

ОСОБЕННОСТИ ПРОФИЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ ПОРОХОВ

А. П. Денисюк, Е Зо Тве

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва
yezawhtwe@mail.ru

Определены профили температуры в волне горения двух низкокалорийных порохов ($Q_{\text{ж}} = 2189$ и 2518 кДж/кг). Показано, что структура и параметры волны их горения существенно отличаются от таковых для ранее изученных порохов средней (порох Н) и повышенной (порох НБ) калорийности. На относительно небольшом расстоянии от поверхности горения температура значительно (на $180 \div 270$ К) превышает расчетное значение, что связано с наличием в продуктах горения сажи, образовавшейся при распаде термостойких динитротолуола и дибутилфталата. Затем сажа частично эндотермически реагирует с CO_2 и H_2O , что приводит к падению температуры, которая, однако, для первого образца остается на $100 \div 140$ К выше термодинамической. Для исследованных порохов энергия активации ведущей реакции такая же, как и для ранее изученных, что говорит о единой кинетике разложения конденсированной фазы независимо от состава порохов. Однако единой зависимости скорости горения от температуры поверхности не наблюдается. Для низкокалорийных порохов значения температуры поверхности близки к таковым для пороха Н, хотя скорость их горения значительно (в $2 \div 2.2$ раза) ниже. Рассмотрены причины этого факта.

Ключевые слова: низкокалорийный порох, микротермопара, скорость горения.

В [1] показано, что лимитирующая (ведущая) стадия горения баллиститных порохов протекает в конденсированной фазе (к-фаза), в которой выделяется основное ($\geq 80\%$) количество тепла, необходимого для распространения горения. Для среднекалорийного пороха Н (теплота горения $Q_{\text{ж}} \approx 3800$ кДж/кг), высококалорийного пороха НБ ($Q_{\text{ж}} = 4918$ кДж/кг) и нитроцеллюлозы ($Q_{\text{ж}} = 3765$ кДж/кг) предложена единая зависимость массовой скорости горения ($U_{\text{м}}$) от температуры поверхности ($T_{\text{п}}$) [1]:

$$U_{\text{м}} = A \exp(-E/2RT_{\text{п}}), \quad (1)$$

множитель $A = 1800$ г/(см²·с) не зависит от $T_{\text{п}}$, E — эффективная энергия активации ведущей реакции, равная ≈ 83 кДж/моль. Поэтому

$$U_{\text{м}} = 1800 \exp(-5000/T_{\text{п}}). \quad (2)$$

В [2] на основании результатов отдельных экспериментов отмечается, что в эту зависимость не укладываются данные для низкокалорийного пороха ($Q_{\text{ж}} = 2150$ кДж/кг), для которого значения $T_{\text{п}}$ выше, чем для пороха Н, горящего в два раза быстрее. Причины этого не ясны, поскольку не установлено, какими факторами определяется величина $T_{\text{п}}$. Для решения этого чрезвычайно важного для механизма горения вопроса необходимо иметь данные

по температуре $T_{\text{п}}$ и другим параметрам волны горения для порохов, существенно отличающихся по составу. В первую очередь, это относится к низкотемпературным порохам, изученным недостаточно детально.

В данной работе по методике [1] с помощью вольфрам-ренийевых термопар толщиной ≈ 5 мкм определен профиль температуры в волне горения двух низкокалорийных порохов (табл. 1) в широком диапазоне давления $1 \div 15$ МПа. Проводилась также видеосъемка процесса. Образцы сжигали в приборе постоянного давления в среде азота. Термодинамические расчеты проведены с помощью программы «REAL» [3].

Использовали заряды диаметром 7 мм, помещенные в трубку или бронированные тонкой пленкой, исчезающей в процессе горения, а также небронированные заряды.

Видеосъемка показала, что при низком давлении ($p = 1 \div 2$ МПа) на поверхности горения образцов с исчезающей бронировкой периодически образуется кипящий слой, который увеличивается по высоте, начинает светиться и затем в виде углеродистой сетки сбрасывается с поверхности (рис. 1). При $p = 2$ МПа за время сгорания заряда высотой 20 мм, равное 13.7 с, происходит $9 \div 11$ циклов.

Таблица 1

Состав образцов пороха

Номер образца	Компоненты, %				$Q_{ж}$, кДж/кг	$T_{расч}$, К	$U = Bp^{\nu}$ ($p = 1 \div 18$ МПа)
	НЦ	НГЦ	ДНТ	ДБФ			
1	57	14	20	6	2 189	1 488	$0.86p^{0.84}$
2	57	18	16	6	2 518	1 655	$1.04p^{0.80}$

Примечание. Каждый образец содержит 2 % централита и 1 % индустриального масла. НЦ — нитроцеллюлоза с 12 % азота, НГЦ — нитроглицерин, ДНТ — динитротолуол, ДБФ — дибутилфталат, $T_{расч}$ — расчетная температура горения при $p = 4$ МПа.

