

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОКТОГЕНА И СВЯЗУЮЩЕГО, СПОСОБНОГО К САМОСТОЯТЕЛЬНОМУ ГОРЕНИЮ

А. П. Денисюк, В. С. Шабалин, Ю. Г. Шепелев

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

Изучены закономерности горения различных систем, состоящих из активного связующего, способного к самостоятельному горению, и октогена. Установлено, что в зависимости от дисперсности октогена и соотношения скоростей горения связующего и октогена топливо может гореть либо как единая система, либо по эстафетной модели, либо по прослойкам связующего. Поэтому скорость горения системы при введении октогена может уменьшаться, увеличиваться и оставаться неизменной.

Известны различные типы энергетических конденсированных систем, способных к самостоятельному горению без доступа окислителя извне (пороха, твердые топлива, пиротехнические смеси). Закономерности горения некоторых из них (баллистических порохов, топлив на основе перхлората аммония (наполнителя) и связующего, не способного к самостоятельному горению) достаточно хорошо изучены. Имеются смеси, в которых быстрогорящее вещество распределено в инертном связующем (не способном к самостоятельному горению) или разбавлено инертным наполнителем. Горение таких порошкообразных смесей изучено в [1]. В меньшей степени исследованы системы, состоящие из активного связующего и наполнителя, каждый из которых способен к горению в индивидуальном виде. Их можно разделить на две группы:

- 1) составы, в которых скорость горения наполнителя выше скорости горения связующего;
- 2) составы, в которых скорость горения наполнителя меньше скорости горения связующего.

Теоретически механизм горения двухкомпонентных смесей 1-й группы рассмотрен в [2, 3]. Однако экспериментальные данные в этих работах не приведены. К обеим группам могут относиться топлива на основе активных связующих, содержащих октоген [4–10]. Интерес к октогену обусловлен его высокими энергетическими характеристиками и термической стабильностью. В составе продуктов горения таких топлив отсутствует HCl (в отличие от топлив на основе перхлората аммония).

Во многих работах обнаружено, что топлива, содержащие октоген, горят медленнее, чем связующее, несмотря на то, что сам октоген горит несколько быстрее связующего. Предполагается [4], что частицы октогена в к-фазе ведут себя как инертный наполнитель, который газифицируется на поверхности горения. В этом случае можно говорить о том, что октоген приводит к снижению скорости горения связующего. Кроме того, при рассмотрении систем, состоящих из связующего, способного к самостоятельному горению, и инертного наполнителя (типа SiO_2), вообще можно говорить только об изменении скорости горения связующего за счет введения наполнителя. Такой подход позволяет количественно оценивать степень влияния добавок на скорость горения системы относительно скорости горения связующего в отсутствие наполнителя. В данной работе влияние наполнителя на скорость горения связующего оценивали величиной $Z = U_T/U_{св}$, где U_T и $U_{св}$ — скорости горения топлива и связующего соответственно. Эта величина приводится при давлении $p = 8$ МПа, поскольку некоторые образцы с большим количеством инертного наполнителя (SiO_2) при меньшем давлении не горят.

В [6] показано, что октоген повышает скорость горения связующего, но причины этого не обсуждаются. В большинстве работ влияние дисперсности октогена на скорость горения топлива специально не изучалось, и в каждой конкретной работе использовался октоген определенной дисперсности. В [4] указано, что скорость горения топлива не зависит от размера частиц октогена.

Таблица 1

Характеристики связующих для модельных образцов топлив
(типа каучук + пластификатор) и октогена

Номер связующего	Пластификатор	Q_k , кДж/кг	ρ , г/см ³	U , мм/с, при $p = 8$ МПа	Значение ν при $p = 2 \div 14$ МПа
1	НГЦ + АП (1 : 1)	1577	1,500	43,6	0,62
2	НГЦ + АП (3 : 1)	2967	1,530	24,0	0,75
3	НГЦ + ПТ (4 : 1)	3730	1,560	21,2	0,64
4	Порох А	5160	1,600	15,0	0,72
5	НГЦ	4360	1,560	12,2	0,62
6	НГЛ	4254	1,472	7,0	0,88
7	НГЛ + ДБФ (5 : 1)	2062	1,394	3,0	0,74
8	НГЛ + ДБФ (4 : 1)	1624	1,379	2,9	0,75
9	ДНДЭГ + ДБФ (9 : 1)	950	1,353	2,7	0,82
	Октоген	5640	1,960	14,7	0,92

Примечания. ρ — плотность, Q_k — калорийность при конденсированном H_2O в жидком состоянии, U — скорость горения, НГЦ — нитроглицерин, АП — азидопластификатор, ПТ — 2-метил-5-нитротетразол, ДБФ — дибутилфталат, ДНДЭГ — динитрат диэтиленгликоля, НГЛ — нитроглицоль.

Влияние количества вводимого октогена на скорость горения топлива различно. Так, в [10] показано, что скорость горения топлива слабо зависит от размера частиц и концентрации октогена, а в [5] сообщается о снижении скорости горения при введении октогена с массовым содержанием m до 50 % и о росте ее при $m > 50$ %. Таким образом, к настоящему времени не построены модели горения систем на основе активного связующего и октогена, что не позволяет предсказать влияние октогена (его количества и дисперсности) на формирование скорости горения таких топлив.

В настоящей работе подробно изучены закономерности горения модельных топлив на основе активных связующих (с различными теплотой взрывчатого превращения и скоростью горения) и октогена различной дисперсности. Для выяснения механизма горения указанных систем вместо октогена в качестве наполнителя в связующие вводили диоксид кремния (не способный к горению и разложению).

