

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ЛИНЕЙНЫЕ НИТРАМИНЫ

А. П. Денисюк, Ю. Г. Шепелев, С. В. Юдаев, И. В. Калашников

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, shel@rctu.ru

Представлены результаты исследований горения 2,4-динитро-2,4-диазапентана (ДНП), 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана (ТНГ) и тройной смеси (ТС) состава: 43 % ДНП, 44,5 % 2,4-динитро-2,4-диазагексана, 12,5 % 3,5-динитро-3,5-диазагептана, а также баллистических порохов, содержащих эти нитраминаы, в том числе с катализаторами горения.

Ключевые слова: линейный нитрамин, порох, скорость горения, катализ горения.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что циклические нитраминаы (гексоген, октоген) используются не только как мощные взрывчатые вещества (ВВ), но и как компоненты различных порохов и ракетных топлив. Поэтому закономерности их горения [1–8], а также смесей, содержащих эти нитраминаы [6, 9–12], изучены достаточно подробно. В то же время горение линейных нитраминаов и композиций, в которых они могут использоваться, почти не исследовано, хотя некоторые из них известны давно [13].

В последние примерно двадцать лет в Институте органической химии РАН под руководством В. А. Тартаковского разработаны достаточно простые способы получения ряда линейных нитраминаов [14–16], в частности:

2,4-динитро-2,4-диазапентана (ДНП),
 $\text{CH}_3 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_3$,

2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана (ТНГ)
 $\text{CH}_3 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_3$,

тройной смеси (ТС) состава: 43 % ДНП, 44,5 % 2,4-динитро-2,4-диазагексана, 12,5 % 3,5-динитро-3,5-диазагептана (в зависимости от условий получения соотношение компонентов в ТС может различаться), брутто-формула ТС: $\text{C}_{4,28}\text{H}_9,37\text{N}_4\text{O}_4$.

Эти линейные нитраминаы могут использоваться в качестве пластификаторов или наполнителей для различных энергонасыщенных материалов (баллистических порохов, твердых ракетных топлив, газогенерирующих и пиротехнических составов и др.).

В данной работе изучено влияние перечисленных линейных нитраминаов, любезно предоставленных нам А. С. Ермаковым (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинско-

го РАН), на закономерности катализа горения содержащих их порохов. Кроме того, изучено горение указанных линейных нитраминаов в индивидуальном виде и горение двойных систем на их основе.

Некоторые свойства использованных веществ приведены в табл. 1.

ДНП имеет низкую температуру плавления, пластифицирует нитроцеллюлозу (НЦ) и растворяется в нитроглицерине ($\approx 50\%$), что позволяет вводить его в состав пороха в смеси с нитроглицерином (НГЦ). ТНГ мало растворим в НГЦ, и его можно использовать в порохах в качестве наполнителя. Тройная смесь имеет относительно низкую ($\approx 10^\circ\text{C}$) температуру плавления, обладает высокой пластифицирующей способностью по отношению к НЦ и пониженной по сравнению с НГЦ чувствительностью к различным воздействиям [17].

По энергетическим характеристикам (теплоте горения пороха, соответствующей воде жидкой Q_l , температуре горения T_f , термохимическому коэффициенту β) и по плотности все исследуемые вещества в 1,5–3 раза уступают циклическим нитраминаам — гексогену и октогену. Напомним, что термохимический коэффициент β — расчетная величина, равная вкладу 1 % вещества в теплоту Q_l композиции, кДж/(кг·%) [18, 19].

Скорость горения определяли в бомбе постоянного давления в среде азота с фоторегистрацией процесса. Обычно диаметр образцов составлял 7 мм, в отдельных случаях — 10 мм. Высота образцов $20 \div 25$ мм. Точность определения скорости горения $\pm 3\%$. Для бронирования образцов использовали трубки из поликарбоната, поливинилхлорида или оргстекла. При использовании для бронирования трубок диамет-

Таблица 1
Физико-химические и энергетические характеристики линейных и циклических нитраминов

Вещество	Формула	М, г/моль	ρ , г/см ³	T_{melt} , °С	ΔH_f^0 , кДж/кг	β , кДж/(кг·%)
ДНП	C ₃ H ₈ N ₄ O ₄	164,1	1,510	54 ÷ 55	-132,3	+36,3
ТНГ	C ₄ H ₁₀ N ₆ O ₆	238,2	1,590	165	-174,3	+40,8
ТС	C _{4,28} H _{9,37} N ₄ O ₄	180,7	1,350	7 ÷ 12	-351,5	+18,3
Гексоген	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	222,1	1,816	204,5 ÷ 205	+294	+56,4
Октоген	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	296,2	1,960	278,5 ÷ 280	+253	+56,0

ром 7 ÷ 10 мм скорость горения не зависит от материала бронировки.

ГОРЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для определения скорости горения порошкообразные вещества (ДНП и ТНГ) измельчали в тефлоновой ступке и запрессовывали в поликарбонатные трубки диаметром 7 мм при давлении прессования 200 МПа. Относительная плотность для ДНП составляла $\approx 1,0$, для ТНГ — 0,9.