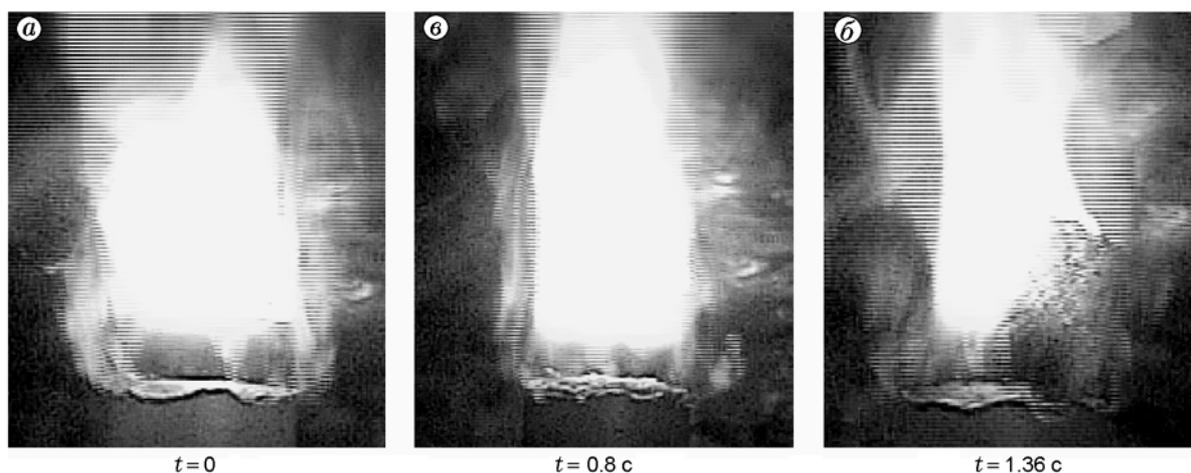


Рис. 1. Кадры видеосъемки горения пороха № 1 (без трубки) при $p = 2$ МПа:

a — сразу после сброса сетки с поверхности, *б* — образование сетки на поверхности, *в* — сброс сетки с поверхности

Свечение слоя непосредственно над поверхностью (первичное пламя) может быть обусловлено только частицами сажи (нитями), образовавшимися при разложении нитроцеллюлозы (НЦ). Эти частицы быстро окисляются, превращаясь в газы, которые не светятся. После этой темной зоны возникает яркое пламя высотой ≈ 15 мм, которое в процессе горения находится на различном расстоянии от поверхности: сразу после сброса углистой сетки расстояние наибольшее, а перед сбросом — наименьшее. При смешении с азотом продукты горения охлаждаются, образуя желтовато-белый дым. Яркое свечение в этой зоне можно объяснить только наличием в ней частиц сажи, образовавшихся при частичном распаде динитротолуола (ДНТ) и дибутилфталата (ДБФ), а образование дыма может происходить лишь при конденсации неразложившихся паров ДНТ и ДБФ.

При горении образцов в трубке из плексигласа углеродистая сетка поднимается образовавшимися газами над поверхностью и исчезает в пульсирующем режиме.

Измерение профиля температуры в волне горения образцов проводили в большинстве случаев при использовании зарядов, бронированных в трубке. При каждом значении давления проводили $5 \div 9$ параллельных опытов и вычисляли средние значения параметров волны горения. Для образца № 1 при $p = 2$ МПа были также проведены опыты с зарядами без бронировки. Как показали эксперименты, наличие или отсутствие бронировки почти не отражается на параметрах волны горения порохов (см. далее табл. 2).

Исходные осциллограммы температура — время ($T(\tau)$) для обоих порохов имеют сложный характер. На осциллограммах можно выделить несколько точек, в которых происходит

изменение градиента температуры.

В качестве температуры 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 x от поверхности горения (рис. 2). На всех кривых $T(x)$ отмечали характерные температуры и ширину различных зон: l_1 — ширина прогретого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз; $\varphi = dT/dx$ — градиент температуры, который использовали для расчета теплового баланса к-фазы при горении пороха, вычисляли на расстоянии $x = 50 \div 100$ мкм от поверхности горения; T_{max} — максимальная температура в газовой зоне; l_{max} — расстояние от $T_{\text{п}}$ до T_{max} ; $T_{\text{г}}$ — установившаяся температура горения (≈ 9 мм от $T_{\text{п}}$).

Из рис. 3 и 4 видно, что для обоих образцов при $p = 1.1$ МПа после резкого подъема температуры в газовой зоне наблюдается ее дальнейший медленный рост, но максимальное значение меньше термодинамического. На расстоянии $x \approx 2$ мм происходят пульсации с частотой $1.2 \div 1.4 \text{ с}^{-1}$, продолжающиеся до конца горения. При $p = 2$ МПа на расстоянии $x \approx 6$ мм (образец № 1) ≈ 7 мм (образец № 2) температура горения приближается к термодинамической, и в этой зоне также наблюдаются пульсации. Подчеркнем, что при этих условиях пламя яркое и большой протяженности, что свидетельствует о наличии в нем частиц сажи.