Использовали связующее из каучука с различными индивидуальными и смесевыми пластификаторами. Отдельными опытами показано, что тип каучука мало влияет или не влияет на скорость горения связующих. Во всех случаях соотношение каучук — пластификатор было

одинаковым ($\approx 1 : 4,5$). В качестве связующего использовали также баллиститный порошок А, содержащий по 49 % нитроцеллюлозы (НЦ) и нитроглицерина (НГЦ) и по 1 % метилцентралита (N,N' -дифенил- N,N' -диметилмочевины) и вазелинового масла.

Скорость горения определяли на образцах диаметром 6 мм путем фоторегистрации процесса горения в бомбе постоянного давления. Погрешность определения скорости горения составляла ± 3 %. Смесевые топлива не отверждали.

Связующие для топлив (табл. 1) более чем в 15 раз различались по скорости горения (при $p = 8$ МПа) и более чем в 4 раза — по расчетной теплоте взрывчатого превращения. Для всех связующих зависимость скорости горения от давления высока: значения показателя степени в законе горения $U = Bp^\nu$ находятся в пределах $0,6 \div 0,8$.

Рассмотрим результаты экспериментов для топлив 1-й группы, когда $U_{св} < U_{окт}$ ($U_{окт}$ — скорость горения октогена).

Вначале исследовали влияние дисперсности октогена ($m = 48$ %) на скорость горения низкоскоростного низкокалорийного связующего № 9 (см. табл. 1). Размер частиц изменялся примерно в 660 раз. Из рис. 1 видно,

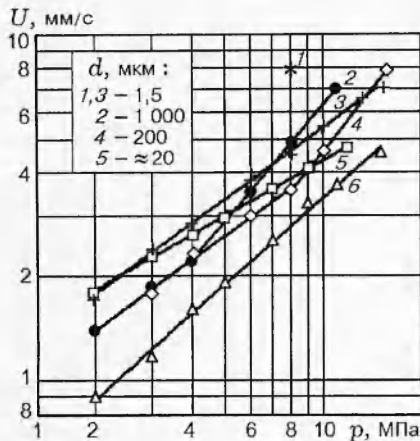


Рис. 1. Влияние октогена различной дисперсности при $m = 48\%$ на скорость горения составов с низкоскоростными связующими на основе НГЛ + ДБФ (5 : 1) (точка 1) и на основе ДНДЭГ + ДБФ (кривые 2-5):

6 — связующее на основе ДНДЭГ + ДБФ без октогена

что введение октогена в связующее увеличивает скорость горения и изменяет характер зависимости скорости горения образцов от давления, при этом изменение скорости зависит от дисперсности октогена. При $p \leq 4$ МПа все образцы с октогеном имеют примерно одинаковое значение ν , а скорость горения тем выше, чем мельче частицы октогена (разница в скорости составляет $\approx 20 \div 25\%$). Для образцов с крупным октогеном (кривые 2, 4) наблюдается излом на кривой зависимости скорости горения от давления. При этом чем крупнее частицы октогена, тем при более низком давлении появляется излом (после излома значение ν существенно больше единицы и составляет $1,13 \div 1,2$). В результате образцы с крупнодисперсным октогеном при высоком давлении ($p > 8 \div 12$ МПа) горят быстрее, чем с мелкодисперсным. Отметим, что ультрадисперсный октоген ($d \approx 1,5$ мкм) еще сильнее ($Z = 2,6$) влияет (см. рис. 1, точка 1) на горение связующего № 7, скорость горения которого почти такая же, как и у связующего № 9, но теплота горения существенно выше (см. табл. 1).

Влияние массового содержания октогена на скорость горения связующего № 9 изучено на фракции мелкодисперсного октогена ($d \approx 20$ мкм). Из рис. 2 видно, что при увеличении содержания октогена до $\approx 20\%$ скорость возрастает, а при дальнейшем увеличении m до $\approx 50\%$ — остается почти постоянной (кри-

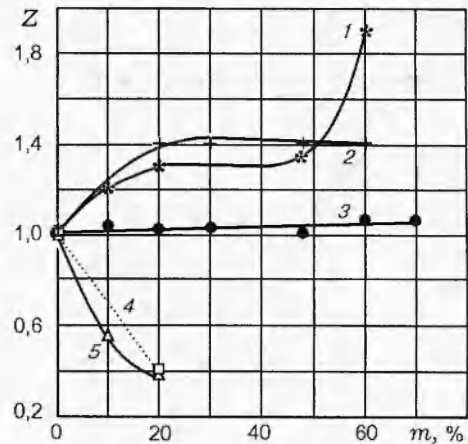


Рис. 2. Влияние массового содержания наполнителя на скорость горения различных связующих:

кривые 1, 5 — № 8; кривые 2, 4 — № 9; кривая 3 — № 6; номера связующих соответствуют номерам в табл. 1; наполнитель: 1-3 — октоген; 4, 5 — SiO_2 (20%); $d \approx 20$ мкм

вая 2). Аналогичная зависимость наблюдается и для медленногорящего связующего № 8, калорийность которого больше, чем у связующего № 9 (см. рис. 2, кривая 1). Введение 20% диоксида кремния той же дисперсности снижает скорость горения связующих № 9 и № 8 в 2,5 раза (см. рис. 2, кривые 4, 5 соответственно).