Для предотвращения неустойчивости горения тройную смесь загущали нитроцеллюлозой (3 %). Скорость горения загущенной ТС определяли в трубках из оргстекла диаметром 7 и 10 мм.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что исследованные нитраминоы горят очень медленно: например, скорость горения ТНГ (образец 3), наиболее быстрогорящего из исследованных соединений, почти в четыре раза меньше, чем у октогена и гексогена (образец 9); последний является циклическим аналогом ТНГ. Так, при давлении $p = 10$ МПа скорость горения гексогена равна 18,2 мм/с, ТНГ — 5 мм/с, ДНП — 3,9 мм/с. Для ТНГ значение показателя степени в законе горения ($u = Bp^\nu$) в интервале $p = 1,5 \div 20$ МПа составляет $\nu = 0,80$ (для гексогена $\nu = 0,87$).

ДНП (образец 2) в трубках диаметром 7 мм начинает гореть при $p \approx 1$ МПа, при этом его скорость горения равна 0,33 мм/с. Во всем исследованном интервале давления он горит медленнее, чем ТНГ (например, при $p = 10$ МПа в 1,25 раза), и имеет более высокое значение $\nu = 1,04$. Отметим, что при атмосферном давлении образцы ДНП и ТНГ диаметром 7 мм не горят даже без бронировки.

Желатина ТС (образец 1) начинает гореть в трубках диаметром 7 мм при $p \approx 3$ МПа.

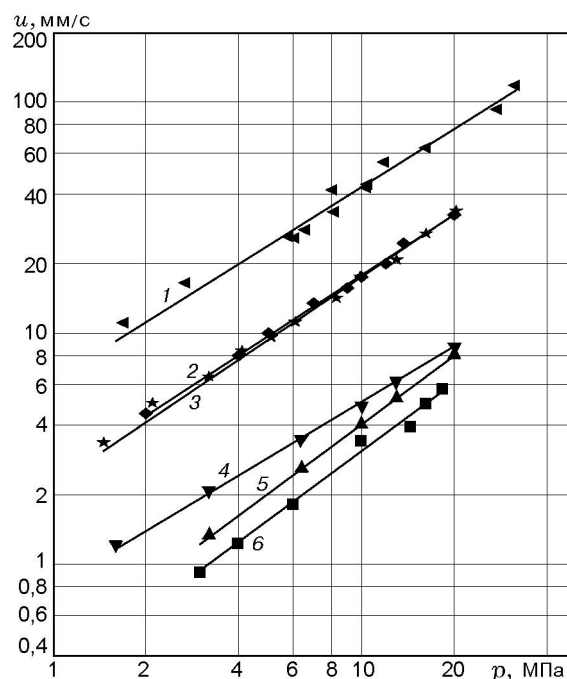


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления различных линейных нитраминов в сравнении с НГЦ, гексогеном и октогеном:

1 — НГЦ (5 % желатина НЦ) [1], 2 — гексоген [20], 3 — октоген [20], 4 — ТНГ, 5 — ДНП, 6 — ТС

Скорость горения примерно в 12 ÷ 15 раз меньше, чем у 5 %-й нитроглицериновой желатины [1], и в 1,3 раза меньше, чем у ДНП. Отметим, что после горения желатины в трубках не было замечено твердого сажистого остатка, стенки трубок лишь слегка потемнели.

При $p = 4$ МПа для образцов желатины ТС с помощью вольфрамниевых термопар толщиной 5 ÷ 7 мкм определена температура горения: $T_f = 1647_{-13}^{+11}$ К. Это значение близко к расчетному, которое в пределах изменения состава смеси находится в диапазоне 1540 ÷

Таблица 2

Скорость горения пластификаторов и двухосновных композиций на их основе

Номер образца	Состав	Q_i , кДж/кг	T_f , К (7 МПа)	u , мм/с, при p , МПа			ν (p , МПа)
				2	10	20	
1	ТС + 3 % НЦ (12 % N)	1889	1538	—	3,1	6,1	0,98 (4 ÷ 20)
2	ДНП	3630	2116	0,85	4,0	8,1	1,04 (2 ÷ 20)
3	ТНГ	4080	2400	1,4	5,0	8,8	0,80 (2 ÷ 20)
4	НГЦ + 5 % НЦ (12 % N) [1]	7142	3302	12,6	46,5	81,3	0,81 (0,1 ÷ 30)
5	45 % НГЦ + 55 % НЦ (12 % N)	5343	3117	6,1	17,0	26,3	0,63 (2 ÷ 20)
6	45 % ДНДЭГ + 55 % НЦ (12 % N)	4025	1980	2,5	7,3	11,5	0,64 (2 ÷ 20)
7	44 % ТС + 55 % НЦ (13,75 % НЦ с 12 % N и 41,25 % НЦ с 13,5 % N)*	3076	1929	1,8	6,3	10,8	0,78 (2 ÷ 20)
8	44 % ДНТЭГ + 55 % НЦ (12 % N)*	3032	1846	2,2	7,0	11,2	0,70 (2 ÷ 20)
9	Гексоген	5640	3279	4,4	18,0	32,5	0,87 (2 ÷ 20)

Примечание. *В составе содержится 0,5 % централита и 0,5 % индустриального масла.

1640 К (расчет проводился с помощью программы термодинамических расчетов REAL for Windows ver. 3.0; значения энтальпий образования нитраминов предоставлены Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского). Таким образом, при этом давлении происходит полное выделение энергии.

ГОРЕНИЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ НЦ — ПЛАСТИФИКАТОР

Двойная композиция, содержащая 44 % ТС, 55 % смесевой нитроцеллюлозы при соотношении пироксилина к коллоксилину 3:1 и 1 % технологических добавок (образец 7), горит в 2,5 ÷ 3,5 раза медленнее (рис. 2, табл. 2), чем аналогичная композиция на основе НГЦ (образец 5), теплота горения которой в 1,74 раза больше, чем для системы на основе ТС. Для обеих композиций характерна сильная зависимость скорости горения от давления: для композиции на основе ТС $\nu = 0,78$, на основе НГЦ — $\nu = 0,63$.