Начиная с давления $p \approx 4$ МПа непосредственно над поверхностью горения температу-

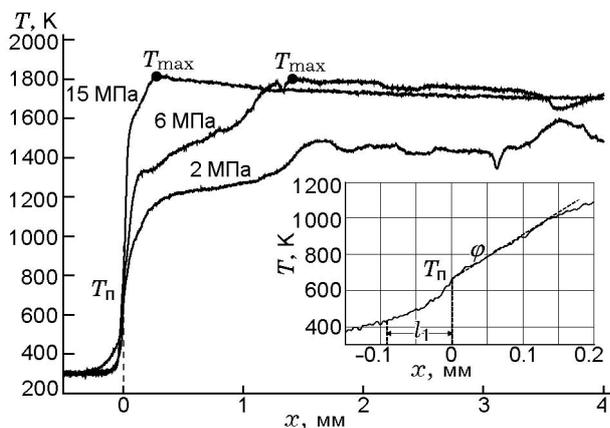


Рис. 2. Профили температуры в волне горения пороха № 1 при различных давлениях

ра выше термодинамической (штриховая линия на рис. 3, 4) и в газовой зоне имеется участок падения температуры. При этом для образца № 1 температура остается выше термодинамической, а для образца № 2 приближается к ней. При $p = 4 \div 6$ МПа пульсации в газовой фазе сохраняются, частота их увеличивается, а амплитуда уменьшается. При дальнейшем росте давления пульсации не наблюдаются.

Параметры волны горения при варьировании давления существенно изменяются (табл. 2 и 3). Например, значения $T_{\text{п}}$ для обоих порохов

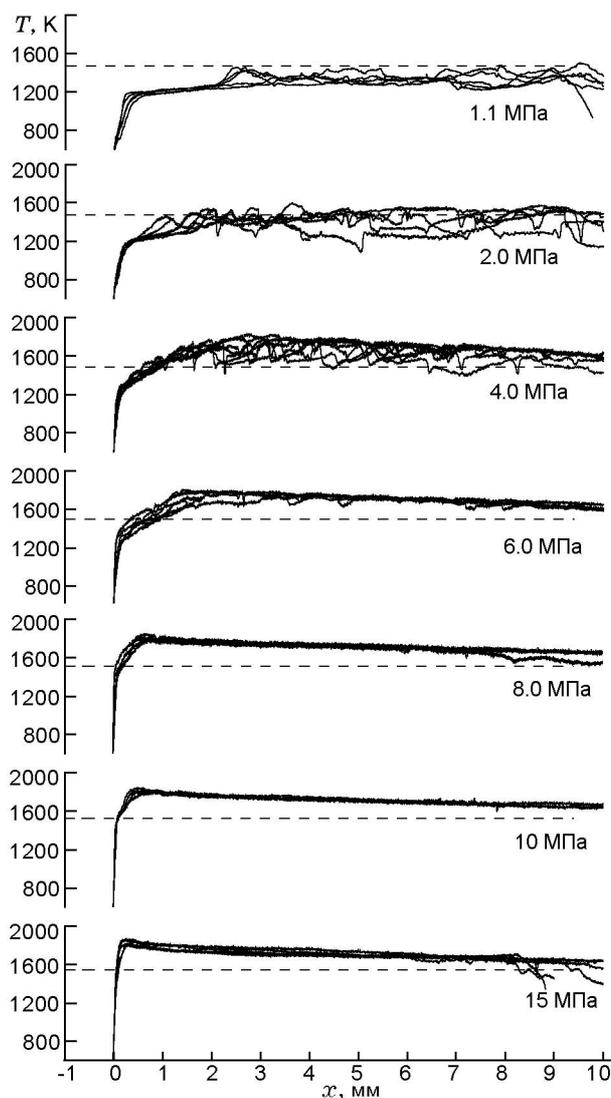


Рис. 3. Профили температуры в волне горения пороха № 1 в диапазоне давления $1.1 \div 15$ МПа (штриховая линия — расчетная температура горения)