Связующее № 6 имеет более высокую теплоту и значительно большую скорость горения ($U_{\text{св}} \approx 7$ мм/с), чем связующие № 7-9 ($U_{\text{св}} \approx 3$ мм/с). Введение октогена в связующее № 6 практически не изменяет скорость его горения (см. рис. 2, кривая 3).

Рассмотрим результаты экспериментов с другим высокоэнергетическим связующим — № 5, горящим почти в два раза быстрее, чем связующее № 6. Зависимость скорости горения системы «связующее № 5 + октоген» от содержания мелкодисперсного наполнителя имеет четко выраженный минимум (рис. 3): введение в связующее до 60% (в системе) октогена (кривая 4) снижает скорость горения ($Z = 0,68$), при дальнейшем увеличении содержания октогена скорость возрастает, и образец с 20% связующего и 80% октогена горит при $p = 8$ МПа с той же скоростью, что и связующее. Этот образец имеет большое значение ν и поэтому при $p = 2$ МПа горит медленнее, чем связующее или октоген.

Аналогичное влияние мелкодисперсного

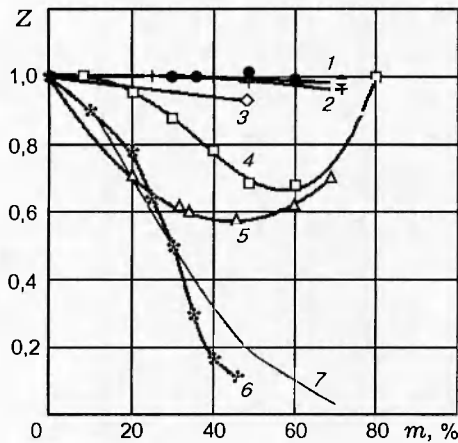


Рис. 3. Влияние наполнителей различной дисперсности на горение высокоэнергетического связующего № 5 и пороха А:

1, 2 — крупнодисперсный ($d = 800 \div 1000$ мкм) октоген и диоксид кремния соответственно; 3 — диоксид кремния ($d = 1000$ мкм) + порох А; 4 — октоген с $d \approx 20$ мкм; 5 — октоген ($d \approx 40$ мкм) + порох А; 6 — диоксид кремния с $d \approx 17$ мкм; 7 — расчет (диоксид кремния)

октогена на скорость горения двухосновного топлива (связующее: 65 % НЦ, 25 % НГЦ, 10 % диэтилфталата) обнаружено в работе [4]. Но в [4] возрастание скорости горения топлива начинается несколько раньше — при 50, а не 70 % октогена, как для вышеописанной системы. Напротив, введение в связующее № 5 различного количества крупнодисперсного (800 ÷ 1000 мкм) октогена не меняет скорость горения (см. рис. 3, кривая 1). То же самое наблюдается и при введении вплоть до 70 % крупнодисперсного SiO_2 (кривая 2), несмотря на то, что величина Q_λ (тепло, поступающее из газовой зоны в к-фазу) уменьшается более чем в 3 раза по сравнению с ненаполненным связующим.

В отличие от крупнодисперсного SiO_2 его мелкая фракция (средний диаметр частиц ≈ 17 мкм) резко снижает скорость горения (см. рис. 3, кривая 6). Как будет показано далее, это снижение близко к расчетному. Подобным же образом октоген и SiO_2 влияют на горение баллиститного пороха А (см. рис. 3, кривые 3 и 5), скорость горения которого (15 мм/с при $p = 8$ МПа) близка к скорости горения связующего № 5 на основе НГЦ. При изготовлении пороха А в него вводили частицы октогена размером 150 ÷ 300 мкм, которые в процессе вальцевания дробились; их средний размер по-

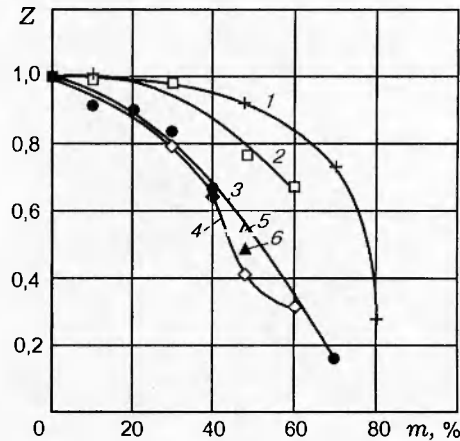


Рис. 4. Влияние наполнителей различной дисперсности на горение различных быстрогорящих связующих:

1, 2 — связующее № 1 + крупнодисперсный ($d \sim 1000$ мкм) октоген и диоксид кремния соответственно; 3 — связующее № 1 + диоксид кремния с $d \approx 17$ мкм; 4–6 — соответственно связующие № 1, 3, 2 + октоген с $d \approx 20$ мкм

сле вальцевания составлял 40 мкм. Размер частиц SiO_2 в процессе вальцевания практически не менялся (вальцевание проводили при зазоре между валками 2 ÷ 2,5 мм).

Зависимость скорости горения пороха от содержания октогена носит экстремальный характер: наименьшую скорость горения (примерно на 40 % ниже, чем у связующего) имеют образцы с массовым содержанием октогена 40 ÷ 50 %. При дальнейшем увеличении содержания октогена скорость горения образцов начинает расти, но остается меньше, чем у связующего. Крупнодисперсный SiO_2 при $m = 50$ % снижает скорость горения связующего всего на 6 %.

