

В [1] изучено влияние нитрата аммония (НА) на скорость горения порохов различного состава и теплоты горения. Показано, что оно носит сложный характер и зависит от теплоты и скорости горения исходного пороха, количества НА в составе и от давления, при котором происходит горение пороха. Отметим, что изучению закономерностей горения смесей НА с различными неорганическими и органическими веществами, в том числе с ВВ, посвящены многочисленные исследования, обзор которых приведен в [2], в котором также изучен температурный профиль в волне горения смеси НА с 5% КСl и смеси с 4% древесного угля и убедительно показано, что ведущая реакция горения этих смесей происходит в к-фазе. В данной работе для выяснения механизма горения порохов с НА определены температурные профили в волне их горения, а также проанализированы поверхности погашенных образцов. Исследования проводили на двух образцах, существенно отличающихся по составу пластификаторов (нитроглицерин (НГЦ), динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ), 2,4-динитротолуол (ДНТ) и дибутилфталат (ДБФ), и их соотношению с нитроцеллюлозой (НЦ)), и по количеству НА (табл. 1). Для существенного улучшения физико-механических, реологических и технологических характеристик порохов с НА в их состав вводили 1-1,5% комплексного модификатора политетрафторэтилена (фторопласта Ф-4) [3]. Образцы с НА получали следующим образом: пороховую массу базового образца готовили смешением компонентов в воде, после отжима и провялки до ~10% влаги массу вальцевали при температуре ~90°C и в сформированное на первом этапе полотно порционно добавляли смесь НА с Ф-4. Исходный размер частиц НА составлял ≤ 100 мкм, а в процессе вальцевания (зазор между валками 0,1-0,2мм) их размер уменьшался в основном до 20-40 мкм. Далее из порохового полотна проходным прессованием получали шнуры диаметром ~7 мм. Скорость горения определяли на бронированных образцах диаметром ~7 мм и высотой ~15 мм в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Таблица 1 - Состав и свойства базовых порохов и порохов с НА

Компоненты, % масс.	Образец 1	2	без НА	с НА	без НА	с НА
НЦ	39,2	50	34,9	30	НГЦ	58,8
ДНДЭГ	-	-	-	-	ДНТ	41,1
ДБФ	-	-	-	-	ДБФ	14,8
НА	-	-	6,6	50	НА	6,6
Qж, кДж/кг	5619	5699	2147	4859	T4	5619
МПа	3133	2789	1464	2473	V	3,99/2,92
v	0,72	0,95	0,64/0,82	0,74/0,85	0,84	2,16/1,86
	0,81					

В состав базовых порохов вводили 2-3% стабилизаторов и технологических добавок. Для образца 1 без НА на зависимости $U(p)$ имеется излом при $p = 4,2$ МПа, а для образца с 70% НА при $p = 5,5$ МПа; Qж - теплота горения при воде жидкой Температурный профиль при горении образцов определяли по методике [4] с помощью вольфрам-рениевых термодатчиков толщиной ~5 мкм. При каждом давлении проводили 5-10 параллельных опытов. Скорость горения высококалорийного образца с высоким содержанием НГЦ (Qж = 5619 кДж/кг) значительно выше скорости низкокалорийного (Qж = 2147 кДж/кг) образца 2 (например, при давлении 2 МПа

в ~4,8 раза). Влияние НА на скорость горения базовых порохов оценивали величиной $Z = U_{НА}/U_0$, где $U_{НА}$ и U_0 - скорость горения пороха с НА и без него. Введение 70% НА в состав низкокалорийного образца 2 приводит к относительно небольшому (в 1,2-1,3 раза) повышению скорости горения. В отличие от образца 2 НА даже в меньшем (50%) количестве значительно снижает скорость горения высококалорийного пороха 1 (почти в 2 раза при давлении 0,5 МПа и в 1,4 раза при более высоком давлении). Для обоих образцов при введении НА значение ν в законе горения ($U=V\rho\nu$) сильно не изменяется и составляет 0,74-0,85.

