

## ВЛИЯНИЕ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ

А. П. Денисюк, Ю. Г. Шепелев, Д. Л. Русин, И. В. Шумский

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва

Для увеличения энергетических характеристик баллистических порохов в их состав вводятся мощные взрывчатые вещества (ВВ) — гексоген или октоген. Их влияние на катализ горения порохов в литературе почти не освещено. В статье рассматривается роль гексогена и октогена в катализе горения баллистических порохов. Экспериментально исследованы пороха, имеющие различный состав и энергетику. Найдено, что гексоген или октоген уменьшают скорость горения баллистических порохов (без катализаторов) средней и повышенной калорийности независимо от того, как они влияют на энергетику порохов и характеристики их горения. Показано, что если катализаторы влияют на скорость горения пороха, то добавление гексогена или октогена к этому пороху (сверх 100 %) не уменьшает относительную эффективность катализа, а даже несколько увеличивает ее.

Известно, что для увеличения энергетики баллистических порохов в их состав вводятся мощные взрывчатые вещества (ВВ) — гексоген, октоген. Закономерности горения таких составов изучены в достаточной степени [1–4]. Однако влияние катализаторов на скорость горения порохов с указанными ВВ в литературе освещено слабо. Например, в [2] отмечается, что при введении в топливо октогена влияние катализаторов уменьшается. Следует также отметить слабое действие катализаторов на горение смесей циклических нитраминов с полимерными связующими и без них [5–8].

Можно полагать, что катализаторы способны существенно влиять на горение баллистических порохов с октогеном (гексогеном), так как скорость их горения определяется баллистической основой: нитроцеллюлоза — нитроглицерин [3, 4].

В настоящей работе исследовано влияние различных катализаторов на горение баллистических порохов, содержащих гексоген или октоген, с целью выяснения роли этих ВВ в катализе горения.

Скорость горения определяли при нормальной температуре в приборе постоянного давления с фоторегистрацией процесса горения в среде азота в интервале давления  $p = 0,1 \div 20$  МПа. Образцы имели диаметр 7 мм и бронировались по боковой поверхности прозрачными поливинилхлоридными трубками. Полученные экспериментальные данные по скоро-

сти горения в зависимости от давления аппроксимировались в логарифмических координатах уравнением  $u = Bp^{\nu}$  путем применения метода наименьших квадратов. Точность определения скорости горения составляла  $\approx 5\%$  при доверительной вероятности 0,95. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной  $Z = u_k/u_0$ , где  $u_k$  и  $u_0$  — скорости горения образцов с катализатором и без него соответственно. Энергетику характеризовали расчетной величиной  $Q_l$  — калорийностью горения пороха при постоянном объеме (вода жидкая).

В качестве базовых брали пороха различного состава и энергетики (табл. 1). Для выяснения особенностей катализа горения порохов с указанными ВВ исследовали действие катализаторов на горение порохов с ВВ и без них. Использовали различные катализаторы, в том числе и в сочетании с сажой.

### ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ПОРОХОВ С ГЕКСОГЕНОМ

В первой серии опытов базовым был порох А1 состава: нитроцеллюлоза (НЦ) — 56,7 %, нитроглицерин (НГЦ) — 36,7 %, динитротолуол (ДНТ) — 2,8 %, технологические и другие добавки — 3,8 %,  $Q_l = 4397$  кДж/кг. В качестве катализатора вводили комбинированную добавку 1 % PbO + 1,5 % ButCu (бутирата меди), которая существенно изменяет зависимость  $u(p)$  этого пороха (рис. 1).

