - от 0,4 до 5 МПа, на турбулентном режиме $v = 4,35$. Отметим, что на прямой $\lg U$ ($\lg p$) для 3%-ной желатины НГЦ нет разрыва [13], и эта прямая (пунктир) является продолжением прямой для чистого НГЦ (рис. 2). Это позволяет сравнить по скорости нормального горения все нитроэфиры при одинаковом давлении. Так, при давлении 1 МПа НГЛ (теплота горения 6743 кДж/кг) горит в 2,8 раз медленнее НГЦ (теплота горения 6214 кДж/кг) но в ~2,5 раз быстрее ДНДЭГ (теплота горения 4141 кДж/кг). Рис. 2 - Зависимость скорости горения от давления изученных пластификаторов

Температурные профили в волне горения этих нитроэфиров определяли следующим образом. Ленточная термопара "П"-образной формы (толщина ~5 мкм, ширина ~100 мкм, длина горизонтального плеча ~2 мм) помещалась в поликарбонатную трубку (внутренний диаметр ~7 мм, толщина трубки 1 мм, высота трубки 22 мм). Концы термопары выводили через узкие отверстия в стенках трубки, которые плотно заклеивались гелиевым клеем. Расстояние от поверхности жидкости до плеча термопары составляло ~8 мм, а от плеча до отверстий (высота плеча) ~6 мм. Снизу трубки заклеивали полиэтиленовой пленкой. После этого в трубку заливался нитроэфир. Поджигание образца производилось нихромовой

спиралью, которая удалялась из зоны горения после поджигания нитроэфира. Для ДНДЭГ профили получены при 9 давлениях в интервале 0,62-1,98 МПа, для НГЛ в интервале 0,38-1,3 МПа и для НГЦ при давлении 0,042-0,069 МПа. Для всех нитроэфиров на всех осциллограммах имеется продолжительный участок с постоянной (T_1) или слабо изменяющейся до T_2 температурой. Таким образом, высказанное предположение о наличии плато на температурном профиле в волне горения жидких нитроэфиров полностью подтвердилось. Температура T_2 , при которой происходит полное испарение капли, является температурой кипения нитроэфира, т.е. $T_p = T_k$. Полученные значения T_k для НГЦ и НГЛ хорошо укладываются на прямую, полученную экстраполяцией зависимости упругости их паров от температуры в области ее низких значений. Следовательно, эти зависимости справедливо использовались в [4,9] при расчете T_k при высоких давлениях. Как уже отмечалось, при горении этих порохов значения T_p оказались выше значения T_k . Для ДНДЭГ значения T_k не укладываются на экстраполяционную прямую (обозначенную пунктиром), по которой ДНДЭГ по сравнению с НГЦ имеет более высокую температуру кипения при давлении >820 Па. При совместном использовании данных по упругости паров, полученных в области Рис. 3 - Типичный температурный профиль в волне горения ДНДЭГ при давлении $p = 0,96$ МПа Рис. 4 - Зависимость давления насыщенного пара нитроэфиров от температуры с учетом полученных температур кипения низких температур [9] и результатов данной работы зависимость упругости паров ДНДЭГ в широком диапазоне температур описывается следующим уравнением (рис. 4) $\ln p = -9133/T + 29,91$ ($\Delta H_{\text{ни}} = 75,9$ кДж/моль), из которого следует, что температура кипения ДНДЭГ ниже, чем температура поверхности горения порохов на его основе (и ниже, чем для НГЦ при всех давлениях). Таким образом, при горении всех изученных порохов с различными пластификаторами температура их поверхности горения выше температуры кипения пластификатора, который успевает разлагаться с выделением тепла в к-фазе. Это вытекает из следующих соображений. Известно, что пороха представляют собой раствор нитроэфирных пластификаторов в НЦ, которые энергетически связаны с полимером, т.е. образуют сольваты. С увеличением температуры термодинамическое сродство компонентов снижается, что должно приводить к десольватации нитроэфиров с последующим расслоением системы, с появлением жидкого пластификатора и его испарением. В прогретом слое ввиду ограниченного времени его существования (~ 10 -3с), вероятно, в значительной степени происходит лишь десольватация, на которую требуется затратить тепло ($\Delta H_{\text{дес.}} \sim 17$ Дж/г для системы НЦ:НГЦ- 1:1) [14], а процессы выделения жидкого нитроэфира и его испарение могут протекать лишь очень ограниченно. Таблица 1 - Сравнение расчетной степени распада нитроэфиров и НЦ при T_p и T_k р, МПа НГЦ НГЛ ДНДЭГ T_p , К T_k , К T_p , К T_k , К T_p , К T_k , К U , см/с 2 0,526 0,352 0,212 4 0,864 0,583 0,376 8 0,967 0,669 T , К 2 670 629