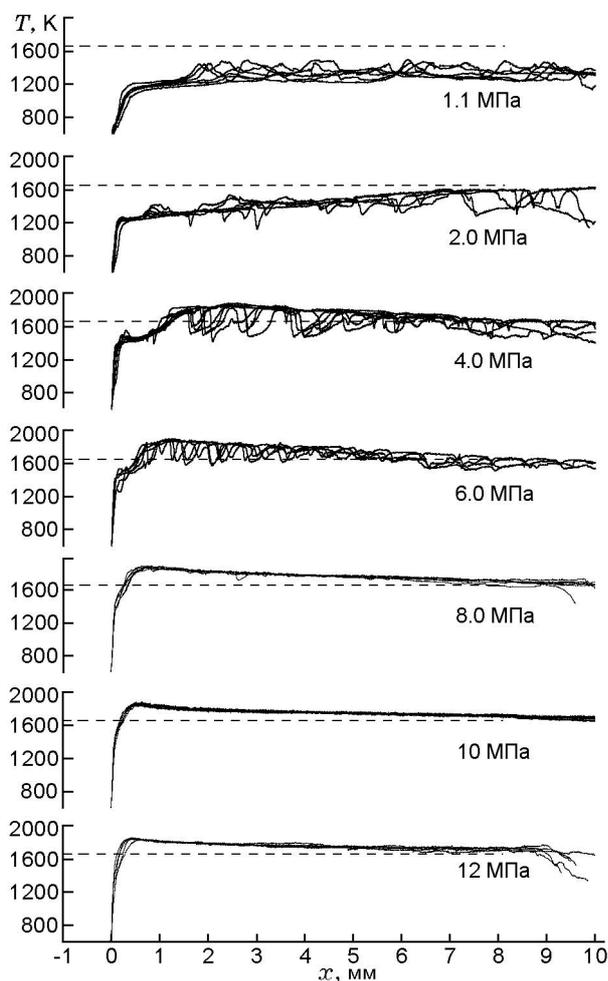


Рис. 4. Профили температуры в волне горения пороха № 2 в диапазоне давления 1.1 ÷ 12 МПа (штриховая линия — расчетная температура горения)

близки и с ростом давления от 1.1 до 10 МПа возрастают (для образца № 1 на 180 К, для образца № 2 на ≈ 170 К). Градиент температуры φ повышается для образца № 1 примерно в 5 раз, а для образца № 2 — в 3.5 раза. Значение T_{\max} до $p = 4$ МПа изменяется сильно, а при $p > 4$ МПа — слабо, но соответствующее ему значение x существенно уменьшается (для пороха № 1 в 3.6 раза, а для пороха № 2 в 4.5 раза).

Таким образом, структура и параметры волны горения изученных порохов отличаются от таковых для порохов Н и НБ, для которых значение T_{\max} , соответствующее температуре горения T_g , достигается в конце газовой зоны, при этом T_g равна или меньше (при пониженном давлении) термодинамической.

Отметим, что превышение экспериментальной температуры горения над ее термодинамическим значением давно известно для случая горения различных смесей горючих газов с воздухом и кислородом [4]. Так, воздушные и кислородные смеси углеводородов образуют коптящие пламена еще сравнительно далеко от предельного состава. Это говорит о том, что в этих пламенах равновесие не устанавливается и существенное превышение температуры может произойти при сверхравновесном образовании углерода, метана и воды при торможении эндотермической реакции: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$.

Аналогичный результат получен в работе [5] при моделировании численными методами процесса самовоспламенения смеси диметилового эфира (30 % об.) с воздухом. Авторы [5] объясняют этот факт различной скоростью протекающих конкурирующих реакций окисления, в результате чего образуются увеличенные неравновесные концентрации H_2O (до 6 раз) и CO_2 (до 2 раз). (Проведенные нами расчеты показали, что для этой смеси в равновесном составе продуктов горения присутствует ≈ 5 % (масс.) углерода.)

Отметим, что в нашей работе состав продуктов горения не изучался. Учитывая относительно небольшое превышение T_{\max} над термодинамической температурой и тот факт, что для порохов не известно образование при горении сверхравновесных концентраций воды, полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Превышение экспериментальной температуры над расчетной $T_{\text{расч}}$ связано с наличием в продуктах горения порохов достаточно большого количества сажи, образовавшейся при распаде термостойких пластификаторов (ДНТ и ДБФ), которая не успела в узкой зоне эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O , получившимися при сгорании НЦ и НГЦ (отметим, что в продуктах их горения сажа отсутствует):



Расчеты, проведенные с фиксацией различного количества углерода в продуктах горения пороха № 1, показали, что при полном восстановлении NO экспериментальная температура горения при $p = 8$ МПа, равная ≈ 1780 К, реализуется при содержании в продуктах горения ≈ 5 % сажи (4.17 моль/кг), количество

Таблица 2

Средние параметры профиля температуры в волне горения пороха № 1 при $p = 1.1 \div 15$ МПа ($T_0 = 293$ К)

p , МПа	U , мм/с	l_1 , мм	$T_{п}$, К	φ , 10^4 К/см	T_{max} , К	l_{max} , мм	$T_{г}$, К
1.1	0.87	$0.115_{-0.014}^{0.022}$	578_{-15}^{23}	$2.55_{-0.4}^{0.53}$	1433_{-59}^{30}	$3.19_{-0.77}^{1.17}$	1370_{-78}^{55}
2 (без трубки)	1.46	$0.098_{-0.033}^{0.025}$	628_{-12}^7	$3.8_{-1.86}^{1.53}$	1543_{-17}^{15}	$5.35_{-1.09}^{0.86}$	—
2 (в трубке)		$0.080_{-0.032}^{0.014}$	634_{-17}^{23}	$4.11_{-1.03}^{1.18}$	1542_{-9}^7	$6.13_{-0.28}^{0.33}$	1485_{-190}^{85}
4	2.67	$0.042_{-0.018}^{0.010}$	660_{-23}^{18}	$7.21_{-1.48}^{2.08}$	1699_{-38}^{56}	$1.78_{-0.35}^{0.27}$	1593_{-99}^{52}
6	3.8	$0.031_{-0.016}^{0.020}$	691_{-21}^{32}	$9.79_{-2.32}^{3.96}$	1724_{-74}^{71}	$1.57_{-0.17}^{0.19}$	1638_{-19}^{31}
8	4.88	$0.024_{-0.007}^{0.010}$	724_{-16}^{25}	$11.87_{-1.32}^{2.76}$	1782_{-28}^{34}	$0.65_{-0.09}^{0.08}$	1644_{-42}^{25}
10	5.93	$0.020_{-0.006}^{0.005}$	758_{-23}^{12}	$13.43_{-2.17}^{1.55}$	1807_{-24}^{30}	$0.488_{-0.046}^{0.109}$	1665_{-19}^{16}
15	8.48	$0.026_{-0.003}^{0.004}$	800_{-24}^{17}	$15.08_{-3.75}^{2.43}$	1819_{-18}^{36}	$0.240_{-0.063}^{0.087}$	1650_{-36}^{40}