Таблица 1

Характеристика и основные свойства базовых порохов  
и порохов с ВВ на их основе

Базовые составы и ВВ	Содержание ВВ, % (сверх 100 %)	$Q_l$ , кДж/кг	Характеристики горения при $p = 4$ МПа	
			$u$ , мм/с	$u/u_{00}$
А1 + гексоген	—	4397	7,9 ( $u_{00}$ )	—
	10	4509	6,7	0,85
	15	4558	6,4	0,81
	25	4643	6,0	0,76
А2 (типа Н)	13,4	3767	4,8	—
Н + гексоген	—	3752	5,5 ( $u_{00}$ )	—
	40	4288	4,8	0,87
А3 (на основе смесового пластификатора) + октоген	—	4435	7,7 ( $u_{00}$ )	—
	11,1	4552	5,6	0,73
	33,3	4727	5,3	0,69
	100	5019	4,7	0,61
А4 (на основе НГЦ) + октоген	—	5629	10 ( $u_{00}$ )	—
	33,3	5622	6,4	0,64
	100	5616	4,8	0,48
Гексоген	—	5627	8,2	—
Октоген	—	5602	7,7	—

Примечание.  $u_{00}$  — скорость горения без катализатора и ВВ.

В порох сверх 100 % вводили 3, 10 и 25 % гексогена. Удельная поверхность исходного гексогена  $\approx 440$  см<sup>2</sup>/г, а средний диаметр частиц 75 мкм, однако в процессе изготовления пороха (при вальцевании пороховой массы) частицы измельчались до  $\approx 40$  мкм. Добавление гексогена в порох без катализаторов приводило к снижению скорости горения, и тем большому, чем выше содержание гексогена (см. рис. 1).

Катализаторы оказывают достаточно сильное влияние на скорость горения как базового пороха, так и образцов пороха с различным содержанием гексогена. При этом при  $p = 3 \div 7$  МПа скорость горения всех образцов почти не зависит от давления. Различия скоростей горения катализированных образцов с гексогеном и без него заметно меньше, чем у образцов без катализатора. Так, образец с 3 % гексогена горит с той же скоростью, что образец без него, а с 10 и

25 % ВВ — всего лишь на  $5 \div 7$  % медленнее. Поэтому с введением гексогена в состав пороха относительное влияние катализаторов ( $Z$ ) на скорость горения возрастает (рис. 2).

Максимальное увеличение скорости горения наблюдается при  $p = 1 \div 1,5$  МПа: для образца без гексогена скорость увеличивается в 1,4 раза, а для образцов с 10 и 25 % ВВ — в 1,8 и 2,2 раза соответственно.

Анализ фоторегистрограмм горения образцов пороха показал, что протяженность темной зоны над поверхностью горящего пороха ( $h$ ) уменьшается с увеличением содержания в нем гексогена, особенно при  $p < 3$  МПа. Сокращение темной зоны нельзя объяснить только снижением скорости движения газов из-за уменьшения скорости горения при введении гексогена, поскольку степень уменьшения этих скоростей различна. Поэтому влияние гексогена на процессы в газовых зонах характеризу-

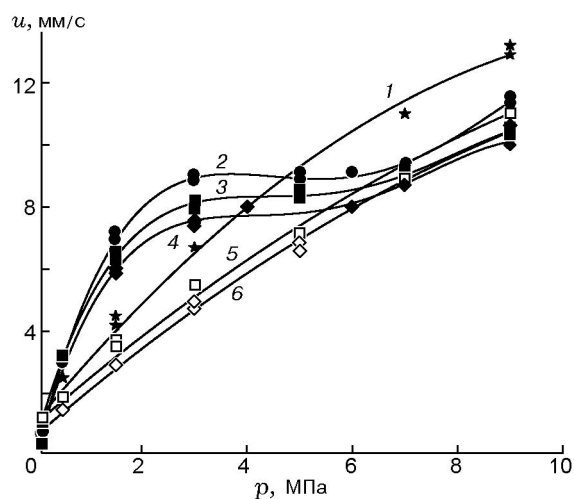


Рис. 1. Зависимость скорости горения пороха А1 от давления:

1 — без катализаторов и гексогена, 2 — с комбинированным катализатором (1% РbО+1,5% ВutCu) и без гексогена, 3 — с 10% гексогена и катализатором, 4 — с 25% гексогена и катализатором, 5 — с 10% гексогена и без катализатора, 6 — с 25% гексогена и без катализатора

