

Фундаментальными исследованиями Похила П. Ф., Жукова Б. П., Андреева К. К., Тишунина И. В. и др., проведенными в 50-ых годах прошлого столетия (в основном на порохе Н), показано, что горение баллистических порохов в области умеренно-повышенного давления (до ~ 10 МПа) является многостадийным процессом, в котором экзотермические реакции протекают в различных пространственных зонах в широком температурном интервале: в реакционном слое конденсированной фазы (к-фазы) при температуре, близкой к температуре поверхности (T_p), в непосредственно примыкающей к ней пародымогазовой зоне (первичное пламя) и в зоне вторичного пламени, в которой достигается максимальная температура горения. Затем Зенин А. А. с использованием разработанной им микротермопарной методики [1] определил температурный профиль в волне горения для среднекалорийного пороха Н (теплота горения при воде жидкой ($Q_{ж}$) ~ 3800 кДж/кг), высококалорийного пороха НБ ($Q_{ж} = 4918$ кДж/кг), а также нитроцеллюлозы ($Q_{ж} = 3765$ кДж/кг), рассчитал тепловыделение в указанных выше зонах и показал, что ведущая (лимитирующая) стадия их горения протекает в к-фазе, в которой выделяется основное ($\geq 80\%$) количество тепла, необходимого для распространения горения [1, 2]. Таким образом, горение порохов происходит в соответствии с к-фазной моделью. Определяющими параметрами в такой модели горения являются энергия активации лимитирующей реакции в к-фазе (E_k) и температура поверхности. Для изученных порохов и НЦ им предложена единая зависимость массовой скорости горения от величины T_p : $U_m = A \exp(-E_k/2RT_p) = 1800 \exp(-5000/T_p)$, (1) где значение E_k равно ~ 83 кДж/моль, что соответствует реакции окисления продуктов распада компонентов пороха диоксидом азота. С увеличением давления значение T_p растет и скорость горения увеличивается. Аналогичный вывод сделан и применительно к порохам с октогеном [3]. В [4] для низкокалорийных порохов ($Q_{ж} = 2151$ и 2967 кДж/кг) и в [5] для модельных двухкомпонентных образцов, состоящих из нитроцеллюлозы (НЦ) и нитроглицерина (НГЦ), значительно (в $\sim 5,4$ раза) отличающихся по их соотношению (от $\sim 0,43$ до $\sim 2,2$) и соответственно по величине $Q_{ж}$ (в 1,3 раза) и по скорости горения ($\sim 1,6$ раза) значения E_k близки между собой и к величинам для исследованных в [1, 2] порохов Н и НБ. Это подтверждает вывод, сделанный в [1, 2] о единой кинетике разложения к-фазы (лимитирующая реакция - экзотермическое взаимодействие NO_2 с продуктами распада нитроэфиров) независимо от состава пороха. Однако, величина T_p для низкокалорийных образцов несколько выше, чем для пороха Н, который горит в 1,5-2,2 раза (в зависимости от давления) быстрее, а модельные образцы, отличающиеся по скорости горения в 1,6 раза, не отличаются по значениям T_p . Следовательно, эти данные не укладываются в единую зависимость $U_m(T_p)$. В целом, как уже отмечалось в [4] можно считать, что в настоящее время вопрос о том, какие факторы определяют величину T_p , которая, как и значение энергии активации,