Таблица 3

Средние параметры профиля температуры в волне горения пороха № 2 при $p = 1.1 \div 12$ МПа ($T_0 = 293$ К)

p , МПа	U , мм/с	l_1 , мм	$T_{п}$, К	φ , 10^4 К/см	T_{max} , К	l_{max} , мм	$T_{г}$, К
1.1	1.12	$0.087_{-0.021}^{0.017}$	579_{-15}^{10}	$3.58_{-2.35}^{1.1}$	1441_{-56}^{40}	$2.41_{-0.61}^{1.07}$	1389_{-62}^{58}
2	1.81	$0.042_{-0.009}^{0.021}$	633_{-13}^8	$7.55_{-1.46}^{1.87}$	1588_{-10}^8	$7.20_{-0.34}^{0.49}$	1591_{-8}^8
4	3.15	$0.044_{-0.012}^{0.014}$	647_{-12}^{12}	$7.81_{-2.04}^{1.8}$	1848_{-22}^{24}	$2.24_{-0.34}^{0.24}$	1593_{-103}^{60}
6	4.36	$0.029_{-0.006}^{0.003}$	685_{-10}^{10}	$10.5_{-0.55}^{0.52}$	1870_{-14}^{13}	$1.13_{-0.08}^{0.07}$	1618_{-25}^{33}
8	5.49	$0.034_{-0.002}^{0.001}$	719_{-17}^{40}	$11.6_{-2.11}^{51.41}$	1864_{-21}^{12}	$0.68_{-0.07}^{0.06}$	1693_{-21}^{31}
10	6.56	$0.026_{-0.005}^{0.004}$	746_{-11}^6	$12.6_{-2.21}^{32.58}$	1853_{-15}^{15}	$0.494_{-0.053}^{0.043}$	1696_{-18}^{10}
12	7.59	$0.021_{-0.003}^{0.003}$	755_{-8}^7	$14.9_{-4.46}^{23.66}$	1843_{-7}^6	$0.293_{-0.023}^{0.017}$	1733_{-17}^{21}

CO_2 и H_2O равно 2.42 и 5.16 моль/кг соответственно; при термодинамическом равновесии (сажа отсутствует) количество CO_2 составляет 1.49 моль/кг, а H_2O — 2.17 моль/кг.

Снижение температуры горения после достижения максимального значения происходит за счет приведенных выше эндотермических реакций, так как равновесие этих реакций при указанных условиях горения сдвинуто в сторону образования CO . По данным [6] для реакции $\text{C} + \text{CO}_2$ при $T = 1500$ К и $p = 10$ МПа отношение CO/CO_2 равно ≈ 10 . Установившаяся температура при $p \geq 4$ МПа для образца № 1 на $100 \div 140$ К больше термодинамической (см. рис. 3), т. е. эти реакции не успевают полностью пройти по кинетическим причинам, так как температура и концентрация реагентов в ходе реакций уменьшаются. Это подтверждено прямыми опытами [7] по горению порохов различной калорийности, содержащих разное количество сажи. Расчет показывает, что количество непрореагировавшего углерода

в продуктах горения для пороха № 1 составляет ≈ 3 %. Для пороха № 2, характеризующегося более высоким значением $T_{расч}$ и, следовательно, большим количеством CO_2 и H_2O , установившаяся температура горения близка к термодинамическому значению.

Для порохов средней и повышенной калорийности термодинамическое равновесие в продуктах горения не достигается лишь при низких давлениях ($p < 5$ МПа), но при этом температура горения за счет неполноты реакций с участием NO значительно ниже термодинамической (на ≈ 400 К для пороха Н при $p = 2$ МПа [1]). При $p = 1.1$ МПа это характерно и для низкокалорийных составов: значение $T_{г}$ меньше расчетного (см. рис. 3 и 4), хотя в продуктах горения имеется сажа. Это может происходить только из-за незавершенности реакций с участием NO . Так, расчеты показали, что экспериментальная температура горения пороха № 1 при $p = 1.1$ МПа, равная 1370 К, реализуется при наличии в продуктах

горения 5 % углерода и 7 % NO (из максимальных возможных 27.3 %).