Результаты электронно-микроскопических исследований сколов образцов с НА, полученных при разламывании охлажденных в жидком азоте цилиндрических зарядов, показали, что структура исследованных порохов достаточно неоднородна: основная масса частиц имеет размер от 20 до 40 мкм; частицы разделены друг от друга прослойками термопластичного пороха; встречаются и более мелкие (5-10 мкм) и более крупные частицы (50-100 мкм); в отдельных объемах наблюдается скопление частиц и их контакт между ними. Поэтому спай термопары может выходить из к-фазы в газовую зону через различные участки, отличающиеся по структуре. Это может приводить к разбросу профилей в к-фазе, что подтвердилось экспериментально. Рис. 1 - Структура поверхности пороха 2 с 70% НА (скол)

Вначале рассмотрим результаты, полученные для образца с 50% НА на основе высококалорийного пороха. Исходные осциллограммы температура-время ($T(\tau)$) имеют сложный характер и некоторые особенности, наиболее отчетливо проявляющиеся при давлениях до ~6 МПа включительно. Они заключаются в том, что на начальном участке почти всех осциллограмм (рис. 2) после экспоненциального роста температуры до T_1 начинается участок (l_m) с постоянной или слабо увеличивающейся до T_2 температурой, после которой следует её резкий рост. Подобный характер осциллограмм получен при горении смеси НА с углем [2], при горении жидких нитроэфиров, для которых этот участок имел большую протяженность (500-1000 мкм) [5]. Это происходит в результате прилипания жидкого слоя к горизонтальной части термопары при выходе её из к-фазы. Температура налипшего слоя НА, находящегося уже в газовой зоне, до полного его исчезновения не может быть выше температуры его диссоциации, а для нитроэфиров - не выше температуры их кипения. При давлении 6,18 МПа и выше указанный участок отмечается лишь на некоторых осциллограммах и его протяженность равна 3-8 мкм. Запись температуры в газовой зоне начинается лишь после полного исчезновения расплава НА со спая термопары, когда он находится на некотором расстоянии от поверхности горения. Поэтому записывается искаженный, завышенный градиент температуры. Через некоторое очень небольшое время термопара измеряет истинный градиент (ϕ на рис. 2), который использовали для расчета теплового баланса зон горения пороха. При таком подходе возможно определить участок на плато,

образованный за счет прилипания жидкого слоя к горизонтальной части термопары при выходе ее из расплава - заштрихованный участок на рис. 2). Очевидно, он начинается с точки А, в которую приходит пунктирная линия, и заканчивается в точке В, в которой происходит полное исчезновение прилипшей к термопаре жидкости. Поэтому за температуру поверхности (T_p) принимали точку А. Рис. 2 - Температурный профиль горения пороха 1 с 50% НА при давлении 4,34 МПа. Известно, что наибольшей трудностью при обработке исходных осциллограмм $T(\tau)$, даже полученных для индивидуальных веществ, является установление T_p , являющейся, как и энергия активации ведущей реакции, определяющим параметром в модели к-фазного горения. Особенно, как это указывается в [6], это относится к сложным смесевым системам, когда в к-фазе происходят фазовые превращения отдельных компонентов, термическое разложение наиболее реакционно-способных соединений, взаимодействие продуктов их распада с другими компонентами с образованием пор и пузырьков, в результате чего появляется тепловая неоднородность к-фазы. Поэтому понятие о поверхности горения во многих случаях не является физически обоснованным и определение её температуры является сложной задачей. Единственным фактором, способным дать физический смысл и количественное определение поверхности являются процессы испарения и сублимации. После определения T_p , зная скорость горения, исходную осциллограмму $T(\tau)$ перестраивали в зависимость $T(x)$, т.е. определяли профиль температуры в волне горения пороха. Очевидно, что при температуре T_1 в конце Михельсоновского слоя (l^*) происходит экзотермическое разложение НЦ и НГЦ, более термически устойчивых, чем НА. Эта, первая реакционная зона тепловыделения. Выше T_p находится вторая зона тепловыделения за счет термического разложения расплава НА, через который диффундируют продукты разложения пороха. Они, в частности NO [2], катализируют разложение НА. Образовавшиеся газы диспергируют расплав НА, образуя над ним сплошной слой тумана. Таблица 2 - Основные параметры волны горения пороха 1 с 50% НА в диапазоне давлений 1-10 МПа

