

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ОКТОГЕНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ

В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, М. В. Березин, В. В. Серушкин

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

Проанализированы литературные и полученные в настоящей работе данные по горению циклотетраметилентетранитрамина (октогена, НМХ) при различных начальных температурах. Показано, что при давлениях $0.1 \div 10$ МПа температурная чувствительность скорости горения октогена увеличивается с ростом начальной температуры, что характерно для горения вещества с ведущей реакцией в конденсированной фазе (к-фазная модель). Экспериментальные значения температурной чувствительности скорости горения в области давлений $0.1 \div 1$ МПа превосходят значения, рассчитанные по к-фазной модели, однако это свидетельствует не о наличии в этой области неустойчивости горения, а о переходе процесса горения на другой режим. С помощью тонких вольфрам-рениевых термопар в интервале давлений $0.025 \div 1$ МПа исследована структура пламени октогена с различными добавками. Установлено, что по крайней мере до давления 1 МПа газовое пламя загорается в индукционном режиме. На основании экспериментальных данных в широком интервале давлений получена зависимость температуры поверхности от давления: $\ln p = -14092/T + 21.72$ (p , атм). Сделано предположение, что колебательный режим горения НМХ, обнаруженный при атмосферном давлении, обусловлен, с одной стороны, возникновением резонансных явлений при горении неоднородной газовой смеси в трубке, а с другой стороны, связан с несоответствием между скоростью химической реакции в газовой фазе в момент резонанса и ее энергетическими возможностями, не позволяющими задать нужную скорость газификации НМХ. Предложен механизм горения октогена, корректно описывающий его закономерности в широком интервале давлений вплоть до 10 МПа. Механизм основан на ведущей роли реакции распада октогена в расплаве при температуре поверхности.

Ключевые слова: октоген, механизм горения, температурная чувствительность, скорости горения, структура пламени, кинетика тепловыделения в конденсированной фазе.

ВВЕДЕНИЕ

Горение циклотетраметилентетранитрамина (октоген, НМХ) стало предметом интенсивных исследований начиная с 70-х годов прошлого столетия [1–16], когда обладающие повышенными плотностями и высокими энергетическими характеристиками нитрамина нашли практическое применение в качестве компонентов современных ракетных топлив. Однако, несмотря на почти что 40-летнюю историю исследований, до сих пор нет однозначности в понимании механизма горения НМХ, о чем свидетельствует дискуссия, разгоревшаяся недавно на страницах журнала «Физика горения и взрыва» [17–19].

В первую очередь, под вопросом остается относительный вклад реакций в конденсированной фазе при высоких и низких давлениях. Так, в ранних работах [1–4] предполагали, что основная часть НМХ разлагается в газовой фа-

зе. В работе [5] был предложен механизм горения НМХ, согласно которому в расплавленном слое на поверхности разлагается 35 % вещества при атмосферном давлении и 25 % при давлении $p = 10$ МПа, при этом вклад газовой фазы в теплосодержание конденсированной фазы меняется от 10 до 50 %. Вывод об определяющем вкладе в скорость горения НМХ реакций, происходящих как в конденсированной фазе, так и в пламени, сделан в работах [12, 20] на основании данных микротермопарных исследований. Механизм горения НМХ, предложенный в работе [10], предполагает распад 57 % вещества в конденсированной фазе при атмосферном давлении и полный переход на газофазную модель горения при $p = 9$ МПа.

Совершенно противоположный вывод сделан в работах [13–15]: при атмосферном и субатмосферном давлении баланс тепла на поверхности НМХ, определенный на основании термопарных измерений, свидетельствует о том, что конденсированная фаза (к-фаза) прогревается и испаряется в основном за счет тепла, прихо-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00624-а).

дящего из газовой фазы, однако с повышением давления реакциями, определяющими скорость горения, становятся реакции в к-фазе. Трехфазная (твердая, жидкая и газообразная фазы) модель горения НМХ, построенная в работе [9], хорошо описывает экспериментальные термодинамические данные, полученные в работах [13–15], но ведущую роль отдает газозависимым реакциям не только при атмосферном давлении, но и при высоких давлениях.