Рассмотрим горение топлив 2-й группы, у которых $U_{\text{св}} > U_{\text{окт}}$ (связующие № 1–3 в табл. 1). Крупнодисперсный октоген при $m \leq 50$ % практически не влияет на скорость горения наиболее быстрогорящего связующего № 1 (рис. 4, кривая 1), как и в случае связующего № 5 (см. кривую 1 на рис. 3); при дальнейшем увеличении m до ≈ 70 % скорость горения монотонно снижается, а затем резко падает до значения, близкого к скорости горения октогена (см. кривую 1 на рис. 4). Крупнодисперсный SiO_2 при $m = 50$ % снижает скорость горения связующего № 1 на ≈ 20 % сильнее (кривая 2), чем октоген. При введении 30 % SiO_2 умень-

шение скорости горения вообще не происходит.

Мелкодисперсные SiO_2 и октоген (кривые 3 и 4 на рис. 4) начинают снижать скорость горения связующего № 1 при введении уже небольшого их количества. Октоген при $m = 48\%$ уменьшает ее примерно в 2,5 раза. При увеличении значения m до 70% скорость горения системы с SiO_2 снижается более чем в 6 раз, а скорость горения системы с октогеном стремится к скорости горения самого октогена.

Влияние октогена на горение более медленногорящих связующих № 2 и № 3 ($U_{\text{св}} = 24$ и 21,2 мм/с) изучено только при $m = 48\%$. В этих случаях мелкодисперсный октоген снижает скорость горения в меньшей степени, чем для связующего № 1: в 2,1 раза (точка 6 на рис. 4) и в 1,85 раза (точка 5 на рис. 4) соответственно. Однако это снижение скорости горения более сильное, чем для связующего № 5 на основе НГЦ (см. рис. 3, кривая 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим закономерности горения топлив 1-й группы. Для них можно применить эстафетную (геометрическую) модель горения [11], по которой средняя скорость горения системы зависит от скоростей горения и содержания связующего и наполнителя, а также от формы частиц наполнителя и их распределения.

Эта модель требует выполнения двух условий.

1. Скорость горения связующего должна быть меньше скорости горения наполнителя (в нашем случае октогена), т. е. $U_{\text{св}} < U_{\text{окт}}$.

2. Характерные размеры частиц октогена и прослоек связующего должны быть велики по сравнению с шириной михельсоновской зоны прогрева веществ $x = \alpha/U$, где α — коэффициент температуропроводности, и быть больше значений критического диаметра.

Под критическим диаметром горения понимается минимальное значение диаметра цилиндрического заряда, бронированного по боковой поверхности, ниже которого при заданных внешних условиях (температура заряда, давление, материал бронировки) не происходит равномерного устойчивого торцевого горения.

Первое условие выполняется для связующих № 6–9, скорость горения которых значительно меньше, чем у октогена. Скорость горения связующего № 5 (12,2 мм/с) близка к скорости горения октогена (14,7 мм/с), поэтому данные по горению образцов на этом свя-

зующем можно только качественно использовать для сравнения экспериментальных и расчетных значений скорости горения.

Сравним размер прослоек связующего (l) и размер частиц октогена (d) с размером прогретых слоев (x) и критическим диаметром октогена ($d_{\text{кр}}$). Для октогена не известны значения $d_{\text{кр}}$ в зависимости от давления. Однако их можно достаточно точно оценить по данным для гексогена — аналога октогена. Для гексогена по данным, приведенным И. Я. Вишневским [12], $d_{\text{кр}} [\text{мм}] = 1,23 \cdot p^{-0,884}$ (p , МПа). Рассчитанные по этому выражению значения $d_{\text{кр}}$ равны 670, 360 и 200 мкм при $p = 2, 4$ и 8 МПа соответственно. Для октогена, скорость горения которого близка к скорости горения гексогена, значения $d_{\text{кр}}$ должны быть почти такими же. Следует заметить, что условия опытов И. Я. Вишневского не вполне соответствуют условиям прекращения самостоятельного горения частиц наполнителя смешанного твердого топлива. В частности, для такого топлива наблюдается существенная зависимость $d_{\text{кр}}$ от толщины прослойки [13].

Протяженность прогреваемого слоя связующих при $U_{\text{св}} = 2,7 \div 3,3$ мм/с составляет ≈ 40 мкм, а для октогена и нитроглицеринового связующего № 5 — $7 \div 8$ мкм (при расчете величины x принималось $\alpha = 10^{-3}$ см²/с [14]).

В элементарном кубе с размером ребра L размер прослойки пластичного связующего между частицами наполнителя ($l = L - d$) зависит от размера частиц наполнителя, его объемной доли (α), формы и упаковки частиц в системе. При кубической упаковке сферических частиц $d/L = \sqrt[3]{6\alpha/\pi}$, а для кубических частиц — $d/L = \sqrt[3]{6\alpha}$. Для образца топлива на основе пластификатора ДНДЭГ + ДБФ (связующее № 9) при 48%-м содержании октогена $\alpha = 0,389$. Крупные частицы октогена с $d = 1000$ мкм по форме близки к сфере, а частицы с $d = 20$ и 200 мкм — к кубу. В табл. 2 приведены размеры прослоек связующего между частицами для образцов топлива с октогеном различной дисперсности. Для образца, содержащего 48% октогена, для кубических частиц $l = 0,37d$, а для сферических — $l = 0,1d$. Размеры прослоек в образцах на основе остальных медленногорящих связующих близки к приведенным в табл. 2, так как плотности этих связующих достаточно близки между собой ($\rho = 1,35 \div 1,56$ г/см³).