является определяющим параметром в к-фазной модели горения порохов, далеко не ясен. Он является чрезвычайно сложным. Для обоснованного решения полученных данных по влиянию состава пороха на параметры волны его горения еще недостаточно, особенно учитывая сложность выбора на исходной осциллограмме (температура-время $T(\tau)$) точки, соответствующей значению T_p . Поэтому в данной работе впервые исследован температурный профиль в волне горения порохов на основе динитрата диэтиленгликоля (ДНДЭГ). Этот пластификатор по $Q_{ж}$ значительно меньше отличается от НЦ, чем НГЦ: так, для НЦ (12% азота) она равна 3720 кДж/кг, для ДНДЭГ - 4390 кДж/кг, а для НГЦ - 7453 кДж/кг; расчетные значения температуры горения равны 2300 К, 2515 К и 3235 К соответственно. Поэтому, даже значительное изменение в образцах соотношения между НЦ и ДНДЭГ относительно слабо отражается на энергетике пороха, в отличие от порохов на основе НГЦ [5]. В связи с этим исследования проводили на образцах, существенно отличающихся соотношением полимера - НЦ с ДНДЭГ, что могло повлиять на вязкость реакционного слоя и, следовательно, на процесс его диспергирования и на скорость горения. Недавно в [5] это было показано на модельных нитроглицериновых образцах. Кроме того, отметим, что НЦ и ДНДЭГ близки и по кинетическим параметрам их разложения. Состав и некоторые характеристики образцов представлены в табл. 1, в которой для сравнения приведены данные для нитроглицериновых образцов, индивидуальных пластификаторов и НЦ. Температуру, а в дальнейшем и состав промежуточных продуктов горения рассчитывали по программе Real [6]. Скорость горения образцов определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота на зарядах диаметром ~ 7 мм и высотой ~ 15 мм, с усилием плотно помещенных в прозрачную трубку из поливинилхлорида несколько меньшего диаметра (~ 6 мм), внутренняя поверхность которых смачивалась тонким слоем трансформаторного масла. Время горения заряда фиксировали с помощью датчика давления. Полученную скорость горения относили к среднему давлению. Таблица 1 - Состав и некоторые характеристики образцов

Образец	$Q_{ж}$, кДж/кг	T_g , К (4 МПа)	U , мм/с при p , МПа	v
1. 60% ДНДЭГ	3818	2261	3	5
2. 35% ДНДЭГ	3654	2202	3,8	5,5
3. 60% НГЦ	5619	3133	8,1	11,2
4. 35% НГЦ	4705	2790	5,9	8,5
5. НГЦ (3% НЦ)	7341	3240	17,5	25,6
6. ДНДЭГ (3% НЦ)	4370	2510	3	4,9
7. НЦ	3720	2301	5,9	8,2

В каждом пороховом образце (1-4) содержится по одному проценту централита и вазелинового масла. Из табл. 1 видно, что $Q_{ж}$ нитроглицериновых образцов в 1,47 и 1,29 раза выше соответствующих образцов на основе ДНДЭГ; различие по температуре горения составляет 1,39 и 1,27 раза. Качественное различие между образцами по скорости горения заключается в том, что с увеличением содержания НГЦ в составе образцов скорость горения возрастает (при $p = 5$ МПа в 1,32 раза), а в случае ДНДЭГ - уменьшается (в 1,22 раза). По зависимости скорости горения от давления сравниваемые образцы за исключением образца с