Однако по скорости горения композиция на основе ТС мало отличается (на $\approx 20\%$) от близкой к ней по теплоте горения смеси на основе динитрата триэтиленгликоля (ДНТЭГ) (образец 8), возможно, за счет того, что в первой смеси содержится пироксилин № 1, скорость горения которого выше, чем у коллоксилина.

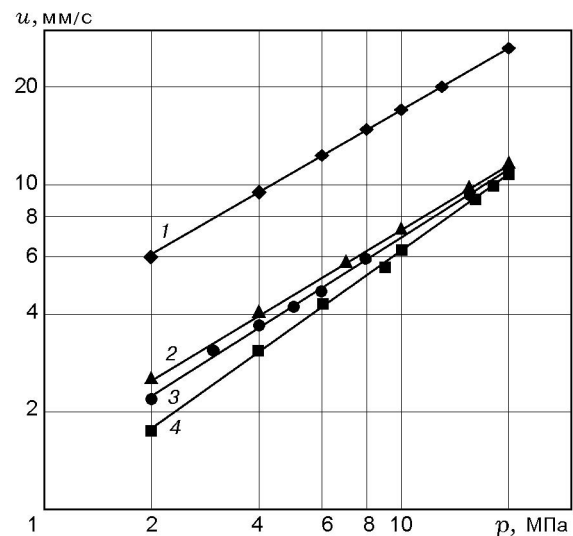


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления двойных систем «НЦ (12 % N) — пластификатор» на основе различных линейных нитраминов:

1 — 45 % НГЦ, 2 — 45 % ДНДЭГ, 3 — 44 % ДНТЭГ, 4 — 44 % ТС

Смесь НЦ–ДНДЭГ (динитрат диэтиленгликоля) (образец 6) обладает более высокой теплотой горения, чем смесь на основе ТС, и горит быстрее (например, при $p = 2$ МПа — на 38 %, а при $p = 20$ МПа — на 6 %).

Таблица 3
Влияние различных взрывчатых веществ (в количестве 30 %) на скорость горения пороха А

Добавка	Q_l , кДж/кг	u , мм/с, при p , МПа			Z при p , МПа			ν при p , МПа	
		2	10	20	2	10	20	2 ÷ 7	7 ÷ 20
Без добавки	5 183	6,8	18,2	32,0	—	—	—	0,58	0,80
ТНГ	4 852	3,5	11,4	19,1	0,51	0,61	0,60	0,74	0,77
Гексоген	5 320	4,3	13,5	26,0	0,63	0,74	0,81	0,65	0,94

ВЛИЯНИЕ ТНГ И ДНП НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ НА ОСНОВЕ НГЦ

Исследовали модельный порох А, содержащий по 49 % НГЦ и НЦ и по 1 % централи-та № 2 (ЦТ-2) и индустриального масла (ИМ). Добавки ТНГ и ДНП (10 ÷ 40 %) вводили в состав пороха пропорционально вместо всех компонентов. ТНГ, как и гексоген [8] и октоген [8, 11, 12], снижает скорость горения (табл. 3), которая с увеличением его содержания в порохе монотонно уменьшается. Например, при $p = 10$ МПа для образца с 20 % ТНГ $Z = 0,76$, с 30 % ТНГ — $Z = 0,61$ и с 40 % ТНГ — $Z = 0,52$ (здесь и далее эффективность действия добавок на скорость горения оценивается величиной $Z = u_{add}/u_0$, где u_{add} и u_0 — скорость горения образца с добавкой, в данном случае ТНГ, и без нее соответственно).

ТНГ сильнее снижает теплоту горения пороха, чем гексоген, и, вероятно, поэтому при равной дисперсности частиц ТНГ значительно уменьшает и скорость горения пороха, особенно в области повышенного ($p > 10$ МПа) давления (см. табл. 3). Для всех образцов с ТНГ $\nu = 0,74 \div 0,77$.

В порохе Б, содержащем 43 % НГЦ, 55 % НЦ и по 1 % ЦТ-2 и ИМ (а также в порохе Б с гексогеном), при замене нитроглицерина на ДНП теплота и скорость горения уменьшаются соответственно количеству введенной добавки. Так, добавка 10 % ДНП (рис. 3) снижает скорость горения на $\approx 25\%$, а добавка 20 % ДНП — на 50 %. В интервале $p = 10 \div 20$ МПа для образцов с ДНП $\nu = 0,75$.

Отметим, что зависимость величины Δu , отнесенной к 1 % ДНП (Δu_1), от содержания ДНП в составе пороха имеет максимум при вводе 10 % ДНП. Аналогичная картина наблюдается и для пороха А.