Из анализа величин прослоек (см. табл. 2) и значений критического диаметра горения ок-

Таблица 2

Размер прослоек связующего на основе ДНДЭГ + ДБФ в топливе с октогеном различной дисперсности при сферической и кубической формах частиц

$m, \%$	α	d , мкм	L , мкм	$l = L - d$, мкм
10	0,0707	20 (куб)	48,5	28,5
		1000 (сфера)	1950	950
48	0,389	20 (куб)	27,4	7,4
		200 (сфера)	220	20
		200 (куб)	274	74
		1000 (сфера)	1100	100
		1000 (куб)	1370	370

тогена следует, что только система на основе ДНДЭГ + ДБФ с крупными частицами октогена ($d \approx 1000$ мкм) отвечает условиям эстафетной (геометрической) модели горения. Для образца с частицами октогена меньшего размера ($d \approx 200$ мкм) эту модель можно применить при $p > 4$ МПа.

С использованием полученных экспериментальных данных по скоростям горения связующего и октогена рассчитаны значения скоростей горения (U_p) образцов со сферическими частицами:

$$U_p = \frac{U_{св}}{1 - \sqrt[3]{\frac{3\alpha}{\pi}}(1 - k)}$$

и кубическими —

$$U_p = \frac{U_{св}}{1 - \sqrt[3]{\alpha}(1 - k)},$$

где $k = U_{св}/U_{окт}$.

Из табл. 3 видно, что для связующего № 9 $U_p > U_3$, где U_3 — экспериментальная скорость горения. Для связующего № 5 расчеты не проводили ввиду близости скоростей горения этого связующего (12,2 мм/с) и октогена (14,7 мм/с).

Указанное различие между U_p и U_3 для крупнодисперсного наполнителя меньше, чем для мелкодисперсного.

Как показано в [11], одна из причин различия экспериментальных и расчетных значений скоростей горения может быть связана с критическими условиями горения частиц октогена (особенно для частиц с $d \approx 200$ мкм). По теории [15] с уменьшением размера частицы до критического значения скорость горения должна (непрерывно) уменьшиться в \sqrt{e} раз (что экспериментально показано в [16] для порохов). Это

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения скоростей горения ($p = 8$ МПа) для образцов топлива с 48 %-м содержанием октогена

Пластификатор	U_p , мм/с		U_3 , мм/с, при d , мкм	
	Сфера	Куб	≈ 200	1000
ДНДЭГ + ДБФ	10,4 7,1*	6,7 5,4*	3,7	4,8

Примечания. * Расчет проведен с использованием критической скорости горения октогена $U_{кр} = U_{ад}/\sqrt{e} = 8,5$ мм/с, где $U_{ад}$ — скорость горения в адиабатических условиях.

должно привести к уменьшению скорости горения топлива до 7,1 (сфера) и 5,4 мм/с (куб) соответственно (см. табл. 3). Но даже такие скорости существенно (в $\approx 1,5$ раза) выше, чем экспериментальные значения. Скорость горения частиц октогена с $d < d_{кр}$ должна упасть до нуля, и горение топлива не может протекать по эстафетной модели, а происходит как горение единой системы (этот вопрос обсуждается ниже). Такой режим реализуется при $p < 8$ МПа для системы с частицами октогена размером не более 200 мкм.

Таким образом, различие между U_p и U_3 для системы на основе медленногорящего связующего и крупнодисперсного октогена нельзя полностью объяснить критическими условиями горения частиц октогена. Для связующего № 5 при уменьшении скорости горения октогена в \sqrt{e} раз (до 8,5 мм/с) эта модель неприменима, и, как будет показано ниже, горение системы распространяется по прослойке связующего, имеющего более высокую скорость.

Другой причиной различия между U_p и U_3 , а также зависимости экспериментальной скорости горения от размера частиц октогена является, в соответствии с [11], задержка воспламенения (τ_3) медленногорящей прослойки связующего после сгорания быстрогорящей частицы октогена, ранее обнаруженная при горении комбинированного заряда из порохов НБ и Н [17]. С учетом времени задержки время сгорания (t) элемента (например, кубического) по геометрической модели равно

$$t = \frac{d}{U_{окт}} + \frac{l - d}{U_{св}} + \tau_3.$$

Поскольку число частиц в единице объема

обратно пропорционально их размеру, с уменьшением размера частиц возрастает вклад времени задержки воспламенения в общее время горения заряда, что приводит к снижению скорости его горения. Как видно из табл. 3, связующее № 9 с частицами октогена размером ≈ 200 мкм при $p = 8$ МПа горит в $\approx 1,4$ раза медленнее системы с частицами октогена размером ≈ 1000 мкм.

На основе предложенного механизма горения рассматриваемых систем можно объяснить, почему с увеличением давления различия между значениями U_p и U_s уменьшаются. Во-первых, с ростом давления снижаются абсолютное значение времени задержки воспламенения и его вклад в длительность сгорания элемента топлива [11]. Во-вторых, уменьшается значение не только критического, но и предельного диаметра горения [16] октогена, начиная с которого скорость горения становится равной адиабатической (в пределах между значениями $d_{кр}$ и $d_{пр}$ скорость изменяется в $\sqrt{\epsilon}$ раз). По указанным причинам, начиная с некоторого давления, темпы роста скорости горения с увеличением давления для образцов с крупнодисперсным октогеном увеличиваются, т. е. возрастает значение ν (см. рис. 1, кривые 1, 3), и расхождение между U_p и U_s уменьшается. Так, для образца, содержащего 48 % октогена с размером частиц 1000 мкм, значения U_p и U_s при $p = 14$ МПа различаются 1,8 раза, а при $p = 2$ МПа — в 2,4 раза.