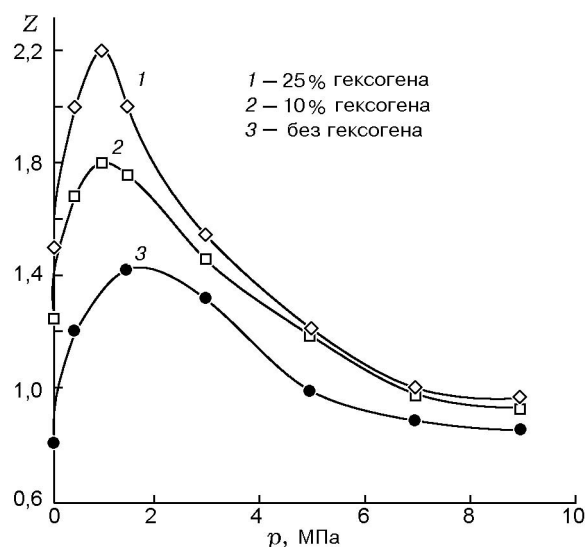


Рис. 2. Влияние гексогена на эффективность действия (Z) комбинированного катализатора горения (1% РbО + 1,5% ВutCu) в порохе А1 при различных давлениях

ли отношением  $h/u$ , которое пропорционально времени завершения газовых реакций в пределах темной зоны горящего пороха.

Из табл. 2 видно, что отношение  $h/u$  с увеличением содержания гексогена монотонно уменьшается для образцов как с катализаторами, так и без них. Это свидетельствует об увеличении интенсивности реакций в газовой фазе при введении гексогена в порох. При этом во всех случаях величина  $h/u$  для катализированных образцов имеет тенденцию к снижению по сравнению с образцами без катализаторов, т. е. катализаторы также сокращают время реакций в газовой зоне.

Таблица 2

Влияние гексогена, вводимого в базовый порох А1 ( $Q_l = 4397$  кДж/кг), на относительные времена протекания реакций ( $h/u$ ) в газовой зоне при  $p = 1,5$  МПа

Содержание гексогена, % (сверх 100%)	$h/u$ , с	
	Образцы без катализатора	Образцы с катализатором
0	1,4	1,3
5	1,15	1,12
15	0,8	0,6
25	0,6	0,5

Заметим, что при введении ВВ в порох калорийность последнего увеличивалась (например, при введении 25% гексогена — на 246 кДж/кг). Это могло отразиться на эффективности действия катализаторов. Поэтому было изучено влияние катализаторов на горение порохов одинаковой калорийности с гексогеном и без него. Использовали порох Н ( $Q_l = 3752$  кДж/кг) и образец пороха, в котором соотношение полимер — пластификатор было таким же, как у пороха Н, но при уменьшенном количестве НГЦ. Порох А2 имел состав: 50% коллоксилина, 22,7% нитроглицерина, 11,5% динитротолуола, 11,8% гексогена, 3% централита и 1% вазелинового масла ( $Q_l = 3767$  кДж/кг).

Был исследован также порох Н, в который вводилось 40% гексогена (сверх 100%), что увеличило калорийность пороха до 4288 кДж/кг, т. е. до калорийности базового пороха, исследованного в первой серии экспериментов. В этих образцах также применяли комбинированный катализатор 1% РbО + 1,5% ВutCu.

Из рис. 3 видно, что катализаторы качественно одинаково влияют на горение порохов с гексогеном и без него, но образцы с гексогеном горят несколько медленнее порохов без гексогена, но с тем же значением  $Q_l$ . При этом эффек-

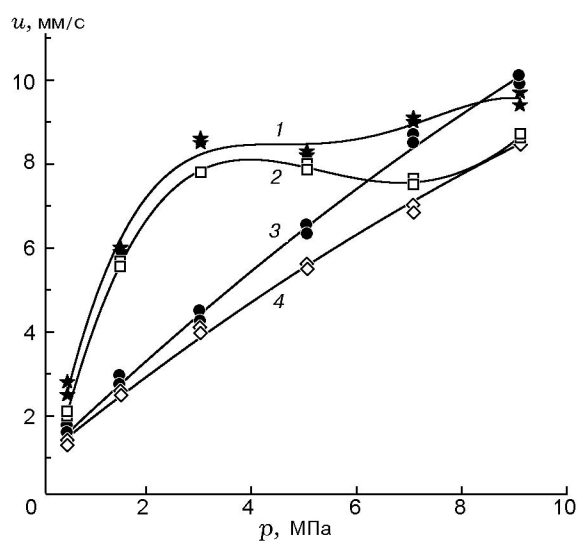


Рис. 3. Влияние катализаторов на скорость горения порохов с одинаковой энергетикой:

1 — порошок Н с 1% PbO + 1,5% ButCu, 2 — порошок А2 с 1% PbO + 1,5% ButCu, 3 — порошок Н без гексогена, 4 — порошок А2 с 11,8% гексогена

тивность действия катализаторов в порохах с гексогеном примерно такая же (или несколько выше), как и в порохах без него (табл. 3).