На основании полученных параметров волны горения составлен тепловой баланс к-фазы при горении порохов при различных давлениях:

$$c_p(T_{\text{п}} - T_0) + M_{\text{ДНТ}}\Delta H_{\text{идНТ}} + M_{\text{ДБФ}}\Delta H_{\text{идБФ}} = Q_{\text{к}} + Q_{\lambda}, \quad (3)$$

где c_p — теплоемкость пороха, 1.46 Дж/(г · К); $M_{\text{ДНТ}}$ и $M_{\text{ДБФ}}$ — массовая доля ДНТ и ДБФ в порохе; $\Delta H_{\text{п}}$ — энтальпия испарения: для ДНТ — 335.6 Дж/г [8], для ДБФ — 289.3 Дж/г [9]; $Q_{\lambda} = (\lambda/\rho U)\varphi$ — тепло, приходящее теплопроводностью из газов, Дж/г; $Q_{\text{к}}$ — 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, %; ρ — плотность пороха, 1.49 г/см³. Так как доля испарившихся пластификаторов и соответственно доля их диспергирования не известны, расчет проводили в двух вариантах: 100 % указанных пластификаторов диспергируются (тогда третье и четвертое слагаемые в уравнении равны нулю); 100 % пластификаторов испаряются. Оказалось, что в этих вариантах расчета различия в величине ε незначительны и уменьшаются с ≈ 4.4 до ≈ 1.4 % при увеличении давления с 1.1 до 15 МПа. Поэтому в табл. 4 приведены средние значения ε . Видно, что основное количество тепла, необходимого для распространения горения порохов, выделяется в к-фазе. Поэтому $U_{\text{м}}$ определяется форму-

лой (1), по которой можно рассчитать значения E и A .

Экспериментальные точки в координатах $U_{\text{м}}(1/T_{\text{п}})$ расположены на прямой (рис. 5): для пороха № 1 $U_{\text{м}} = 651 \exp(-4963/T_{\text{п}})$ (коэффициент смешанной корреляции 0.98), а для пороха № 2 $U_{\text{м}} = 628 \exp(-4768/T_{\text{п}})$ (коэффициент смешанной корреляции 0.97). Отсюда $E = 82.5$ и 79.2 кДж/моль соответственно, что близко к значению E (≈ 83 кДж/моль) для ранее изученных порохов Н и НБ [1]. Это соответствует взаимодействию NO₂ с промежуточными продуктами распада НЦ и НГЦ. В этом плане можно говорить о единой кинетике разложения к-фазы независимо от состава пороха. Однако единой зависимости скорости горения от температуры поверхности не наблюдается. Для низкокалорийных порохов значения $T_{\text{п}}$ близки к таковым для пороха Н, хотя скорость их горения значительно (в 2 ÷ 2.2 раза) ниже.

Рассмотрим возможные причины этого факта. Если по экспериментальным скоростям горения низкокалорийных порохов рассчитать по формуле (2) соответствующие им значения $T_{\text{п}}$, то они будут существенно ниже экспериментальных (см. рис. 5), при которых степень первичной стадии распада (η) НЦ и НГЦ в к-фазе мала, особенно при низких давлениях. Например, для пороха № 1 при $p = 2$ МПа $\eta \approx 1$ % для НЦ и $\eta \approx 2$ % для НГЦ (рис. 6). Очевидно, что в этом случае горение не будет распространяться. При расчете $\eta = 1 - \exp(-K\tau)$

Таблица 4
Тепловой баланс конденсированной фазы при горении порохов № 1 и 2

p , МПа	$T_{\text{п}}$, К		Q_{λ} , Дж/г		$Q_{\text{к}}$, Дж/г		$\varepsilon_{\text{сред}}$, %	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1.1	578	579	112	142	310	276	75.7	68.5
2	634	633	118	127	360	370	77.2	76.1
4	660	647	126	107	426	409	78.7	80.5
6	691	685	128	106	473	466	80.1	82.5
8	724	719	126	106	512	516	81.4	83.9
10	758	746	121	105	548	557	82.9	84.9
12	—	755	—	101	—	574	—	85.8
15	800	—	102	—	631	—	86.8	—

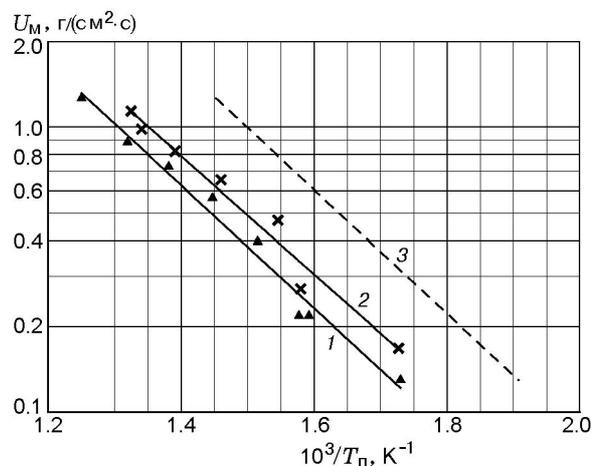


Рис. 5. Зависимость массовой скорости горения от температуры поверхности горения:

1 — порох № 1, 2 — порох № 2, 3 — зависимость для пороха № 1 при значениях $T_{\text{п}}$, рассчитанных по формуле (2)

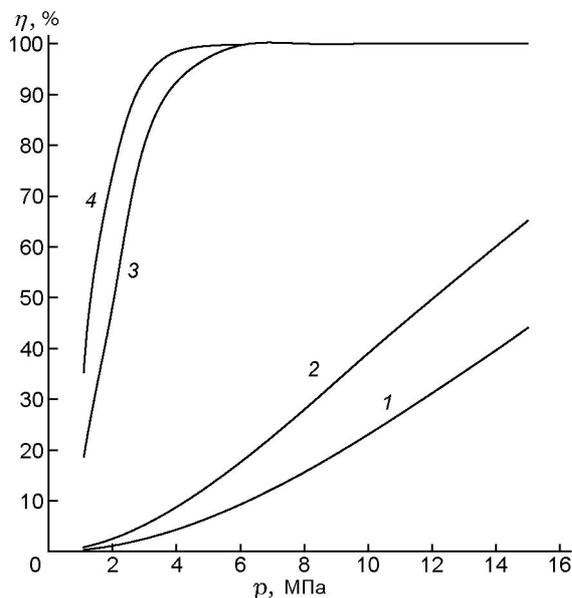


Рис. 6. Степени распада НЦ и НГЦ в конденсированной фазе в зависимости от давления (порох № 1):

1, 3 — η для НЦ по расчетным и экспериментальным значениям T_n , 2, 4 — η для НГЦ по расчетным и экспериментальным значениям T_n соответственно

использовали обобщенные значения констант скорости первичного распада: для НЦ $K = 10^{16.9} \exp(-175\,728/RT_n)$ [10] и для НГЦ $K = 10^{16.8} \exp(-171\,000/RT_n)$ [11]. Здесь τ — время существования реакционного слоя к-фазы, равное ширине этого слоя ($l_{p.c}$), деленной на скорость горения; в соответствии с [12] $l_{p.c} = l_1 \cdot RT_n^2 / E(T_n - T_0)$. По экспериментальным значениям T_n и E установлено, что $l_{p.c} \approx 0.1l_1$.

С ростом давления значение η увеличивается, но также не обеспечивает необходимого тепловыделения в к-фазе за счет вторичных реакций окисления, скорость которых меньше скорости распада [1]. Расчеты показали, что максимальное количество тепла, которое может выделиться в к-фазе при условии полного превращения NO_2 , образовавшегося при распаде НЦ и НГЦ, до NO , составляет ≈ 710 Дж/г. Экспериментальное значение Q_k в интервале $p = 2 \div 15$ МПа равно $310 \div 630$ Дж/г (см. табл. 4). Отсюда следует, что значения η для вторичных реакций должны быть в пределах $44 \div 88$ %. Очевидно, что значения η для первичной стадии распада НЦ и НГЦ в соответствии с [1] должны быть больше, чем для вторичных реакций, что не соответствует расче-

ту (см. рис. 6): так, при $p = 10$ МПа $\eta = 23$ % для НЦ и 39 % для НГЦ (содержание НГЦ в порохе составляет всего 14 %). По экспериментальным значениям T_n степень распада НЦ и НГЦ составляет значительную величину: уже при $p = 2$ МПа она равна 48 и 73 % соответственно. При увеличении давления значения η резко возрастают и при $p \approx 4$ МПа (для НГЦ) и ≈ 6 МПа (для НЦ) достигают 100 %, что обеспечивает необходимый тепловой эффект в к-фазе.

Относительно поведения ДНТ в зонах горения отметим следующее. Как показали расчеты, в реакционном слое к-фазы степень распада ДНТ равна нулю. Интенсивное разложение паров ДНТ протекает в газовой зоне в различных интервалах температуры в зависимости от давления. Например, для пороха № 1 при $p = 1.1$ МПа это происходит в интервале температуры $\approx 1000 \div 1190$ К, а при $p = 8$ МПа — в диапазоне $\approx 1150 \div 1350$ К (температура кипения ДНТ при указанных давлениях равна 724 и 900 К [8]). При распаде паров ДНТ $K = 10^{13.35} \exp(-205\,430/RT)$ (данные Ю. Я. Максимова, РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Для обоих порохов значения T_n при $p \leq 6$ МПа близки к температуре кипения НГЦ, а при большем давлении — выше, но НГЦ в к-фазе еще до кипения успевает в значительной степени разложиться. Так, при $p = 6$ МПа температура кипения НГЦ, рассчитанная по [13], равна 677 К, при этой температуре $\eta = 96$ %, а при температуре, меньшей на 20 К, $\eta = 71$ %. Ввиду того, что температура кипения ДБФ и особенно ДНТ значительно выше, чем T_n , и они не разлагаются в к-фазе, ДБФ и ДНТ будут частично испаряться с поверхности и частично диспергироваться продуктами распада НЦ и НГЦ. Поэтому в соответствии с [14] скорость горения будет определяться скоростью разложения НЦ и НГЦ и диспергированием к-фазы. Чтобы произошло исчезновение к-фазы порохов, содержащих большое количество высококипящих и термостойких для к-фазы ДНТ и ДБФ, необходима высокая степень распада НЦ и НГЦ, что и обеспечивается повышенным значением T_n .