Отметим, что и образец на основе нитроглицеринового связующего № 5 с крупнодисперсным октогеном горит медленнее, чем следует из расчета. Это может быть связано с тем, что размер частиц октогена меньше предельного диаметра.

Рассмотрим влияние крупнодисперсных наполнителей ($d = 1000$ мкм) на горение быстрогорящих связующих, скорость горения которых в $1,5 \div 3$ раза выше, чем у октогена (см. рис. 4). Прежде всего, отметим, что при сильном разбавлении наиболее быстрогорящего связующего этими наполнителями ($m \geq 50\%$) образец начинает гореть только при $p > 6$ МПа. Скорость его горения при введении наполнителей уменьшается слабо. Так, при $p = 8$ МПа для образца с 50 % октогена $\Delta U \approx 5\%$, а для образца с 50 % SiO_2 — $\Delta U \approx 20\%$. Это можно объяснить тем, что горение такой системы происходит по прослойкам связующего, размер которых должен превышать критический диаметр. Такое же объяснение исполь-

зовано в [1] для смеси мелкодисперсного быстрогорящего вещества и инертного порошка с крупными частицами. Так, для образца, содержащего 50 % SiO_2 , при кубической упаковке и кубической форме частиц ширина прослойки между частицами составляет ≈ 400 мкм. Критический диаметр горения этого связующего, если оценивать его значение по скорости горения [1]: $d_{кр} = 0,03/U$ (U , см), должен быть равен ≈ 70 мкм. Для гексогена расчетные значения по этой формуле согласуются с экспериментальными данными И. Я. Вишневского [12]. Таким образом, в данном случае размер прослойки больше ее критического диаметра горения и горение системы с крупнодисперсным SiO_2 распространяется по прослойке. При более низком давлении значение критического диаметра горения прослойки больше ее ширины, и образец с таким содержанием SiO_2 не должен гореть, как это и наблюдается в экспериментах: горение начинается только при $p > 6$ МПа.

То, что образец с 50 % SiO_2 горит на 20 % медленнее связующего (см. рис. 4, кривая 2), можно объяснить следующим. Хотя размер прослойки и больше ее критического диаметра горения, но может быть меньше предельного диаметра, при котором достигается адиабатическая скорость горения. При этом в соответствии с [16] для повышенных давлений $d_{пр} \sim 15d_{кр}$, т. е. скорость горения прослойки в широких пределах зависит от ее размера.

Крупнодисперсный SiO_2 при $m > 40\%$ сильнее снижает скорость горения быстрогорящего связующего, чем октоген (см. рис. 4, кривые 2 и 1). Это, по-видимому, объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, при горении прослоек между частицами кварца стенки последних поглощают больше тепла, чем частицы октогена, поскольку коэффициент температуропроводности SiO_2 в 60 раз выше, чем октогена. Поэтому значения $d_{кр}$ и $d_{пр}$ для прослоек связующего, находящегося между частицами SiO_2 , будут больше, чем для прослоек между частицами октогена. Во-вторых, в отличие от SiO_2 октоген повышает теплоту и температуру горения, и в связующее поступает тепло из зоны, в которой горит октоген.

Рассмотрим в целом зависимость скорости горения образцов топлив на основе быстрогорящего связующего от содержания крупнодисперсного октогена (см. рис. 4, кривая 1). При $m > 60\%$ скорость горения системы резко снижается, при $m = 80\%$ ($\alpha = 0,754$) она дости-

гает величины, близкой к скорости горения самого октогена. Указанную зависимость $Z(m)$ можно объяснить тем, что с увеличением содержания наполнителя размер прослоек становится меньше предельного диаметра горения, приближаясь к критическому значению. Соответственно уменьшается скорость горения (в пределе в \sqrt{e} раз). Если $l < d_{кр}$ или сплошная прослойка вообще отсутствует, то горение системы должно протекать так же, как горение октогена. Это наблюдается при $m = 80\%$, когда $l \approx 100$ мкм и скорость горения системы в 3 раза (а не в \sqrt{e} раз) меньше скорости горения связующего. Отметим, что для данного образца сплошные прослойки, скорее всего, отсутствуют, что вытекает из следующих соображений. При сферической форме монодисперсных частиц в кубической упаковке $\alpha_{max} = 0,524$, а при гексагональной упаковке — $0,7405$. При кубической же форме частиц и кубической упаковке ширина прослойки между ними равна ≈ 100 мкм. Однако в действительности частицы октогена имеют не строго кубическую форму, а что-то среднее между кубической и сферической формами, и поэтому частицы должны соприкасаться между собой.

Горение по прослойкам связующего четко прослеживается для образцов со связующим № 5 с крупными частицами SiO_2 , которые по форме близки к кубу. Как отмечалось, даже сильное (до 70%) разбавление связующего таким наполнителем не уменьшает скорость его горения. Для такого образца при кубической упаковке и кубической форме частиц $l \approx 200$ мкм. Критический диаметр горения этого связующего, если оценивать его величину по скорости горения, должен быть примерно как у октогена, горящего почти с такой же скоростью. При $p = 8$ МПа значение критического диаметра связующего соизмеримо с размером прослойки, по которой и распространяется горение системы. При более низком давлении $l < d_{кр}$, и образец с таким содержанием наполнителя не должен гореть. Действительно, эксперимент показывает, что горение этой системы происходит только при $p > 2$ МПа.