60% НГЦ почти не отличаются, за исключением того, что для образца с 60% НГЦ в области давления 1-5 МПа наблюдается пониженная зависимость ($\nu = 0,64$). Для выяснения причины уменьшения скорости горения образца с увеличением в его составе содержания ДНДЭГ, т.е. с увеличением $Q_{\text{ж}}$, было проведено сравнение скоростей горения порохов со скоростями горения НЦ и ДНДЭГ. Оказалось, что данных по горению НЦ с $\sim 12\%$ азота (коллоксилин) очень мало, при этом между ними есть отличия. Поэтому нами была определена скорость горения коллоксилина, который использовали для изготовления порохов, а также ДНДЭГ, загущенного 3% коллоксилина. Из НЦ были изготовлены 2 партии зарядов (диаметром 7 мм и высотой ~ 10 мм) при различном давлении прессования: 300 и 450 МПа. Плотность образцов составляла 1,51 и 1,52 г/см³ соответственно. Эксперименты показали, что по скорости горения эти образцы не отличаются, но выше, чем в работе [7] (например, при давлении 1, 2 и 7 МПа в 1,45, 1,3 и 1,14 раза соответственно). Данные по горению желатины ДНДЭГ совпадают с результатами [7]. Эксперименты показали, что скорость горения ДНДЭГ значительно меньше (например, при давлении 3 и 10 МПа в 2 и 1,3 раза соответственно), а значение ν больше, чем у коллоксилина (1 для ДНДЭГ и 0,64 для НЦ). Таким образом, снижение скорости горения образца с увеличением содержания ДНДЭГ в его составе может быть связано с тем, что ДНДЭГ, несмотря на более высокую теплоту горения (термохимический коэффициент $\beta = 43,9$ кДж/кг $\cdot$ %), горит медленнее, чем коллоксилин ($\beta = 37,2$ кДж/кг $\cdot$ %). Теперь рассмотрим температурные профили в волне горения образцов, полученные с помощью вольфрам-ренийных термопар толщиной 5 мкм в диапазоне давления 3 - 10 МПа. Рис. 1 - Температурный профиль в волне горения образца 1 при давлении 3,3 МПа с характерными точками. Исходные осциллограммы $T(\tau)$ для всех составов имеют сложный характер. За температуру поверхности ($T_{\text{п}}$) 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 ($T(x)$) от поверхности горения (рис. 1). На всех кривых $T(x)$ отмечали следующие характерные параметры: l_1 - ширина прогретого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз. $\phi = dT/dx$ - градиент температуры, который использовали для расчета теплового баланса к-фазы при горении пороха, вычисляли на расстоянии 50 - 100 мкм от поверхности горения. $T_{\text{д}}$ - температура в дымогазовой зоне (первичное пламя); отметим, что выше $T_{\text{п}}$ кривая $T(x)$ имеет плавный характер, что не позволяет определить $T_{\text{д}}$, т.е. отделить эту зону от зоны вторичного пламени. Поэтому за величину $T_{\text{д}}$ принимали расчетную температуру, соответствующую полному восстановлению NO_2 до NO . Величины $T_{\text{д}}$ для обоих образцов одинаковы и слабо увеличиваются с ростом давления: от 3 до 10 МПа с 1120 К до 1195 К, при этом, тепловой эффект (Q_{NO}) увеличивается от 1224 до 1340 Дж/г (отметим, что в продуктах горения

присутствует углерод). · l_d - расстояние от T_p до T_d . · T_{max} - максимальная температура в газовой зоне. · l_{max} - расстояние от T_p до T_{max} . Рис. 2 - Зависимость T_p от давления исследованных порохов

Основные результаты обработки осциллограмм заключаются в следующем: До давления 5 МПа значения T_p для образца 1 с более высоким содержанием ДНДЭГ несколько ниже, чем для образца с меньшим его содержанием, а выше 5 МПа одинаковы с образцом 2. Значения T_p этих образцов при давлении 3-5 МПа на 45- 55 К меньше, чем для нитроглицериновых образцов, скорость горения которых значительно выше, чем образцов на основе ДНДЭГ, например при давлении 3 МПа в 2,7 раза для образцов с 60% пластификатора и в 1,6 раза для образцов с 35% пластификатора. Как показано в [5] температура поверхности нитроглицериновых образцов при давлении 1 – 5,5 МПа выше (на 30-55 К), чем температура кипения НГЦ, рассчитанная по зависимости упругости его паров, определенной при низких температурах (298-333 К): $\ln p = - 9543/T_p + 29,71$ [8]. Таким же образом была рассчитана температура кипения и для ДНДЭГ при давлении 3 - 10 МПа, (использовали уравнение: $\ln p = -7643/T_p + 25,13$ (298-333 К)). При температуре ниже 415 К упругость паров ДНДЭГ выше, чем у НГЦ (при 293К в 6,7 раза), а при $T > 415K$ - ниже. В интервале давления 3-10 МПа значения $T_{кип}$ ДНДЭГ превышают температуру кипения НГЦ на 104-147 К, и превышают значения T_p для исследованных порохов 1 и 2 на ~110 К. Результаты по $T_{кип}$ ДНДЭГ, полученные экстраполяцией, вызвали сомнение, которое подтвердилось результатами определения температурного профиля в волне горения чистого ДНДЭГ при давлении 0,5 - 2 МПа. Оказалось, что температура поверхности горения ДНДЭГ равна температуре его кипения, которая значительно ниже значений $T_{кип}$ ДНДЭГ, полученных далекой экстраполяцией, а также ниже, чем T_p порохов 1 и 2 на его основе. Ранее это было установлено для образцов на НГЦ и НГЛ [5, 9]. При использовании полученных результатов по $T_{кип}$ ДНДЭГ при давлениях 0,5-2 МПа ($5 \cdot 10^5$ - $2 \cdot 10^6$ Па) и результатов работы [8] по упругости паров (в интервале давления 0,6 – 9 Па) вычислена зависимость упругости паров ДНДЭГ от температуры, которая выражается уравнением: $\ln p = - 9123/T_p + 29,87$. Давление упругости паров, рассчитанных по этому уравнению, при низких температурах (298 ÷ 333 К) отличается от данных работы [8] всего на -0,12 (20%) ÷ 3,06 Па (34%).