Таким образом, системы, содержащие исследованные линейные нитрамины, характери-

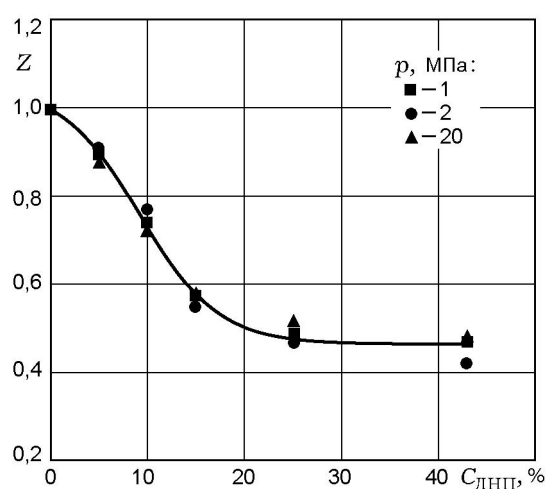


Рис. 3. Влияние замены НГЦ на ДНП в системе НЦ–НГЦ на скорость ее горения

зуются пониженной скоростью горения. Можно полагать, что это связано с тем, что их теплота горения (особенно ДНП и ТС) невелика и введение их в порох, теплота горения которого выше, приводит к снижению Q_l , температуры поверхности T_s и интенсивности реакций во всех зонах. Это подтвердили результаты проведенных измерений профиля температуры в волне горения пороха А с ДНП (для сравнения исследован порох А с 30 % гексогена).

Температуру в волне горения порохов измеряли П-образными вольфрамиевыми микротермопарами [21] с одновременной фоторегистрацией процесса горения при $p = 2$ МПа.

В табл. 4 приведены полученные из 8–12 параллельных опытов средние значения следующих параметров горения:

$m = u\rho$ — массовая скорость горения, где ρ — расчетное значение плотности образцов (для пороха А без добавок принимали $\rho = 1,6$ г/см³);

$\varphi = dT/dx$ — градиент температуры в газе вблизи поверхности;

Таблица 4
 Параметры горения пороха А и его модификаций ($p = 2$ МПа, $T_0 = 293$ К)

Состав образцов	m , г/(см ² ·с)	φ , 10 ⁴ К/см	ε , %	T_s , К	
				опыт	расчет по [22]
Без добавки	1,07	12	15	665 ± 20	674
10 % ДНП	0,87	6	10	655 ± 25	655
20 % ДНП	0,55	4	11	625 ± 25	618
30 % гексогена	0,67	7	13	640 ± 23	633

Таблица 5
 Влияние катализатора 1,3 % РbО + 0,7 % CuCrO₄ + 1 % сажи на скорость горения пороха А с различными наполнителями

Состав	Z_c при p , МПа				ν (p , МПа)
	1	5	10	20	
А	1,80	1,45	1,25	1,10	0,50 (1 ÷ 12); 0,71 (12 ÷ 20)
А + 30 % гексогена	2,0	1,60	1,30	1,15	0,57 (1 ÷ 10); 0,75 (10 ÷ 20)
А + 30 % ТНГ	2,80	2,10	1,55	1,05	0,34 (1 ÷ 10); 0,19 (10 ÷ 20)

$\varepsilon = \frac{\lambda\varphi}{mc_p(T_s - T_0)} 100\%$ — доля теплоподвода из газа в запасе тепла к-фазы, где λ — теплопроводность газа, принята равной 8,4 Дж/(см·с·К) как среднее значение в интервале температур 400 ÷ 1200 К для дымогазовой зоны [22]; $\lambda\varphi/m$ — теплоподвод из газа, Дж/г; $c_p(T_s - T_0)$ — запас тепла в к-фазе, Дж/г; c_p — удельная теплоемкость, принята равной 1,46 Дж/(г·К) [22].

Видно, что при введении в порох гексогена или при замене НГЦ на ДНП уменьшаются температура поверхности и градиент температуры вблизи поверхности. Это, как и в случае октогена [8, 11, 12], приводит к снижению скорости горения. Для всех образцов теплоприход из дымогазовой зоны составляет 10 ÷ 15 %, т. е. ведущая стадия горения находится в к-фазе. Отметим, что измеренные значения T_s хорошо соответствуют зависимости $u(T_s)$ [22]:

$$m = 1800 \exp(-5000/T_s).$$

ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНЫХ НИТРАМИНОВ НА КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ

Пороха с ТНГ

Исследовали состав, включающий порох А и 30 % ТНГ, а для сравнения — порох А с 30 %

гексогена. Использовали комбинированные катализаторы, состоящие из РbО, CuCrO₄ и сажи марки КГ-200. Добавки (суммарное количество 3 %) вводили в состав сверх 100 %. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной $Z_c = u_{cat}/u_0$ (где u_{cat} и u_0 — скорость горения образца с катализатором и без него соответственно), а также их влиянием на значение ν .

Из табл. 5 видно, что катализаторы оказывают существенное влияние на горение состава с ТНГ, значительно увеличивая скорость горения (особенно при $p \leq 10$ МПа) и уменьшая значение ν от 0,77 до 0,19 ÷ 0,34 в диапазоне $p = 1 \div 20$ МПа. На горение этого образца сильное влияние оказывает также и двойной катализатор 2 % РbО + 1 % сажи: значения Z_c при $p = 2$ и 10 МПа равны 3,2 и 1,7, а показатель ν уменьшается от 0,77 до 0,32.

Для образца без ТНГ и образца с гексогеном влияние катализаторов проявляется в меньшей степени, особенно в отношении величины ν .

Таким образом, катализаторы оказывают большее влияние на составы с ТНГ, чем с гексогеном.