Рассмотрим закономерности горения системы с мелкодисперсным наполнителем (≈ 20 мкм). Диаметр частиц октогена такой дисперсности на порядок меньше критического диаметра, и они не способны к горению в низкоскоростном связующем. Размер прослоек между частицами даже при относительно небольшом содержании наполнителя (30%) составля-

Таблица 4

Размер прослоек связующего на основе НГЦ + АП (1 : 1) с различными массовым содержанием и дисперсностью октогена (для сферы и куба)

m , %	α	d , мкм	L , мкм	$l = L - d$, мкм
30	0,247	20 (куб)	31,8	11,8
		1000 (куб)	1595	595
		1000 (сфера)	1284	284
50	0,434	20 (куб)	26,4	6,4
		1000 (куб)	1320	320
		1000 (сфера)	1065	65
80	0,754	20 (куб)	22,2	2,2
		1000 (куб)	1099	99

ет всего десятки микрометров (табл. 4), что меньше критического диаметра всех использованных связующих. Таким образом, горение всех связующих с мелкодисперсным наполнителем не может проходить ни по эстафетному механизму, ни по прослойкам связующего, а происходит как горение единой системы.

Очевидно, что мелкодисперсный SiO_2 должен снижать скорость горения всех связующих за счет разбавления, и тем сильнее, чем больше его содержание, что и подтвердили эксперименты.

Для оценки эффекта разбавления могут быть использованы различные подходы [18, 19]. По скорректированной модели, предложенной в [18], мы рассчитали величину Z для нитроглицеринового связующего № 5. Расчет показал снижение скорости горения при введении в связующее различного количества SiO_2 . Принято, как и для баллистических порохов [20], что массовая скорость горения связующего (U_m) однозначно определяется значением температуры поверхности ($T_{п}$):

$$U_m = 1800 \cdot \exp\left(-\frac{5000}{T_{п}}\right). \quad (1)$$

В соответствии с [18]

$$Z = \exp\left(\frac{5000(1-h)}{T_{п}}\right). \quad (2)$$

При введении в порох инертной добавки, не претерпевающей в к-фазе фазовых и химических превращений, параметр h определяется

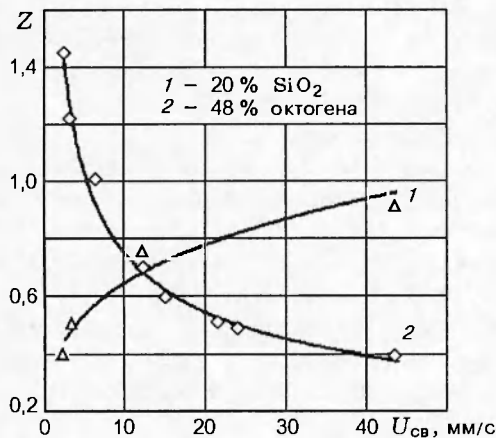


Рис. 5. Зависимость $Z(U_{св})$ для мелкодисперсных октогена и диоксида кремния

выражением

$$h = \frac{T_{п}}{T_{п}^*} (1 - m)^{0,5}, \quad (3)$$

где $T_{п}$ и $T_{п}^*$ — температуры поверхности образца без добавки и с добавкой соответственно. Формула (3) получена при условии, что удельные теплоемкости (c_p) пороха и добавки (c_p^*) равны. Однако теплоемкость SiO_2 в $\sim 1,8$ раза меньше теплоемкости пороха. С учетом этого параметр h можно рассчитать по формуле

$$h = \left[\frac{1 - m}{1 - m + (c_p^*/c_p)} \right]^{-0,5}. \quad (4)$$

С помощью формул (1), (2), (4) полученные значения Z , достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными значениями (см. рис. 3); расчет с использованием формулы (3) вместо (4) дает большее расхождение с экспериментом.

Из рис. 5 видно, что при введении 20% SiO_2 в различные связующие скорость горения связующего снижается тем сильнее, чем меньше его начальная скорость горения (т. е. имеется корреляция между Z и $U_{св}$). Если допустить, что скорость горения всех связующих определяется величиной $T_{п}$, то корреляция между значениями Z и $U_{св}$ следует из формулы (2): чем меньше $T_{п}$, тем меньше Z , т. е. тем сильнее снижается скорость горения связующего при разбавлении его SiO_2 .

В отличие от SiO_2 мелкодисперсный октоген повышает скорость горения медленногорящих связующих (≈ 3 мм/с) и понижает

скорость быстрогорящих. При приблизительно одинаковой малой скорости горения связующих положительное влияние октогена на скорость тем выше, чем ниже теплота горения. Эти зависимости можно, вероятно, объяснить следующим образом. Октоген является значительно более термостойким, чем энергетические пластификаторы (НГЛ, НГЦ, ПТ, ДНДЭГ, АП), за счет которых осуществляется горение связующих и топлив. Поэтому в к-фазе, реакции в которой определяют скорость горения, октоген не только разбавляет связующее, но и поглощает тепло на плавление. С другой стороны, частицы высокоэнергетического октогена, сгорая над поверхностью горения топлива, увеличивают градиент температуры dT/dx и, следовательно, поток тепла в к-фазу. Тепло, поступающее из газовой зоны в к-фазу (Q_{λ} , Дж/г), при прочих равных условиях тем больше, чем меньше скорость горения:

$$Q_{\lambda} = \frac{\lambda}{\rho U} \frac{dT}{dx}.$$

Поэтому октоген увеличивает скорость горения медленногорящих связующих, и чем меньше теплота горения связующего, тем сильнее влияние октогена, поскольку больше относительная доля тепла, приходящего в к-фазу из газовой зоны.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности горения систем на основе различных активных связующих, отличающихся в 15 раз по скорости горения и в 4 раза по теплоте горения, при добавлении октогена различной дисперсности (1,5–1000 мкм).