Большую помощь в понимании механизма горения энергетических материалов дает изучение горения при различных начальных температурах. Дело в том, что зависимость скорости горения от начальной температуры $\ln u(T_0)$ и зависимость коэффициента температурной чувствительности скорости горения от начальной температуры $\beta(T_0)$ значительно различаются в двух основных моделях горения. Согласно газозависимой модели горения Беляева — Зельдовича [21, 22] зависимость скорости горения от T_0 описывается соотношением $u = A \exp(-E/2RT_f)$ и в координатах $\ln u, T_0$ имеет вид кривой, обращенной выпуклостью вверх. В случае модели горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе (к-фазной модели) [22] функция $u(T_0)$ выражается как $u = A/(T_s - T_0)$ и в координатах $\ln u, T_0$ имеет вид кривой, обращенной выпуклостью вниз. Еще более заметны различия в зависимостях $\beta(T_0)$: для газозависимой модели температурная чувствительность описывается формулой $\beta = E/2RT_f^2$ и с ростом начальной температуры падает, а в к-фазной модели описывается формулой $\beta = 1/(T_s - T_0)$ и при увеличении начальной температуры растет. (Здесь E — энергия активации, T_f — температура горения, T_s — температура поверхности, A — постоянная.)

Целью данной работы было установление механизма горения НМХ в широком интервале давлений. Для этого в работе исследована структура пламени НМХ с различными добавками в интервале давлений $0.025 \div 1$ МПа с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар, изучено его горение при различных начальных температурах при давлении 0.1, 0.2, 0.5 и 1 МПа, а также проведен совместный анализ полученных и существующих литературных данных по горению НМХ, температурной чувствительности скорости его горения и распределению температуры в волне горения при различных давлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование горения октогена проводилось в среде азота в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 л. При давлениях ниже атмосферного горение изучалось в вакуумной камере объемом 40 л, снабженной вакуумметром. Чтобы избежать влияния кислорода воздуха на процесс горения после установки заряда, камера продувалась азотом. Использовались цилиндрические прессованные образцы диаметром 7 мм ($p = 1$ и 0.5 МПа) и 10 мм ($p = 0.1$ МПа и субатмосферные давления) со средней плотностью 1.76 г/см³. Для предотвращения распространения пламени вдоль боковой поверхности шашки бронировались эпоксидной смолой с последующим отверждением внутри плексигласовых трубок с внутренним диаметром 12 мм. В некоторых опытах заряды бронировались с помощью прозрачной липкой ленты. Скорость горения определяли путем видеорегистрации процесса.

Профили температуры в волне горения измеряли плоскими П-образными вольфрам-рениевыми микротермопарами с толщиной спаев $5 \div 7$ мкм (ширина термопары $80 \div 100$ мкм, длина плеча ≈ 1 мм). Влияние начальной температуры на скорость горения исследовали в приборе постоянного давления, снабженном термостатом. Термостат представлял собой массивный медный блок с окном для наблюдения за горением и с цилиндрическим каналом, в который помещался заряд. Нагрев медного блока проводился элементом Пельтье, контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-копелевой термопары.

Термодинамические расчеты выполняли по программе REAL [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость скорости горения октогена от давления

Одной из наиболее важных характеристик горения энергетических материалов является зависимость скорости горения от давления. На рис. 1 представлены данные по горению НМХ, полученные в широком интервале давлений, наиболее подробные и, на наш взгляд, наиболее достоверные. Это данные американских исследователей [2, 24] (соответственно 1979 и 1999 гг.), данные А. П. Глазковой [25] (ИХФ