Если же катализаторы не влияют на горение базового пороха (или очень слабо увеличивают скорость горения), то введение гексогена не приводит к повышению эффективности действия катализатора. Так, комбинированный катализатор 1% PbO + 1,5% ButCu всего лишь на  $\approx 5\%$  увеличивает скорость горения пороха, состоящего из 51,5% НЦ, 46,3% НГЦ и 2,2% технологических и других добавок ( $Q_l = 5060$  кДж/кг). При введении в этот порошок 38% гексогена (сверх 100%) влияние катализаторов не усиливается.

## КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ С ОКТОГЕНОМ

Исследования проведены с базовыми порохами различного состава (см. табл. 1). В порошок А3 на смесевом пластификаторе НГЦ — ДНДЭГ, взятом в соотношении 1 : 1 (ДНДЭГ — динитрат диэтиленгликоля), катализаторы добавляли за счет уменьшения количества октогена. Порошок имел состав: 36,6% НЦ, 18,4% НГЦ, 18,4% ДНДЭГ, 1,6% технологических и других добавок, 33% октогена (сверх 100%) с размером исходных частиц  $\approx 50$  мкм.

В высокоэнергетический ( $Q_l = 5629$  кДж/кг) базовый порошок А4, состоящий из 38,9% НЦ, 58,3% НГЦ и 2,8% технологических и других добавок, вводили 100% октогена (сверх 100%), а катализаторы добавляли за счет уменьшения пластифицированной основы пороха. Таким образом, порошок имел состав: 50% полимерной основы пороха (включая технологические добавки вместе с катализаторами) и 50% октогена.

Для более правильной оценки влияния катализаторов на горение пороха без октогена (связки) и с октогеном в их составы вводили одинаковое количество катализаторов в пересчете на связку, т. е. для образца с 50% октогена количество катализатора на весь состав было в два раза меньше, чем для состава без октогена.

Октоген снижает скорость горения базовых составов (рис. 4, 5). Например, при введении октогена в состав А3 скорость горения при  $p = 4$  МПа уменьшается в  $\approx 1,5$  раза. Этот состав хорошо катализируется комбинированным катализатором — 1,5% фталата меди-свинца (ФМС) в сочетании с 0,5 и 1% сажи. Из рис. 4 видно, что катализаторы сильно влияют как на горение базового пороха А3, так и на горение состава с октогеном, при этом скоро-

Таблица 3

Эффективность действия ( $Z$ ) катализаторов в порохах с гексогеном и без него при одинаковой калорийности

$Q_l$ , кДж/кг	Порох	$Z$		
		$p = 1$ МПа	$p = 3$ МПа	$p = 6$ МПа
3752	с гексогеном	2,20	1,90	1,25
	без гексогена	2,20	1,90	1,13
4397	с гексогеном	1,75	1,50	1,08
	без гексогена	1,40	1,25	0,90

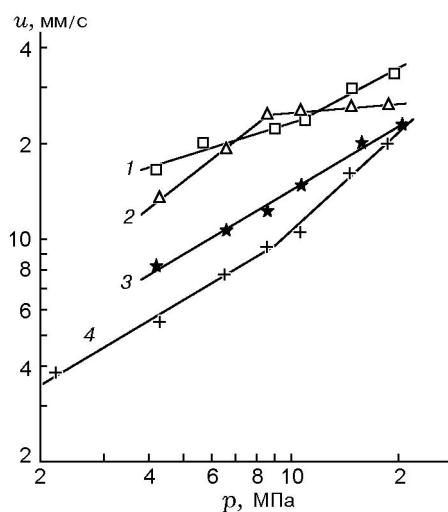


Рис. 4. Влияние октогена на скорость горения пороха А3 при различных давлениях:

1 — 1,5% фталата меди-свинца (ФМС) + 0,5% сажи без октогена, 2 — 1,5% ФМС + 0,5% сажи с 23% октогена, 3 — порох А3 без октогена и катализаторов, 4 — порох А3 с 25% октогена

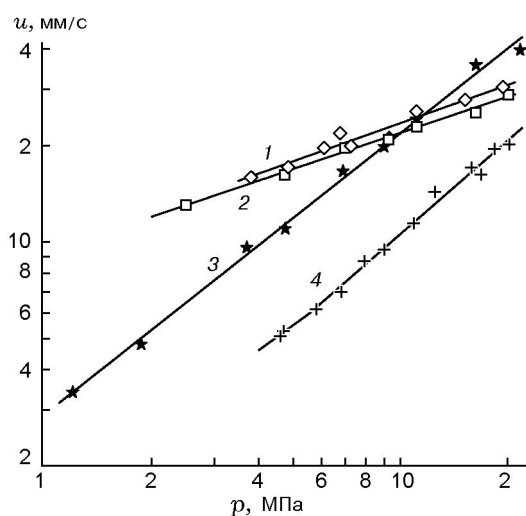


Рис. 5. Влияние октогена на скорость горения пороха А4 при различных давлениях:

1 — 5% салицилата свинца (SalPb) + 2,4% сажи без октогена, 2 — 2,5% SalPb + 1,2% сажи с 50% октогена, 3 — порох А4 без октогена и катализаторов, 4 — порох А4 с 50% октогена

сти горения катализированных образцов в широком интервале давления довольно близки.

Эффективность действия катализаторов на скорость горения базового пороха несколько меньше, чем для образца с октогеном (частично это может быть связано с тем, что содержание катализаторов в нем при пересчете на связку примерно в 1,2 раза меньше, чем в образце с октогеном).

Аналогичная картина наблюдается и для высокоэнергетических образцов на основе НГЦ без октогена и с октогеном (см. рис. 5). Катализаторы (салицилат свинца (SalPb) с сажей) существенно влияют на их горение, и катализированные образцы с октогеном и без него почти не отличаются скоростями горения, в то время как образец с октогеном без катализаторов горит заметно медленнее, чем образец без октогена. Поэтому значение  $Z$  для образцов с октогеном существенно выше, чем для базового топлива, например, при  $p = 4$  МПа более чем в два раза (3,5 и 1,6).

Для выяснения роли гексогена и октогена в катализе горения порохов, содержащих эти ВВ, было изучено влияние катализаторов на скорость горения самих ВВ. Эксперименты показали (рис. 6), что комбинированные катализаторы с сажей существенно изменяют ( $Z \approx 1,5$ ) скорость горения этих ВВ лишь в области низкого давления: для гексогена — при  $p \lesssim 1,5$  МПа, для октогена —

при  $p \lesssim 0,5$  МПа. При этом горение гексогена катализируется значительно сильнее, чем горение октогена. Отметим, что при горении нитрамина линейной структуры — этилендинитрамина (ЭДНА) — воздействие катализаторов проявляется гораздо сильнее и в более широком диапазоне давления. Характерно, что свинцово-медный катализатор без сажи почти не влияет на горение всех трех нитраминов.

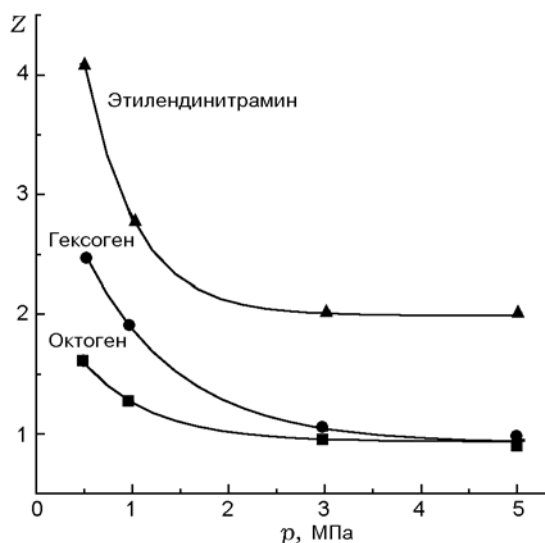


Рис. 6. Эффективность действия комбинированного катализатора 1,5% PbO + 3% ацетата меди + 0,8% сажи на скорость горения нитраминов при различных давлениях