Пороха с ДНП

На рис. 4 показано влияние РbО в соче-

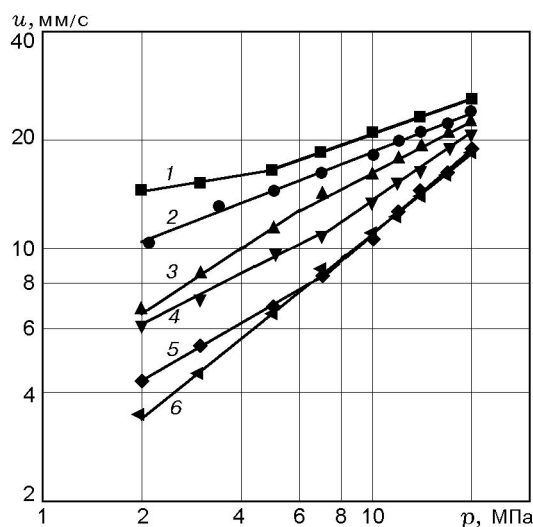


Рис. 4. Влияние типа катализатора горения и содержания сажи на зависимость скорости горения образца с 8 % ДНП и 27 % гексогена от давления:

1 — 2 % ФМС + 0,75 % С, 2 — 1,5 % РbO + 0,5 % С, 3 — 1,5 % РbO + 0,25 % С, 4 — 1,5 % РbO + 0,12 % С, 5 — 1,5 % РbO, 6 — без катализатора

тании с сажей и без нее на скорость горения образца с 8 % ДНП и 27 % гексогена (38 % НЦ, 25 % НГЦ, по 1 % ЦТ-2 и ИМ). Добавки вводили сверх 100 %.

Небольшое (1,5 %) количество РbO даже без сажи увеличивает скорость горения образца с ДНП в области $p \leq 7$ МПа (при $p = 0,5$ МПа $Z_c = 2,2$). Отметим, что на скорость горения образца без ДНП этот катализатор не влияет.

Добавка даже малого количества сажи значительно усиливает влияние РbO. Так, при введении 0,25 % сажи скорость горения при $p = 10$ МПа увеличивается в 1,5 раза, а значение ν в интервале $p = 10 \div 20$ МПа уменьшается от 0,8 до 0,47. Для образца с 0,5 % сажи скорость возрастает в $\approx 1,65$ раза, а величина ν снижается до 0,37.

Еще большее влияние на горение этого образца оказывает фталат меди-свинца (ФМС) в сочетании с сажей КГО-250. Например, при $p = 2$ и 5 МПа скорость горения образца с 0,75 % сажи увеличивается соответственно в 4 и 2,5 раза и ослабляется зависимость скорости горения от давления: $\nu = 0,12$ при $p = 2 \div 5$ МПа, $\nu = 0,3$ при $p = 7 \div 20$ МПа.

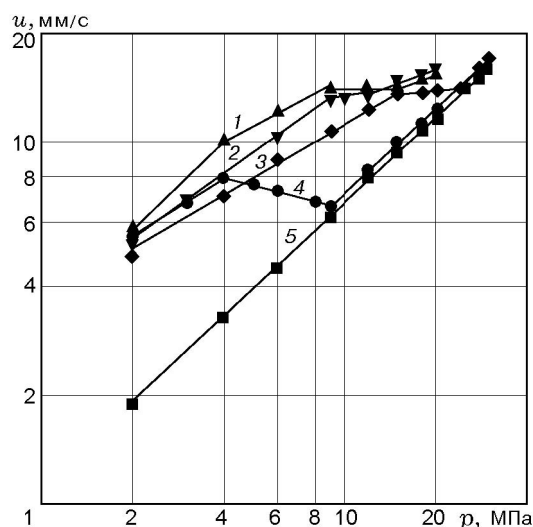


Рис. 5. Влияние фталата меди-свинца с сажей на зависимость скорости горения образца с 41,4 % ТС от давления:

1 — 2 % ФМС + 1 % С, 2 — 1,5 % ФМС + 1,5 % С, 3 — 1 % ФМС + 2 % С, 4 — 3 % ФМС, 5 — без катализатора

Пороха на основе ТС

На рис. 5 показано влияние ФМС на горение двойной композиции НЦ-ТС, содержащей 41,4 % ТС. Катализатор вводили в систему сверх 100 %. Видно, что катализатор даже без сажи оказывает значительное влияние на скорость горения этой системы: $Z_c = 2,9$ при $p = 2$ МПа. С ростом давления значение Z_c падает (рис. 6), в результате коренным образом меняется зависимость $u(p)$: в интервале $p = 4 \div 9$ МПа наблюдается падение скорости ($\nu = -0,22$). Для двухкомпонентных систем НЦ-НГЦ действие этой добавки без сажи почти не проявляется.

Влияние сажи на действие ФМС зависит от давления (см. рис. 6): при $p = 2$ МПа замена части ФМС сажей почти не изменяет величину каталитического эффекта. При $p = 4$ МПа с введением 1 % сажи вместо ФМС каталитический эффект заметно возрастает; при дальнейшем увеличении количества сажи значение Z_c падает, но остается довольно высоким. При повышенном давлении ($p = 20$ МПа) ФМС без сажи не влияет на скорость горения, но при частичной его замене сажей (до 2 %) наблюдается высокий каталитический эффект ($Z_c \approx 2$).