p , МПа	1,22	2,26	4,34	6,18	8,34	9,7	U, мм/с	2,5	3,95	6,48	8,75	11,29	12,83	l^* , мм	0,015	0,019	0,010	0,009	0,010	0,005	0,034	0,031	0,026	0,023	0,023	0,023	-0,010	-0,015	-0,008	-0,007	-0,009	-0,006	l_m , мм	0,026	0,015	0,016	0,001	0,002	0,002	0,055	0,021	0,029	0,007	0,004	0,005	-0,026	-0,007	-0,013	0,000	-0,002	-0,002	T_p , К	16	22	21	36	18	23	665	702	767	789	813	824	-16	-23	-23	-35	-10	-20	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	2,14	1,18	6,32	1,55	4,19	4,82	10,33	11,71	17,17	18,69	21,02	22,36	-1,83	-2,29	-3,24	-3,79	-3,94	-1,82	T_3 , К	96	90	86	65	46	60	1797	2025	2061	2102	2174	2171	-60	-72	-172	-78	-76	-54	l_3 , мм	0,022	0,017	0,032	0,011	0,021	0,016	0,124	0,119	0,075	0,073	0,067	0,057	-0,027	-0,006	-0,024	-0,020	-0,011	-0,003	T_{max} , К	107	36	16	27	49	44	1981	2203	2250	2278	2351	2351	-190	-34	-16	-36	-57	-36	l_{max} , мм	0,051	0,021	0,009	0,025	0,033	0,015	0,224	0,196	0,191	0,165	0,142	0,131	-0,034	-0,031	-0,007	-0,032	-0,031	-0,009
Температура (T_2) этой зоны, включая "туман", не																																																																																																																																																																					

должна превышать температуру диссоциации НА. Это подтверждается полученными осциллограммами. Эта зона граничит с газовой зоной, в свою очередь, состоящей из участка с высоким градиентом температуры ($\phi = dT/dx$) (от T_2 до T_3), и участка с низким градиентом, в котором завершаются реакции с участием NO, H₂, CO и достигается максимальная температура горения (T_{max}) (рис. 2). Термодинамический расчет показал, что продукты горения ($p = 4$ МПа) состоят из 34,3% CO₂, 32,4% H₂O, 3,7% CO, 0,1% H₂, 24,8% N₂ и $T_{расч} = 2789$ К, т.е. в них содержится очень небольшое количество взрыво и экологически опасных газов (CO, H₂). Подчеркнем, что для исследуемого пороха с НА нет темной зоны, которая отделяет первичное пламя от вторичного при горении порохов без НА. Это также отчетливо просматривается на видеокадрах процесса горения образца с НА: яркое пламя сидит на поверхности. Отмеченные выше параметры волны горения пороха зависят от давления (табл. 2). Заметим, что в принципе можно считать, что поверхность горения проходит через точку В. Но это не изменяет подхода к выделению отдельных зон тепловыделения (см. выше). Теперь рассмотрим результаты экспериментов, полученных для образца, состоящего из 30% низкокалорийного пороха и 70% НА, скорость горения которого в 4,8 раза выше, чем пороха 1. Рис. 3 - Температурный профиль горения пороха 2 с 70% НА при давлении 6,26 МПа Исходные осциллограммы $T(\tau)$ качественно не отличаются от осциллограмм для пороха 1, поэтому их обработку проводили аналогичным образом (рис. 3). Полученные результаты представлены в табл. 3. Сравним параметры волны горения двух различных порохов. Прежде всего, отметим, что для медленно горящего образца с 70% НА толщина расплавленного слоя НА (l_m) более чем в 7,4 раза выше, чем для образца 1 с 50% НА. Толщина этого слоя с ростом давления от 1,2 до 10 МПа сильно уменьшается: для образца 1 в 11 раз и для образца 2 - в 6 раз. С учетом того, что некоторая часть этого слоя на осциллограмме связана с прилипанием НА к термопаре (слой между точками А и В) реальная толщина слоя будет примерно в 1,2-1,3 раза меньше. Именно эту величину слоя НА необходимо использовать при расчете времени его существования для определения степени распада НА. Видеосъемка процесса горения образца с 70% НА показала, что при пониженном давлении (1-6 МПа) горение образца происходит волнообразно - после ускоренного выгорания некоторого слоя наблюдается как бы некоторая "задержка". Отметим, что для этого образца l^* в 2,5 раза меньше толщины слоя НА. Для образца 1 толщина слоя НА превышает l^* лишь при давлении 1,22 МПа (в ~1,6 раза), а при более высоких давлениях она меньше прогреваемого слоя (в 1,5-5 раз). Относительно принятых нами значений T_p отметим, во-первых, что для образца на основе высококалорийного пороха они на 45-50К выше, чем у образца на основе низкокалорийного пороха, во-вторых, с ростом давления они увеличиваются, при этом для образца 1 величина T_p приближается к температуре диссоциации НА (при давлении 10 МПа различие между ними