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали эксперименты, гексоген и октоген снижают скорость горения двухосновных порохов средней и повышенной калорийности независимо от того, увеличивают ли они энергетику или несколько снижают ее и горят ли они медленнее или быстрее, чем порох (см. табл. 1). Это, как отмечалось в [3, 4], можно объяснить тем, что горение порохов с мелкодисперсными частицами этих ВВ определяется процессами в баллиститной основе (реакциями в конденсированной фазе (к-фазе)). Гексоген и особенно октоген, являясь гораздо более термостойкими, чем основные компоненты порохов (НЦ, НГЦ, ДНДЭГ), в к-фазе лишь разбавляют систему и требуют затрат тепла на свое плавление, снижая тем самым температуру поверхности и скорость тепловыделения в к-фазе [3]. Более того, по данным [3] октоген даже несколько снижает градиент температуры над поверхностью и интенсифицирует реакции лишь в пламенной зоне, не влияющей на скорость горения. Это относится и к гексогену, который сокращает время протекания реакций в темной зоне (см. табл. 2).

Из полученных результатов следует, что если катализаторы влияют на скорость горения того или иного пороха, то введение в его состав гексогена или октогена (сверх 100 %, т. е. без изменения соотношения компонентов пороха) не снижает или даже повышает (иногда значительно — более чем в два раза) эффективность их действия. Это происходит, в основном, за счет снижения скорости горения пороха без катализаторов при введении ВВ в его состав.

Обнаруженное влияние октогена и гексогена на эффективность действия катализатора можно объяснить следующим образом.

Известно, что катализ горения происходит лишь при условии, что на поверхности горения формируется развитый сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора без их агломерации. Таким образом, на поверхности горения формируется особая зона, в которой протекают интенсивные химические реакции, и она становится ведущей зоной, определяющей скорость горения [9]. На влияние катализаторов в зоне над поверхностью горения указывалось ранее в [10, 11].

Сажистый каркас формируется из волокон НЦ при наличии в порохах компонентов,

понижающих скорость горения, таких, как динитротолуол, дибутилфталат, дифениламин и т. п. На поверхности горения порохов на основе НГЦ, не содержащих указанных компонентов, каркас практически отсутствует (чем больше содержание НГЦ, тем меньше возможность образования каркаса). На скорость горения таких порохов катализаторы почти не влияют, но их действие начинает значительно проявляться при добавлении в порох сажи, из которой формируется мощный каркас.

При добавлении гексогена или октогена в порох, способный при горении образовывать каркас (т. е. способный к катализу), возможности образования каркаса даже увеличиваются, поскольку снижается скорость горения и уменьшается градиент температуры над поверхностью. В результате этого эффективность действия катализаторов, как правило, возрастает (см. рис. 3). Следует отметить, что увеличение эффективности действия катализаторов при введении гексогена и октогена в состав пороха мало связано с их влиянием на горение непосредственно самих ВВ, так как действие катализаторов на горение этих ВВ проявляется только при очень низком давлении (см. рис. 6).

Если при горении исходного пороха каркас не образуется, то введение указанных ВВ (в исследованных количествах) не приводит к образованию разветвленного каркаса, обеспечивающего условия для интенсивного катализа.

К аналогичным выводам можно прийти и при несколько другом подходе, а именно если рассматривать влияние гексогена или октогена на горение пороха с катализаторами. Экспериментально установлено, что добавление этих компонентов в состав порохов с катализаторами мало отражается на скорости их горения. Это можно объяснить тем, что в области давлений, при которых катализаторы значительно увеличивают скорость горения ( $Z \geq 2$ ), основное количество тепла, необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса на поверхности горения (табл. 4). При введении октогена или гексогена в такой порох структура волны горения над поверхностью пороха существенно не изменяется, и эта зона остается ведущей. Поэтому скорость горения почти не меняется, несмотря на то, что ВВ поглощают тепло в к-фазе, реакции в которой не играют главной роли в распространении горения.