Проведены также исследования на том же образце, в который сверх 100 % введено 25 % октогена. Использовали тот же катализатор и

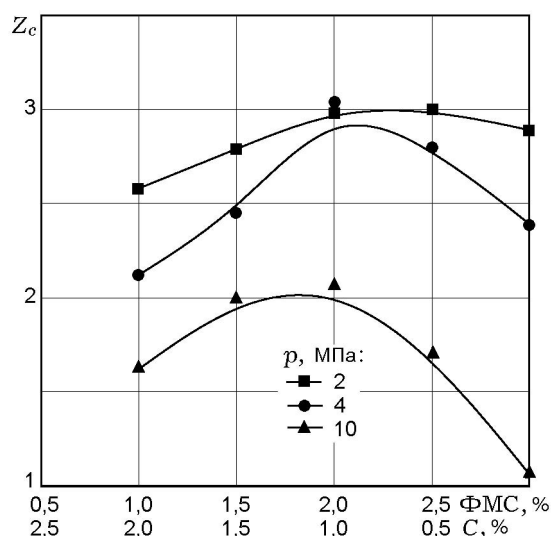


Рис. 6. Зависимость эффективности действия комбинированного катализатора горения ФМС — сажа на скорость горения образца с 41,4 % ТС от соотношения компонентов катализатора при различных давлениях

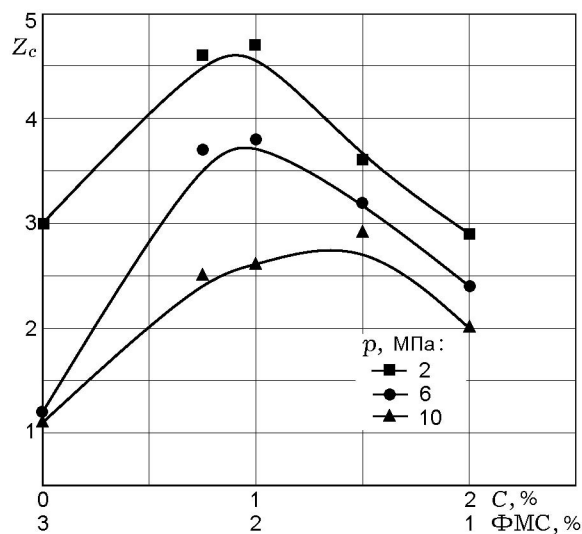


Рис. 8. Зависимость эффективности действия комбинированного катализатора горения ФМС — сажа на скорость горения системы на основе ТС с 25 % октогена (> 100 %) от соотношения компонентов катализатора при различных давлениях

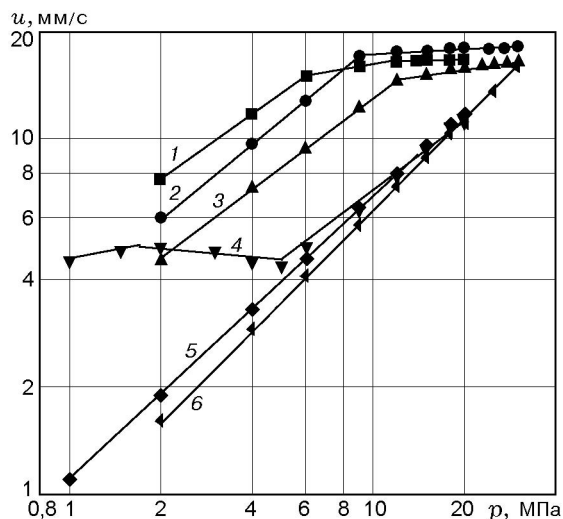


Рис. 7. Влияние фталата меди-свинца с сажей на зависимость скорости горения образца на основе ТС с 25 % октогена (> 100 %) от давления:

1 — 2 % ФМС + 1 % С, 2 — 1,5 % ФМС + 1,5 % С, 3 — 1 % ФМС + 2 % С, 4 — 3 % ФМС, 5 — двойная система НЦ — 41,4 % ТС без катализатора и октогена, 6 — с 25 % октогена без катализатора

сажу. Введение октогена в двойную композицию приводит, как и в случае нитроглицеринового пороха, к некоторому снижению (20 %) скорости горения (рис. 7). Это, вероятно, связано с тем, что октоген, являясь более термостойким веществом, чем система НЦ–ТС, требует в к-фазе затрат тепла на свое нагревание и плавление, вероятно, уменьшая градиент температуры dT/dx над поверхностью горения, как и в случае горения пороха А (см. табл. 4) и других баллистических порохов [11].

Как и для образца без октогена, при $p \leq 2$ МПа катализатор эффективно действует и без сажи, увеличивая, например, скорость, при $p = 2$ МПа в три раза (см. рис. 7, кривая 4). При этом в интервале $p = 2 \div 5$ МПа скорость даже несколько снижается. При $p \gtrsim 5$ МПа эффективность катализатора сильно снижается. При замене части ФМС сажей каталитический эффект значительно увеличивается и на кривых $u(p)$ наблюдаются плато (т. е. $\nu = 0$) в различных интервалах давления.