633 571 621 593 4 711 659 672 603 660 621 8 729 638 723 652 η , % 2 75,2 17,2 2,8 0,1 13,9 3,1 4 99 37,4 7,1 0,3 39,3 6,8 8 33,1 0,9 97,5 15,3 η НЦ, % 2 51,1 8,7 21,6 0,6 19,1 4,1 4 91,6 21,1 53,6 2,1 52,5 9,5 8 99,5 8 99,7 21,7

Можно считать, что реакционный слой к-фазы состоит из ожигенной деструктурированной НЦ в смеси с нитроэфиром, а также отдельных его пузырьков. По мере выделения газов за счет неравномерного по объему разложения энергоемких компонентов пороха происходит диспергирование указанного слоя и частичное испарение неразложившейся части жидкого нитроэфира, что ограничивает рост температуры поверхности. Степень испарения нитроэфиров с ростом давления уменьшается, а разложения – увеличивается. Если бы НГЦ при горении порохов не участвовал в тепловыделении в к-фазе, то с ростом его содержания в порохе скорость горения не увеличивалась бы. Справедливость этого вывода подтверждают расчеты степени первичного распада (η) компонентов порохов, состоящих из 50% НЦ и 50% пластификатора (табл. 1). Если бы для пороха на основе НГЛ температура поверхности была бы равна температуре кипения НГЛ, то горение пороха по к-фазному механизму было бы невозможным, так как значения η для НЦ и НГЛ близки к нулю. С учетом того, что скорость вторичных экзотермических реакций меньше скорости первичного распада, этот вывод применим и к горению пороха с ДНДЭГ (особенно при $p \geq 8$ МПа), а при давлении меньше 4 МПа и для пороха с НГЦ (методика расчета η приведена ниже). Отметим также, что с ростом давления доля испарившихся пластификаторов из к-фазы уменьшается. Теперь рассмотрим механизм горения жидких пластификаторов. В начале необходимо выяснить, происходит ли только кипение нитроэфиров при температуре поверхности $T_2 = T_p$ или возможно протекание реакций в к-фазе. Для этого рассчитаем степень первичного распада нитроэфиров в к-фазе по формуле $\eta = 1 - \exp(-K\tau)$, где K константа скорости первичной реакции - отрыва NO_2 из молекулы нитроэфира; для НГЦ использовали обобщенное значение константы $K = 1016,8 \exp(-171000/RT_p)$. Для ДНДЭГ $K = 1016,33 \exp(-171000/RT_p)$ и для НГЛ $K = 1014,64 \exp(-160000/RT_p)$ [15]. τ - время существования реакционного слоя к-фазы равно её ширине (L_{pc}), деленной на скорость горения; в соответствии с [16] $L_{pc} = RT_p^2 / E_k(T_p - T_0)$, E_k энергия активации первичной реакции. Таблица 2 - Расчет степени распада нитроэфиров в реакционном слое к-фазы p , МПа η , % НГЦ НГЛ ДНДЭГ 0,04 0,4 0,07 0,4 0,4 0,09 0,6 0,08 2,6 0,8 0,07 3,4 1 0,07 5,6 1,3 0,05 7,5 2 8,9