составляет ~20К, а при $p = 4$ МПа ~50К). Таблица 3 - Основные параметры волны горения пороха 2 с 70% НА в диапазоне давлений 1-10 МПа

p , МПа	1,3	2,3	4,3	6,26	8,38	10,02
U , мм/с	1,17	1,87	3,1	4,2	5,32	6,14
l^* , мм	0,011	0,008	0,019	0,011	0,004	0,010
l_m , мм	0,187	0,199	0,074	0,027	0,046	0,016
T_p , К	31	19	14	24	23	41
$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	1,18	3,33	4,08	1,73	3,03	0,25
T_3 , К	57	128	50	100	93	67
l_3 , мм	0,088	0,128	0,085	0,027	0,021	0,041
T_{max} , К	115	58	75	23	26	34
l_{max} , мм	0,24	0,19	0,05	0,04	0,01	0,03

Градиент температуры в газовой зоне (ϕ), прилегающей к слою НА, для образца на основе высококалорийного пороха 1 с 50% НА при низком (2 МПа) давлении в ~2,4 раза выше, чем для образца 2 с 70% НА. С увеличением давления это различие уменьшается и при $p = 10$ МПа составляет ~1,1 раза. Температура T_3 в первой газовой зоне для обоих образцов растет с повышением давления от 1 до 3 МПа (обр. 1) или до 4 МПа (обр. 2) довольно резко, затем медленно и относительно слабо. Расстояние этой температуры от поверхности для обр. 1 очень мало: при $p = 1$ МПа ~0,13 мм и 0,07 мм при 10 МПа. Для образца 2 это расстояние значительно больше: при 1 МПа в ~3,5 раза, а при 8 МПа - в ~1,5 раза. На некоторых осциллограммах в газовой зоне выше $T_{дис}$ также имеется "плато" небольшой протяженности или даже падение температуры. Это можно объяснить попаданием капелек НА, диспергированных из к-фазы. Для образца 2, также как и для образца 1 между участками газовой зоны нет темной зоны. Как показано в [7] это связано с тем, что непосредственно над поверхностью горения низкокалорийного пороха происходит разложение паров ДБФ и диспергированных из к-фазы капелек ДНТ с образованием сажистых частиц, которые обуславливают свечение в зоне, непосредственно прилегающей к поверхности, и затем интенсивно сгорают в окислительной среде продуктов распада НА и обеспечивают быстрый рост температуры до T_3 . После T_3 температура в интервале давления до 3 МПа (обр. 1) или 4 МПа (обр. 2) повышается быстро, а затем с ростом давления относительно медленно приближается к максимальному значению. Достигнутые температуры при давлении 10 МПа для образца 1 на ~500К и для образца 2 на ~450К ниже расчетных значений. Это обусловлено потерями тепла термопарой за счет излучения [4]. При давлении ниже 3-4 МПа различие между расчетными и экспериментальными значениями ($\Delta T = 700-720$ К при $p = 1$ МПа) увеличивается, что обусловлено, как общеизвестно, незавершенностью реакций с участием NO. Расстояние от поверхности горения до максимальной температуры (l_{max}) с ростом давления (от 1 до 10 МПа) значительно