При всех давлениях зависимость Z_c от соотношения ФМС и сажи носит экстремальный характер (рис. 8). С увеличением количества сажи давление, с которого начинается плато на кривой $u(p)$, возрастает, а скорость горения на этом участке проходит через максимум при со-

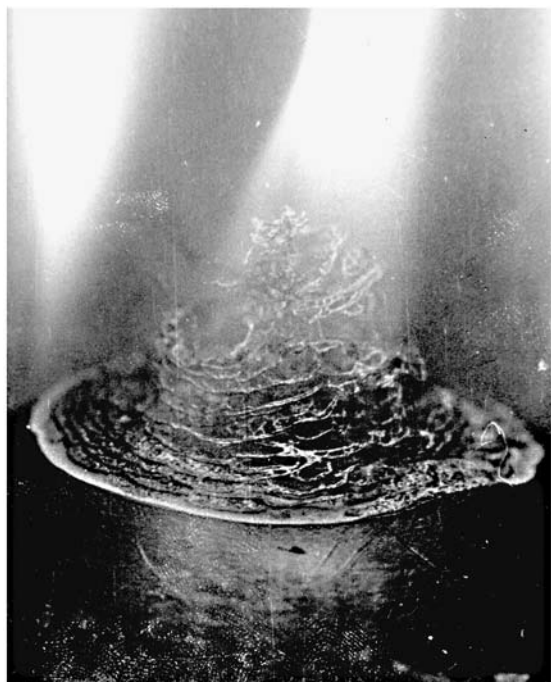


Рис. 9. Фотография поверхности горящего пороха с 30 % ТНГ

отношении ФМС:сажа от 1:2 до 1:1. Отметим, что относительное влияние катализатора для образца с октогеном (см. рис. 8) выше, чем для образца без него (см. рис. 6).

Таким образом, эксперименты показали, что свинцово-медные катализаторы обладают высокой эффективностью при горении порохов, содержащих линейные нитрамыны (ТНГ, ДНП, ТС). Это, как показали визуальные наблюдения за горением образцов при атмосферном давлении (рис. 9), обусловлено тем, что они способствуют образованию на поверхности горения сажистого каркаса, играющего определяющую роль в катализе горения [23, 24].

Катализаторы оказывают значительное влияние и на полноту горения при низком давлении. Это следует из результатов опытов по изучению влияния катализатора 4 % ФМС + 2 % С + 1,5 % CoCO_3 на температуру горения пороха на основе ТС с октогеном при различных давлениях (рис. 10). Измерения проводили вольфрамрениевыми термопарами толщиной 7 мкм.

Катализаторы значительно увеличивают температуру горения в области низких давлений. Так, при $p = 0,1$ МПа значение T_f на 850 К выше, чем для образца без катализаторов. Максимальное же значение T_f и, следова-

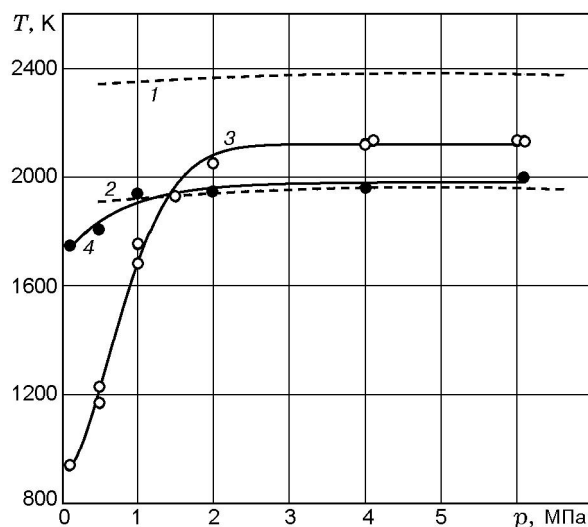


Рис. 10. Влияние катализатора 4 % ФМС + 2 % С + 1,5 % CoCO_3 на температуру горения пороха на основе ТС при различных давлениях: расчет: 1 — без катализатора, 2 — с катализатором, эксперимент: 3 — без катализатора, 4 — с катализатором

тельно, полноты горения образца наблюдается при $p \approx 1$ МПа. Для образца без катализатора температура пламени достигает максимального и постоянного значения при $p \approx 3$ МПа. Ниже этого давления происходит неполное горение. Отметим, что термодинамическая (расчетная) температура горения порохов практически не зависит от давления (см. рис. 10), при этом для образца с катализаторами она ниже (на ≈ 400 К), чем для образца без них, так как катализаторы введены в состав пороха сверх 100 %. Из рис. 10 видно, что экспериментальные значения T_f для пороха без катализатора сильно зависят от давления: при его уменьшении от 2 до 0,1 МПа значение T_f снижается на 1100 К. Несовпадение экспериментальных и расчетных значений температуры в области повышенного давления, где достигается полнота сгорания, можно объяснить отводом тепла от термопары за счет излучения. При $p = 6$ МПа экспериментальная температура образца без катализаторов меньше расчетной на 250 К, что близко к теоретической оценке теплотерь. При более низкой температуре, характерной для образца с катализатором (≈ 2000 К), теплотери значительно меньше и, как видно из рис. 10, экспериментальные значения практически совпадают с расчетными.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано горение линейных нитрамино — 2,4-динитро-2,4-диазапентана (ДНП), тройной смеси (ТС), состоящей из нитрамино и 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана (ТНГ). Теплота горения ДНП и ТС значительно меньше, чем у НГЦ (в 2,1 и 4 раза соответственно), а теплота горения ТНГ в $\approx 1,37$ раза меньше, чем у гексогена.

2. Показано, что скорость горения исследованных веществ низка: ДНП и загущенная (3 % НЦ) тройная смесь в исследованном интервале давления ($p \leq 20$ МПа) горят соответственно в ≈ 10 и 13 раз медленнее, чем желатинизированный НГЦ. Значение показателя ν в законе горения для указанных нитрамино близко к 1.

Скорость горения ТНГ при $p = 10$ МПа в 1,25 раза выше, чем у ДНП, и в 1,6 раза выше, чем у ТС, но в 3,6 раза меньше, чем у гексогена. Для ТНГ $\nu = 0,83$.