Таблица 4

Доля теплоприхода из зоны над поверхностью пороха ( $\varepsilon$ ) в тепловом балансе при горении пороха Н с катализаторами [9]

Катализатор	$p$ , МПа	$Z$	$\varepsilon$ , % <sup>*)</sup>
Без катализатора	2–10	—	10–17
1% PbO <sub>2</sub>	3,0	1,7	40
	7,0	1,1	19
2% PbO <sub>2</sub>	1,5	3,0	75
	6,0	1,3	22
0,5% PbO <sub>2</sub> + 1% CuO	4,0	2,3	89
	7,0	2,7	94
	9,0	2,2	91

Примечание. <sup>\*)</sup>  $\varepsilon = q_{\lambda} / [c_p(T - T_0)] \cdot 100$  %, где  $q_{\lambda} = (\lambda/\rho u) (dT/dx)$  — количество тепла, поступающего в к-фазу теплопроводностью из зоны над поверхностью горения;  $\rho$  — плотность пороха;  $u$  — скорость горения;  $dT/dx$  — градиент температуры над поверхностью горения;  $c_p$  — теплоемкость к-фазы пороха;  $T$  — температура поверхности горения;  $T_0$  — начальная температура пороха (см. [9]).

## ВЫВОДЫ

- Гексоген и октоген снижают скорость горения баллиститных порохов средней и повышенной калорийности независимо от их влияния на энергетические характеристики. Происходит это потому, что, будучи более термостойкими веществами, чем основные компоненты порохов, они (за счет затрат тепла на свой нагрев и плавление) отрицательно влияют на тепловой баланс к-фазы, реакции в которой являются ведущими.

- Добавление гексогена или октогена в порох не снижает эффективности катализа, поскольку эти ВВ не изменяют существенно структуру зоны горения над поверхностью пороха, т. е. не затрудняют образование на горячей поверхности сажистого каркаса, каталитические реакции на котором являются ведущими.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sumi K., Kubota N., Andoh E., Shiromoto K. Gas phase details of HMX based CMDB propellants // Proc. 12th Intern. Symp. Space Technol. and Sci. Tokyo, 1977. P. 483–488.
2. Lengelle G., Bizot A. Combustion des differents properegols solides // Memorial de l'Artilerie francaise. 1986. T. 60, N 232. P. 157–211.
3. Зенин А. А., Финяков С. В., Пучков В. М. и др. Влияние октогена на механизм горения баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 42–52.
4. Денисюк А. П., Шабалин В. С., Шепелев Ю. Г. Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 5. С. 59–69.
5. The Fundamental Study of HMX Composite Propellant and its Practical Application // National Aerospace Lab., Tokyo (Japan). HMX Propellant Research Group. Scientific and Technical Aerospace Reports («STAR»). 1986. V. 24, N 11. P. 1750. N 86-20582 (NAL-TR-875).
6. Kubota N. Physicochemical processes of HMX propellant combustion // 19th Symp. (Intern.) Combustion. Haifa, Aug. 8–13, 1982. Pittsburgh, Pa, 1982. P. 777–784.
7. Бекстед М. В., Маккарти К. П. Модельные расчеты для смесевых топлив на основе октогена // Ракет. техника и космонавтика. 1982. Т. 20, № 2. С. 115–126; AIAA Journal. 1982. V. 20, N 1. P. 106–115.
8. Raman K. V., Singh H. Ballistic modification of RDX-based CMDB propellants // Propellants, Explosives and Pyrotechnics. 1988. V. 13. P. 149–151.
9. Денисюк А. П., Демидова Л. А., Галкин В. И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 32–40.
10. Денисюк А. П., Фогельзанг А. Е. Температурные профили при горении баллиститного пороха с аномальной зависимостью скорости горения от давления // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. XIV, вып. 6. С. 861–864.
11. Мальцев В. М., Саммерфильд М. О механизме действия каталитических добавок на процесс горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 133–139.

Поступила в редакцию 1/XII 1999 г.