Таблица 2 - Средние значения параметров волны горения исследованных образцов на основе ДНДЭГ

Обр.	р, МПа	T_p , К	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	T_d , К	l_d , мкм	T_{max} , К
№1	3	642	9,48	1121	50	2004
5	678	12,24	1151	36	2023	7
7	709	14,27	1172	30	2029	10
748	16,91	1195	24	2032	№2	3
650	7,71	1119	64	2004	5	683
10,79	1149	48	2023	7	711	13,35
1170	39	2029	10	740	16,21	1192
32	2032	Разбросы по: T_p - $\pm 4\%$; ϕ - $\pm 45\%$; T_d - $\pm 6\%$, l_d - $\pm 50\%$; T_{max} - $\pm 4\%$.				

По ширине прогретого слоя образцы, как по значению T_p , близки между собой. Как уже отмечалось выше, и по скорости горения образцы отличаются незначительно. Расчетная температура в дымогазовой зоне и экспериментальное расстояние до неё от

поверхности горения, для сравниваемых образцов также одинаковы (табл. 2). Это относится и к экспериментальной максимальной температуре горения обоих образцов, которая на $\sim 200 - 250\text{K}$ ниже расчетных (табл. 1), что обусловлено теплотериями термопарой за счет излучения. Для высокоэнергетических нитроглицериновых образцов теплотери составляют ~ 600 (обр.4) и $\sim 700\text{K}$ (обр. 3). Расстояние от поверхности горения до максимальной температуры горения для всех образцов значительно уменьшается с ростом давления: например, от 3 до 10 МПа для образцов на ДНДЭГ примерно в 6-7 раз (рис. 3). При этом для образца 1 это значение на $\sim 25\%$ меньше, чем для образца 2. Для нитроглицериновых составов в диапазоне давления 3-5 МПа оно в 7-10 раз меньше, чем для образцов на основе ДНДЭГ. Следовательно, интенсивность тепловыделения в газовой зоне для образцов на НГЦ гораздо выше, чем для образцов на ДНДЭГ. Для оценки скорости тепловыделения в газовой зоне необходимо знать время пребывания (τ) промежуточных продуктов в этой зоне. Оно равно расстоянию l_{max} , деленному на среднюю скорость движения газов ($U_{\text{г}}$) при средней температуре газов ($T_{\text{ср}} = (T_{\text{п}} + T_{\text{max}})/2$). $U_{\text{г}}$ определяется из уравнения неразрывности потока массы: $U_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}} = U_{\text{г}} \cdot \rho_{\text{г}}$, где индексы "к" и "г" относятся к конденсированной и газовой зоне соответственно. $\rho_{\text{г}} = (p/T_{\text{ср}}) \cdot (T_0 \cdot \rho_0 / p_0)$, где $\rho_0 = M_{\text{ср}}/V_A$, $T_0 = 273\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ атм}$, p давление при горении, $M_{\text{ср}}$ - средняя молярная масса продуктов горения, рассчитанная по программе "Real", V_A - объем Авогадро ($0,0224\text{ м}^3/\text{моль}$). Рис. 3 - Расстояние максимальной температуры горения (l_{max}) от $T_{\text{п}}$ в зависимости от давления исследованных образцов. Расчет с использованием l_{max} и скорости движения газов и времени их пребывания в зоне от $T_{\text{п}}$ до T_{max} показал, что скорости тепловыделения для образцов на основе ДНДЭГ, которая обратно пропорциональна τ , на много меньше, чем нитроглицериновых образцов, например, при $p = 3\text{ МПа}$ в 17-22 раза, что связано с меньшей концентрацией NO и с меньшей температурой в газовой зоне для образцов с ДНДЭГ (от $T_{\text{п}}$ до T_{max}). С использованием параметров волны горения изученных образцов был рассчитан тепловой баланс к-фазы. Выше отмечалось, что $T_{\text{к}}$ ниже $T_{\text{п}}$, поэтому можно полагать, что часть ДНДЭГ может превращаться в парообразное состояние в слое с температурой $T_{\text{к}} - T_{\text{п}}$. В связи с этим в тепловом балансе к-фазы необходимо учитывать затраты тепла на десольватацию и на испарение неразложившейся части ДНДЭГ. Тепловой баланс к-фазы рассчитывали по формуле $C_p(T_{\text{п}} - T_0) + \Delta H_{\text{и}} \cdot M_{\text{ДНДЭГ}} \cdot (1 - \eta) = Q_{\lambda} + Q_{\text{к}}$ где C_p - теплоемкость пороха, $1,46\text{ Дж/г}\cdot\text{K}$; $M_{\text{ДНДЭГ}}$ - массовая доля ДНДЭГ в порохе; $\Delta H_{\text{и}}$ - энтальпия испарения ДНДЭГ, $386,5\text{ Дж/г}$; $Q_{\lambda} = (\lambda/\rho U) \cdot \phi$ - тепло, приходящее из газов теплопроводностью; ρ плотность пороха; для образца 1 - $1,47\text{ г/см}^3$, а для образца 2 - $1,53\text{ г/см}^3$ $Q_{\text{к}}$ - тепло, выделяемое в к-фазе, Дж/г $\varepsilon = 100 \cdot Q_{\text{к}} / (Q_{\text{к}} + Q_{\lambda})$ - относительная доля $Q_{\text{к}}$ в тепловом балансе, %. Таблица 3 - Скорость движения и время пребывания газообразных продуктов

Обр.	p , МПа	$U_{\text{к}}$, см/с	$T_{\text{ср}}$, K	l_{max} , мм
1	3	1,47	...	...
2	3	1,53	...	...

U_g , м/с $\tau \cdot 10^3$, с №1 3 0,296 1323 2,631 0,72 3,66 5 0,453 1351 1,221 0,67 1,82 7
 0,598 1369 0,687 0,64 1,07 10 0,805 1390 0,376 0,61 0,62 №2 3 0,379 1327 3,420
 0,94 3,64 5 0,553 1353 1,626 0,84 1,94 7 0,709 1370 0,837 0,77 1,08 10 0,923 1386
 0,518 0,71 0,73 №3 3 0,806 1524 0,329 1,98 0,17 5 1,118 1566 0,142 1,70 0,08 №4 3
 0,590 1465 0,329 1,50 0,22 5 0,850 1494 0,142 1,32 0,11