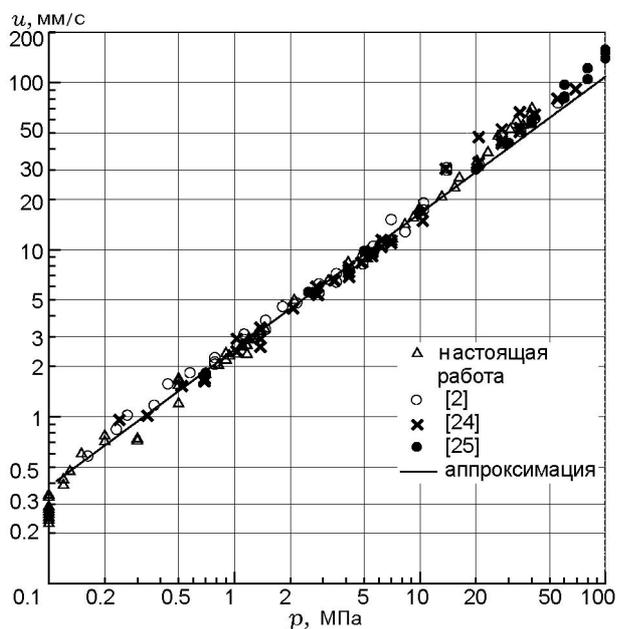


Рис. 1. Зависимость скорости горения НМХ от давления

РАН, 1970–1980-е гг.) и данные РХТУ им. Д. И. Менделеева (период с 1970-х гг. по настоящее время). Горение НМХ во всех случаях исследовалось в близких условиях: заряды диаметром $6 \div 7$ мм и плотностью $1.72 \div 1.76$ г/см³. Как видно из рис. 1, скорости горения НМХ, полученные в разных лабораториях, хорошо согласуются, причем очевидно, что при $p = 13 \div 15$ МПа на кривой $u(p)$ наблюдается излом. В области давлений $0.2 \div 10$ МПа данные всех исследователей описываются законом $u = Bp^\nu$ при $\nu = 0.77 \div 0.82$, а в области давлений выше 10 МПа — при $\nu = 0.9 \div 1.1$.

Согласно нашим исследованиям прессованные заряды из перекристаллизованного НМХ не горят при давлениях ниже атмосферного, а при атмосферном давлении с трудом воспламеняются и горят с затуханием. Приведенные данные других лабораторий также получены при давлениях выше атмосферного, что позволяет считать атмосферное давление нижним пределом горения чистого НМХ. В то же время в работах [15, 26] описывается горение НМХ при субатмосферных давлениях вплоть до 0.05 МПа.

Подобная ситуация наблюдалась ранее при исследовании горения аммониевой соли динитрамида (АДНА) [27]. Возможно, как и в случае с АДНА, причиной различий в нижнем пределе горения НМХ является наличие в ве-

ществе небольших количеств различных примесей как органического, так и неорганического характера.

Наши исследования показали, что технический НМХ, содержащий 3.5 % органического углеводородного флегматизатора, в зарядах диаметром 10 мм горит устойчиво до давления 0.025 МПа. Хорошо известно также, что типичной примесью, образующейся на стадии получения НМХ, является другой циклический нитрамин — гексоген (RDX). Оказалось, что НМХ, содержащий хорошо распределенную примесь 5 % RDX, горит, по крайней мере, до давления 0.05 МПа.

Смесь НМХ с 5 % RDX при субатмосферном давлении горит с пламенем, в то время как флегматизированный НМХ горит в интервале давлений $0.025 \div 0.03$ МПа в беспламенном режиме и лишь при $p \geq 0.05$ МПа появляется пламя. Горение НМХ в беспламенном режиме сопровождается образованием большого количества дыма, что затрудняет измерение скорости горения.

На рис. 2 приведены скорости горения НМХ с 5 % RDX, а также данные работ [15] и [26] в области низкого давления. Как видно, все они группируются вокруг линии, экстраполированной из интервала $p = 0.2 \div 10$ МПа.