3. Показано, что при замене в системе НЦ–НГЦ части НГЦ на ДНП скорость горения уменьшается (примерно в два раза при 25 % ДНП). Качественно такая же картина наблюдается и при замене НГЦ другими, менее энергоемкими, пластификаторами (ДНДЭГ, ДНТЭГ, динитротолуол).

Тройная смесь сильно снижает скорость горения НЦ. Двухкомпонентная смесь НЦ–ТС (при НЦ:ТС в соотношении 1:2) горит в ≈ 3 раза медленнее, чем НЦ, и в $\approx 4,5$ раза медленнее, чем система НЦ–НГЦ.

Введение октогена в композиции НЦ–ТС приводит к уменьшению скорости горения (примерно на 20 % при введении 20 % октогена) за счет снижения скорости тепловыделения в к-фазе и в зоне над поверхностью.

4. При введении ТНГ в системы НЦ–НГЦ происходит заметное снижение скорости горения (при 30 % ТНГ — на $40 \div 50$ %), более сильное, чем при введении гексогена.

5. Показано, что при частичной замене в порохе НГЦ на ДНП, а также при введении ТНГ в порох эффективность действия катализаторов (РbО, фталат меди-свинца и др.) возрастает.

Катализаторы оказывают сильное влияние и на горение порохов на основе ТС, в том числе составов с октогеном. Наибольшей эффективностью обладают свинцово-медные катализаторы в сочетании с сажой, увеличивающие скорость горения при $p = 2 \div 4$ МПа в $3 \div 5$ раз и уменьшающие значения ν вплоть до

нуля в различных диапазонах давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Андреев К. К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
2. **Глазкова А. П.** Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
3. **Boggs T. L.** The thermal behaviour of bicyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetramine (HMX) // *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion* / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). New York: Acad. Press, 1984. P. 121–175. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90).
4. **Kubota N.** Flame structure of modern solid propellant // *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants* / L. DeLuca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). Ch. 7. P. 233–259. (Progress in Astronautics and Aeronautics Series, V. 143. Washington, DC: AIAA, 1992).
5. **Beckstead M. W.** Modelling AN, AP, HMX, and double base monopropellants // 26th JANAF Combustion Meeting, CPIA Pub. 526. V. 4. 1989. P. 255–268.
6. **Симоненко В. Н., Кискин А. Б., Зарко В. Е., Свит А. Г.** Особенности горения нитрамино при атмосферном давлении // *Физика горения и взрыва*. 1997. Т. 33, № 6. С. 68–71.
7. **Зенин А. А., Пучков В. М., Финяков С. В.** Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах // *Физика горения и взрыва*. 1998. Т. 34, № 2. С. 59–66.
8. **Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г., Русин Д. Л., Шумский И. В.** Влияние гексогена и октогена на эффективность действия катализаторов горения баллистических порохов // *Физика горения и взрыва*. 2001. Т. 37, № 2. С. 77–83.
9. **Lengelle G., Bizot A.** Combustion des differents propergols solides // *Memorial de I Artillerie francaise*. 1986. V. 60, N 232. P. 157–211.
10. **Sumi K., Kubota N., Andoh E., Shiromoto K.** Gas phase details of HMX based CMDV propellants // *Proc. 12th Intern. Symp. Space Technol. Sci. Tokyo*, 1977. P. 483–488.
11. **Зенин А. А., Финяков С. В., Пучков В. М. и др.** Влияние октогена на механизм горения баллистических порохов // *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32, № 3. С. 42–52.
12. **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.
13. **Goodman L.** Condensation of primary aliphatic nitramines with formaldehyde // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75, N 12. P. 3019–3068.

14. **Тартаковский В. А., Ермаков А. С., Коробан В. А. и др.** Получение N,N'-диалкилметиленибиснитраминов // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 11. С. 1999–2001.
15. **Ермаков А. С., Серков С. А., Стреленко Ю. А.** Синтез 1-(N-алкилнитраминометил)-3-нитромочевин с использованием N-алкилсульфаматов // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 11. С. 2041–2042.
16. **Тартаковский В. А., Ермаков А. С., Сигай Н. В., Варфоломеева О. Н.** Синтез N,N'-диалкилметиленибиснитраминов из N-алкилсульфаматов // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1085–1087.
17. **Пат. России 2061680, 1996, МПК С07С243/02.** Смесевой пластификатор и способ его получения / Тартаковский В. А., Ермаков А. С., Сигай Н. В. и др.
18. **Андреев К. К., Беляев А. Ф.** Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
19. **Кондриков Б. Н.** Химическая термодинамика горения и взрыва. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.
20. **Горение энергетических материалов.** База данных «Пламя», версия 2.52 // А. Е. Фогельзанг, В. П. Синдицкий, В. В. Серушкин, В. Ю. Егоршев. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996.
21. **Зенин А. А.** О теплообмене микротермопар в условиях горения конденсированных веществ // ПМТФ. 1963. № 5. С. 125–131.
22. **Зенин А. А.** Процессы в зонах горения баллистических порохов // Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980. С. 68–105.
23. **Денисюк А. П., Марголин А. Д., Токарев Н. П. и др.** Роль сажи при горении баллистических порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 576–584.
24. **Денисюк А. П., Демидова Л. А., Галкин В. И.** Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 32–40.

Поступила в редакцию 27/II 2004 г.