уменьшается (для обр. 2 в ~6 раз). Прежде чем составить тепловой баланс к-фазы при горении порохов сравним значения T_p с температурами кипения пластификаторов и температурой диссоциации НА. Для НГЦ, ДНДЭГ значения $T_{кип}$ взяты из [5]. $T_{кип}$ для ДБФ [8], ДНТ [9] и НА [10] рассчитывали по зависимостям давления упругости их паров, установленными в диапазоне относительно низких температур: для ДБФ - 298-473К, для ДНТ - 308-523К, для НА - 442-520К. Оказалось, что только температура кипения ДНТ значительно выше, чем T_p пороха 2. Поэтому жидкий ($T_{пл} = 50-54^\circ\text{C}$) и термостойкий ДНТ при всех давлениях должен диспергироваться из к-фазы, а ДБФ - испаряться. Как показал расчет, степень первичного распада НГЦ и ДНДЭГ при всех давлениях при полученных значениях T_p достаточно высока (см. далее). Можно полагать, что НА при давлениях, когда значения T_p меньше, чем температура его диссоциации, будет разлагаться в к-фазе и диспергироваться из неё. На основании полученных результатов с учетом затраты тепла на фазовые переходы и плавление НА, на испарение неразложившегося НА и на испарение ДБФ (для образца 2) составлен тепловой баланс к-фазы: $m_p \cdot [c_p(T_p - T_0)] + m_{НА} \cdot [c_p(T_p - T_0)]_{НА} + Q_{ф.п} + пл. НА + Q_{иНА} (1 - \eta_{НА}) + m_{ДБФ} Q_{иДБФ} = q_\lambda + Q_k$ где m_p - массовая доля базового пороха (0,5 для образца 1 и 0,3 для образца 2); $m_{НА}$ - массовая доля НА (0,5 для пороха 1 и 0,7 для образца 2); $m_{ДБФ}$ - массовая доля ДБФ (0,02 для образца 2 с 70% НА); c_p - средняя теплоемкость к-фазы (1,46 Дж/г.К для пороховой части и 2,05 Дж/г.К для НА [11]); $Q_{ф.п} + пл. НА$ - теплота фазовых переходов и плавления НА (143,9 Дж/г [12]: с учетом массового содержания НА в образце этот вклад составляет 72 Дж/г для образца с 50% НА и 101 Дж/г для образца с 70% НА); $Q_{иНА}$ - теплота испарения НА (2173 Дж/г [10]); $Q_{иДБФ}$ - теплота испарения ДБФ (335,8 Дж/г [8]); q_λ - тепло, поступающее в к-фазу теплопроводностью из зоны вблизи поверхности горения ($= (\lambda/\rho U) \cdot \rho \cdot \dot{Q}$, Дж/г); Q_k - тепловой эффект реакций в к-фазе (состоит из двух частей: тепловой эффект базового пороха ($Q_{к.п}$) и тепловой эффект НА ($Q_{к.НА}$)). $Q_k = Q_{к.п} + Q_{к.НА}$ Результаты теплового баланса представлены в таблице 4. Таблица 4 - Тепловой баланс к-фазы исследованных порохов с НА

Пара-метр № обр.	р, МПа	2	4	6	8	10	$Q_{иНА} (1-\eta_{НА})$ Дж/г	1	979	888	832	804	801	2	1240	666	350	182	81	
Левая часть, Дж/г		1765	1767	1769	1783	1816	2	2023	1557	1310	1192	1134	q_λ , Дж/г	1	148	127	111	100	93	
		2	115	157	173	179	178	Q_k , Дж/г	1	1618	1640	1658	1683	1723	2	1908	1400	1136	1013	956
ϵ , %		1	92	93	94	94	95	2	94	90	87	85	84	$\epsilon = (Q_k / (Q_k + q_\lambda)) \cdot 100$						

Видно, что для образца 1 значение q_λ с увеличением давления уменьшается в ~1,5 раза, а для образца 2 - напротив примерно также, но увеличивается. Естественно, что тепловой поток из газа (q_λ) будет расходоваться на испарение (диссоциацию) НА: $NH_4NO_3 \leftrightarrow NH_3 + HNO_3$, $\Delta H_{дисс} = 2173$ Дж/г. За счет этого потока для образца 1 степень диссоциации НА в интервале давления 2 - 10 МПа изменяется от 13,6 до 8,6%, а для образца 2 - от 8 до 13,5%. Остальное количество НА разлагается во второй зоне