2. Установлено, что в зависимости от дисперсности октогена и соотношения скоростей горения связующего и октогена горение топлива происходит либо как горение единой системы, либо по эстафетной модели, либо по прослойкам связующего. Поэтому октоген может уменьшать, увеличивать и оставлять неизменной скорость горения связующего.

3. Если горение происходит по эстафетной модели, экспериментальная скорость горения значительно меньше расчетной. Это объясняется задержкой воспламенения при переходе горения от быстрогорящего октогена к медленногорящему связующему и недостижимостью адиабатической скорости горения октогена при размере частиц меньшем, чем предельный.

4. Скорость горения образцов с высокой степенью наполнения ($> 50\%$), горящих по прослойкам связующего, равна или несколько меньше скорости горения самого связующего, что может быть связано с приближением размера прослоек к критическому диаметру их горения.

5. При высокой степени наполнения ($\approx 80\%$) связующего крупнодисперсным октогеном, когда частицы соприкасаются между собой или разделены прослойкой толщиной меньше критического диаметра горения, горение распространяется по частицам октогена ($U_T \sim U_{окт}$).

6. Связующие, наполненные мелкодисперсным октогеном ($d = 1,5$ и 20 мкм) или SiO_2 , горят как единая система. При этом октоген, являясь более термостойким, чем пластификатор, снижает скорость горения высокоскоростных связующих и увеличивает скорость медленногорящих и особенно низкоэнергетических связующих.

7. Мелкодисперсный SiO_2 снижает скорость горения связующего тем сильнее, чем ниже собственная скорость горения этого связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин В. Д., Светлов Б. С., Фогельзанг А. Е. Об особенности горения смесей, содержащих быстрогорящее взрывчатое вещество // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 4. С. 432–438.
2. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
3. Бахман Н. Н., Лобанов И. Н. Элементарные модели температурной зависимости скорости горения многокомпонентных конденсированных систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Суздаль, 1989. С. 15–17.
4. 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.
5. Kubota N., Okuhara H. Burning rate temperature sensitivity of HMX propellants // Chem. Abstr. 1989. V. 111. P. 152 (117793n).
6. Lengelle G., Bizot A. Combustion des differents propergols solides // Memorial de l'Artillerie francaise. 1986. T. 60, N 232. P. 157–211.
7. Kubota N. Role of additives in combustion waves and effect on stable combustion limit of double-base propellants // Propellant and Explosives. 1978. V. 3, № 6. P. 163–168.
8. The Fundamental Study of HMX Composite Propellant and its Practical Application / National Aerospace Lab., Tokyo (Japan). HMX Propellant Research Group // Scient. and Techn. Aerospace Reports («STAR»). 1986. V. 24, N 11. P. 1750. N 86-20582 (NAL-TR-875).
9. Kubota N. Physicochemical processes of HMX propellant combustion // 19th. Symp. (Intern.) Combustion. Haifa, Aug. 8–13, 1982. Pittsburgh, Pa, 1982. P. 777–784.
10. Бекстед М. В., Маккарти К. П. Модельные расчеты для смесевых топлив на основе октогена // Ракетн. техника и космонавтика. 1982. Т. 20, № 2. С. 115–126; AIAA Journal. 1982. V. 20, N 1. P. 106–115.
11. Fogelzang A. E., Pimenov A. Ju., Margolin A. D., Denisiuk A. P. Mechanism of modifying ballistic properties of propellant formulation by fast burning inclusions // Proc. Intern. Sem. on High Energy Materials, 19–20 Nov. 1996. Pune, India, 1996.
12. Вишнивецкий И. Я. Закономерности горения баллистических и пироксилиновых порохов, содержащих быстрогорящие взрывчатые вещества: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978.
13. Гусаченко Л. К. Об использовании решения Бурке — Шумана для диффузионного пламени при описании горения конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 2. С. 41–45.
14. Жданов В. Ф., Маслов В. П., Хлевной С. С. Теплофизические коэффициенты нитроглицеринового пороха при низких температурах // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 1. С. 40–44.
15. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 498–524.
16. Вишнивецкий И. Я., Денисюк А. П., Фогельзанг А. Е. Критические условия горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 1. С. 12–18.
17. Лейпунский О. И., Маршаков В. Н., Ананьев А. В. Параметры волны горения, распространяющейся через границу двух топлив // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 1. С. 104–109.
18. Денисюк А. П., Архипов А. Г., Калашников И. В., Пашкова О. В. Зависимость скорости горения от температуры поверхности

- для различных составов на основе нитроклетчатки // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 5. С. 26–29.
19. Новиков С. С., Потулов В. Ю., Чуйко С. В. О взаимодействии фронта горения конденсированной системы с гетерогенными включениями // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977. С. 56–58.
20. Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллистических порохов // Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980. С. 68–105.

*Поступила в редакцию 9/IV 1997 г.,
в окончательном варианте — 13/X 1997 г.*