Для определения доли испарившегося пластификатора была определена степень его разложения в к-фазе. Степень первичного разложения (η) НЦ и ДНДЭГ рассчитывали по формуле: $\eta = 1 - \exp(-K\tau)$, где K – константа скорости первичного распада: для НЦ использовали её обобщенное значение $K = 1016,9 \exp(-175728/RT_p)$ [10]; для ДНДЭГ $K = 1016,33 \exp(-170875/RT_p)$ [11]. τ – время существования реакционного слоя к-фазы – равно её ширине ($l_{p.c.}$), деленной на скорость горения; в соответствии с [12] $l_{p.c.} = l_1 RT_p^2 / E_k (T_p - T_0)$. По экспериментальным значениям T_p и E_k величина $l_{p.c.}$ составляет ~13% от l_1 . Расчеты показали, что с увеличением давления от 3 до 10 МПа константа скорости распада НЦ возрастает от ~400 до $4,2 \cdot 10^4$ с⁻¹, а ДНДЭГ – от ~270 до $2,5 \cdot 10^4$ с⁻¹ (т.е. НЦ разлагается несколько быстрее, чем ДНДЭГ). τ для образца 1 уменьшается с 1,64 до 0,44 мс, а для образца 2 – с 1,23 до 0,37 мс. Для образца 1 степень распада НЦ увеличивается с 48% до 100%, а для ДНДЭГ с 36% до 100% (Для образца 2 эти значения составляют 52-100% и 39-100% соответственно). С учетом массового содержания этих компонентов в образце общая степень распада образца 1 составляет 40-98%, а для образца 2 – 47-98%. Из полученных результатов следует, что с увеличением давления от 3 до 10 МПа количество тепла, приходящее в к-фазу из газов (Q_λ) для образца 1 уменьшается с 142 до 114 Дж/г, а для образца 2 это значение почти не меняется и составляет ~90 Дж/г. Количество тепла, выделяющегося в к-фазе (Q_k) возрастает с 514 до 551 Дж/г (№1) и с 514 до 563 (№2), при этом его доля в тепловом балансе для образца 1 (с большим содержанием ДНДЭГ) увеличивается с 78 до 83%, а для образца 2 – 85-86%. Величины Q_k составляют ~40% от максимально возможного теплового эффекта (Q_{NO}) при восстановлении NO₂ до NO. Таким образом, основное количество тепла, необходимого для распространения горения образцов 1 и 2, также как и для образцов 3, 4 [5] выделяется в к-фазе. Поэтому для них можно использовать формулу $U_m = A \exp(-E/2RT_p)$. 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) – 75 кДж/моль (образец 1) и 78 кДж/моль (образец 2), что несколько меньше, чем значение E для ранее изученных порохов различного состава на основе НГЦ [1-5]. Это возможно связано с некоторым различием в составе и реакционной способностью горючих продуктов распада НГЦ и ДНДЭГ. Рис. 4 - Зависимость массовой скорости горения от $T_p - 1$ исследованных образцов (Номера у кривой – номера образца) Из рис. 4 следует, что для образцов (1-4) различного состава однозначной зависимости массовой скорости горения от температуры

поверхности не наблюдается. Следует отметить еще один важный результат: при полученных значениях T_p общая степень первичного распада (η) НЦ и ДНДЭГ в к-фазе (энергия активации этой реакции (E) ~ 176 и 171 кДж/моль соответственно) при давлении $p > 3$ МПа выше значений η ($\sim 40\%$) для вторичных реакций (например, при давлениях 5 и 10 МПа в ~ 2 и 2,4 раза соответственно). Это говорит о том, что величины T_p достаточно надежны и отвечают условиям модели горения с ведущей вторичной реакцией с $E_k \sim 80$ кДж/моль. Выводы Показано, что механизм горения порохов на основе ДНДЭГ и НГЦ качественно одинаков – их горение происходит в соответствии с к-фазной моделью, но по параметрам волны горения имеются количественные различия: · Значения T_p порохов на ДНДЭГ ниже чем нитроглицериновых (например, при давлении 3 МПа на ~ 50 К), но при этом все значения T_p выше температуры кипения пластификаторов (для ДНДЭГ на 26-35 К, а для НГЦ – на 47 К). · При полученных значениях T_p скорость первичного распада НЦ и ДНДЭГ выше скорости вторичных экзотермических реакций. · Градиент температуры над поверхностью горения порохов на ДНДЭГ в 1,3-1,6 раза ниже, чем для порохов на НГЦ. · Скорость тепловыделения в газовой зоне (от T_p до T_{max}) для порохов на ДНДЭГ значительно (в 17-22 раза) ниже, чем для нитроглицериновых составов. · Отличием между порохами является также то, что для нитроглицериновых порохов с увеличением в них НГЦ скорость горения возрастает, а для порохов на ДНДЭГ – уменьшается.