тепловыделение в контакте с продуктами распада порохов (а для образца 2 и в присутствии паров ДБФ), проходящими через этот слой. Относительно величины Q_k при горении порохов с НА отметим следующее. Известно, что при горении порохов без НА в реакционном слое к-фазы, протяженность которого составляет $\sim 10\%$ от прогретого слоя, тепловыделение происходит за счет взаимодействия NO_2 , образовавшегося на начальной стадии разложения нитроэфиров, с исходной молекулой или с её остатком. При этом происходит лишь частичное восстановление NO_2 до NO , а образовавшиеся газы диспергируют значительную долю реакционного слоя. В результате этого тепловой эффект в к-фазе (Q_k) значительно меньше, чем при полном восстановлении NO_2 до NO (Q_{NO}). Так, при горении высококалорийного пороха 1 величина Q_{NO} при давлении 2 МПа равна 1985 Дж/г, а значение $Q_k = 476$ Дж/г [13] (т.е. диспергируется $\sim 75\%$ пороха), а для низкокалорийного пороха 2 Q_{NO} равно 1405 Дж/г, а $Q_k = 435$ Дж/г [14] (диспергируется $\sim 70\%$ пороха). Безусловно, что при горении порохов с НА диспергирование пороха затруднено, так как над разлагающимися прослойками пороха (при $T \approx T_p$) находится слой расплава НА, высота которого значительно превосходит (особенно при пониженном давлении) ширину реакционного слоя и всего прогретого слоя. При этом промежуточные продукты распада пороха, проходя через расплав НА, будут продолжать реагировать между собой, значительно увеличивая долю прореагировавшего NO_2 , и, следовательно, увеличивая Q_k . Максимальное количество тепла (Q_{NO}) выделится при полном восстановлении NO_2 до NO . Расчет показывает, что при изменении давления от 2 до 10 МПа для пороха 1 с 50% НА Q_{NO} увеличивается от 992 до 1018 Дж/г, а для пороха 2 с 70% НА - от 344 до 402 Дж/г. Из табл. 4 видно, что основное количество тепла для распространения горения обоих образцов выделяется в к-фазе в двух зонах тепловыделения: 92-95% для образца 1 и 94-83% для образца 2. При этом максимальная доля тепла, выделяющегося в первой зоне тепловыделения за счет разложения пороха для образца 1 может составлять $\sim 60\%$, а для образца 2 - гораздо меньше (17%). Это совершенно понятно, так как для образца 1 использован высококалорийный порошок ($Q_{ж} = 5619$ кДж/кг), а для образца 2 - низкокалорийный порошок, значение $Q_{ж}$ для которого в $\sim 2,5$ раза меньше. Выводы 1. С использованием микротермопар, видеосъемки и электронного микроскопа изучен механизм горения двух порохов с высоким содержанием НА, отличающихся по составу скорости горения: образца 1 на основе высококалорийного пороха с 50% НА и образца 2 на основе низкокалорийного пороха с 70% НА. 2. Показано, что на поверхности горения формируется слой расплава НА, толщина которого зависит от состава пороха и давления, при котором происходит горение. Под этим слоем происходит тепловыделение при температуре T_p , в основном, за счет разложения прослоек пороха между каплями НА (первая зона тепловыделения). Образующиеся газы диффундируют через слой расплава НА, способствуя его разложению (вторая

зона тепловыделения). Температура этого слоя почти не изменяется и несколько меньше или близка (при повышенном давлении) к температуре диссоциации НА. С ростом давления значение T_p увеличиваются, при том для образца 1 они на 40-50К выше, чем для медленногорящего образца 2. В газовой фазе также имеется две зоны тепловыделения. В первой зоне благодаря высокой концентрации газообразного окислителя (NO_2 , NO) достигается высокий градиент температуры; при этом тепловой поток из этой зоны расходуется на диссоциацию неразложившейся части НА. Во второй зоне, градиент температуры в которой значительно меньше, чем в первой, происходит догорание CO и H_2 за счет реакций с NO . Установлено, что горение порохов происходит по к-фазной модели, при этом для образца на основе высококалорийного пороха с 50% НА основное количество тепла для распространения горения выделяется за счет разложения пороха, а для образца на основе низкокалорийного пороха с 70% НА за счет разложения жидкого слоя НА, ускоряемого продуктами распада пороха.