ВЫВОДЫ

С помощью волфрам-рениевых микротермомпар толщиной ≈ 5 мкм определены профили температуры в волне горения двух низкокалорийных порохов (теплота горения 2189

и 2518 кДж/кг соответственно), содержащих небольшое (14 и 18 %) количество НГЦ и повышенное количество термостойких ДНТ (20 и 16 %) и ДБФ (по 6 %). Установлено следующее.

1. В отличие от среднекалорийного пороха Н ($Q_{ж} \approx 3800$ кДж/кг) и высококалорийного пороха НБ ($Q_{ж} \approx 4918$ кДж/кг) для изученных низкокалорийных составов при давлении $p \geq 4$ МПа в газовой зоне, прилегающей к поверхности горения (на расстоянии $0.2 \div 3.3$ мм в зависимости от давления) температура на $180 \div 270$ К превышает термодинамическую температуру горения, что связано с наличием в этой зоне частиц сажи, которые образовались при распаде паров ДНТ и ДБФ и не успели эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O , выделившимися при горении НЦ и НГЦ. После достижения T_{max} в волне горения имеется участок, на котором происходит падение температуры за счет протекания указанных реакций, при этом для образца № 1 она остается выше (на $100 \div 140$ К) термодинамического значения из-за незавершенности реакций.

2. Основное количество тепла, необходимого для распространения горения, как и для порохов Н и НБ, выделяется в к-фазе, при этом лимитирующей стадией процесса является взаимодействие диоксида азота с промежуточными продуктами распада НЦ и НГЦ с энергией активации ≈ 80 кДж/моль.

3. Высококипящие ДНТ и ДБФ испаряются и диспергируются продуктами разложения НЦ и НГЦ и разлагаются в парообразном состоянии при температуре выше 1000 К.

4. Для низкокалорийных порохов значения $T_{п}$ близки к таковым для пороха Н (или несколько больше), хотя скорость их горения существенно (в $2 \div 2.2$ раза) меньше. Это связано с тем, что для исчезновения к-фазы порохов, содержащих большое количество высококипящих и термостойких ДНТ и ДБФ, необходима высокая степень распада НЦ и НГЦ в к-фазе, что и обеспечивается повышенным значением $T_{п}$. Таким образом, результаты измерения температуры поверхности горения, полученные для низкокалорийных порохов, не укладываются в предложенную А. А. Зениным единую зависимость скорости горения исследованных им порохов Н, НБ и НЦ от температуры поверхности горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зенин А. А.** Процессы в зонах горения баллистических порохов // Физические процессы при горении и взрыве. — М.: Атомиздат, 1980. — С. 68–105.
2. **Ньен Чан Аунг.** Влияние состава пороха на эффективность действия катализаторов горения: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2008.
3. **Белов Г. В.** Программный комплекс «REAL» для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления. Версия 3.5. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003.
4. **Розловский А. И.** Тепловой режим горения богатых углеродсодержащих смесей подкритического состава // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 186, № 2. — С. 373–376.
5. **Bunev V. A., Babkin V. S.** Effect of superadiabatic temperatures in the autoignition of dimethyl ether mixtures // Mendeleev Commun. — 2009. — V. 19. — P. 290–291.
6. **Лавров Н. В., Коробов В. В., Филиппова В. И.** Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
7. **Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г.** Взаимодействие углеродных материалов с пороховыми газами // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 4. — С. 25–32.
8. **Meyer R. Kohler J., Homburg A.** Explosives. — Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
9. **Тиниус К.** Пластификаторы. — Л.: Химия, 1964.
10. **Александров В. В., Хлевной С. С.** Кинетика тепловыделения в конденсированной фазе пироксилина при повышенных температурах // ПМТФ. — 1970. — № 1. — С. 158–163.
11. **Лурье Б. А., Светлов Б. С.** Кинетические характеристики первичной стадии термического распада органических нитратов // Кинетика и катализ. — 1994. — Т. 35, № 2. — С. 165–175.
12. **Аристова З. И., Лейпунский О. И.** О прогреве поверхности горящего пороха // Докл. АН СССР. — 1946. — Т. IV, № 6. — С. 507–509.
13. **Шао Цзыцян.** Термодинамика пластификации нитратов целлюлозы нитратами ди- и триэтиленгликоля: дис. ... канд. хим. наук. — М., 1998.
14. **Мержанов А. Г.** О роли диспергирования при горении порохов // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 135, № 6. — С. 1439–1441.

Поступила в редакцию 28/IV 2010 г.