В табл. 2 представлены параметры для расчета степени распада нитроэфиров в к-фазе. Видно, что значения η для НГЦ и НГЛ не превышают 1 %, а для ДНДЭГ находятся в пределах 2-9%. Так как скорость вторичных экзотермических реакций меньше скорости первичной реакции распада, можно считать, что горение ДНДЭГ происходит по газофазной модели. Как видно из рис. 2, выше T_2 спай сразу оказывается в газовой (паровой) зоне, значительно далеко отстоящей от поверхности горения и имеющей высокую температуру (это расстояние до 10

раз больше ширины прогретого слоя). Из-за инерционности данной термопары на осциллограмме записывается искаженный ("вынужденный") градиент температуры, превышающий реальный. Поэтому осциллограммы $T(\tau)$ не перестраивали в зависимость $T(x)$. Несмотря на это можно отметить следующие важные для механизма горения факты. Для ДНДЭГ после T_2 наблюдается резкий скачок температуры до T_3 (это пародымогазовая зона - первичное пламя), выше следует участок с постоянной температурой. Без сомнения это темная зона, ширина которой с увеличением давления от 0,62 до 1,82 МПа сокращается с $\sim 0,5$ мм до 36 мкм, а при давлении 2 МПа она исчезает. Из этого следует, что ведущая зона горения находится в первичном пламени. После темной зоны температура возрастает до максимального значения - $T_{\max}$. Этот участок соответствует вторичному пламени. В отличие от ДНДЭГ для НГЛ темной зоны нет, но на температурной кривой при T_3 имеется некоторый перелом, разделяющий первое и вторичное пламя. Для НГЦ максимальную температуру определить не удастся, так как происходит перегорание термопары. Но следует подчеркнуть высокую интенсивность протекания реакций в газовой зоне, так как даже при давлении значительно ниже атмосферного температура горения достигает 1500 К. Вероятнее всего ведущая реакция при горении НГЦ в этих условиях протекает (как и ДНДЭГ) в первичном пламени. Таким образом, горение изученных нитроэфиров является многостадийным процессом и в исследованном диапазоне давления происходит по газофазному механизму. Выводы 1. Определено распределение температуры при горении нитроэфирных пластификаторов НЦ на кондуктивном режиме. 2. Показано, что все осциллограммы $T(\tau)$ имеют характерную особенность - после прогретого слоя следует продолжительный участок с почти постоянной температурой, что может быть связано только с кипением налипшего слоя нитроэфира на спай термопары при выходе его из к-фазы. 3. Для НГЦ и НГЛ экспериментальные значения T_k при исследованных давлениях не отличаются от расчетных величин, полученных с использованием уравнения зависимости упругости паров этих нитроэфиров от температуры в области её низких значений. Следовательно, вывод сделанный в работах [4,9] о том, что температура поверхности горения порохов на основе этих пластификаторов выше температуры их кипения, является правильным. 4. Для ДНДЭГ экспериментальные значения T_k при давлении 0,6-2 МПа ниже расчетных величин, которые превышают температуру поверхности горения порохов на его основе. При совместном использовании экспериментальных значений T_k ДНДЭГ и данных по упругости его паров при низкой температуре получена обобщенная зависимость $p(T)$ в широком диапазоне температуры (давления). Из нее следует, что T_k ДНДЭГ ниже температуры поверхности горения порохов на его основе. 5. Установлено, что температура поверхности горения порохов на основе исследованных нитроэфиров выше температуры кипения соответствующего пластификатора. Правильность этого вывода

подтверждена расчетами степени разложения НЦ и пластификаторов при температуре кипения пластификаторов и температуре поверхности при горении порохов, при этом с ростом давления степень первичной стадии разложения пластификатора увеличивается, а доля испарившегося пластификатора уменьшается. 6. Показано, что температура поверхности горения исследованных нитроэфиров в изученных интервалах давления определяется температурой их кипения, при этом в к-фазе химические реакции не протекают, т.е. горение происходит по газофазной модели. 7. Установлено, что при горении ДНДЭГ ведущая реакция однозначно протекает в первом пламени, так как вторичное пламя от первичного отделено широкой темной зоной. Этот вывод справедлив и для НГЛ, при горении которого имеется граница между первым и вторичным пламенами, и для НГЦ при низком давлении (0,04-0,07 МПа), когда максимальная температура близка к расчетной температуре первого пламени.