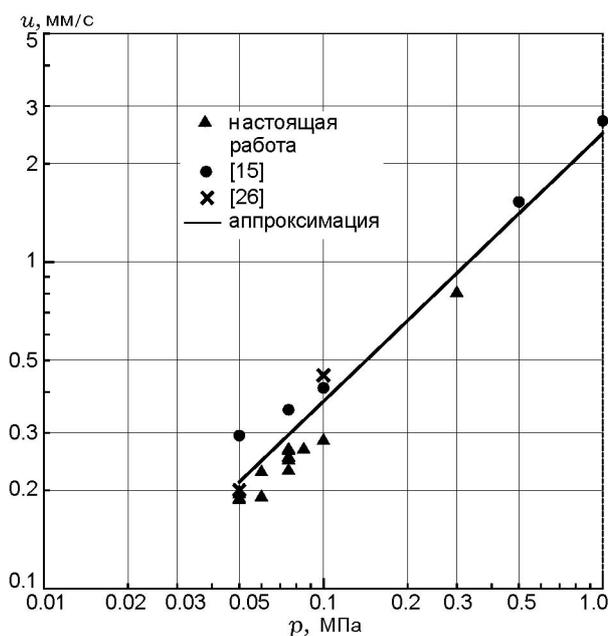


Рис. 2. Скорость горения НМХ при низких давлениях

Горение октогена при различных начальных температурах

Наиболее подробно влияние начальной температуры на скорость горения НМХ в широком диапазоне давлений исследовалось в работах американских [2, 11, 24, 28, 29] и российских [14, 15] ученых. В работах [2, 28] опубликованы данные по горению монокристаллов и прессованных образцов НМХ при комнатной и повышенных (100 и 150 °С) температурах, в работе [29] исследования были расширены в область низких температур (0, -25, -50, -75 и -100 °С). Все эти данные обобщены в обзоре [11].

В работах [14, 15] изучалось горение прессованных зарядов НМХ размерами 15 × 15 × 10 мм, плотностью 1.70 ÷ 1.77 г/см³ в интервале давлений $p = 0.1 \div 10$ МПа при температурах $T_0 = 100, 20$ и -170 °С. Скорости горения, приведенные в этих работах, несколько отличаются друг от друга, главным образом при $T_0 = 100$ °С. На рис. 3 представлены данные последних экспериментов [15], с добавлением точки при $p = 0.1$ МПа и $T_0 = -170$ °С из работы [14], а также экстраполяция зависимости $u(p)$ при $T_0 = 100$ °С на атмосферное давление. Согласно приведенным данным с ростом начальной температуры степенной пока-

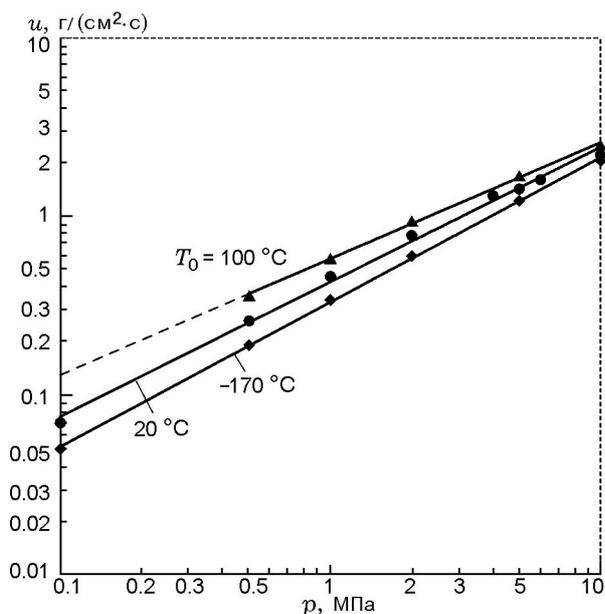


Рис. 3. Зависимость скорости горения НМХ от давления при различных начальных температурах [15]

затель в законе горения падает с 0.81 до 0.65. В работе [24] основные измерения были сделаны в интервале давлений 0.79 ÷ 6.21 МПа при температурах $T_0 = -100, -75, -50, -25, 0, 25, 100$ и 150 °С. В последнем случае обращает на себя внимание сильное изменение закона горения: если в области температур $T_0 = -100 \div 100$ °С показатель степени в законе горения ν слабо уменьшается с 0.84 до 0.78, то при $T_0 = 150$ °С он падает до 0.65 (рис. 4).

Надо отметить, что в работах [2, 11, 24, 28, 29] приведены все экспериментальные точки, в остальных работах — лишь средние значения. Наши данные, полученные при $p = 0.1, 0.2, 0.5$ и 1 МПа и $T_0 = 150$ и 20 °С, неплохо согласуются с данными американских авторов (см. рис. 4).

На рис. 5 представлены скорости горения НМХ в зависимости от начальной температуры при $p = 0.1$ и 0.5 МПа, полученные различными авторами. Поскольку чистый НМХ имеет нижний предел горения в области $p \approx 0.1$ МПа, в работе [30] исследовалось горение октогена с добавкой сажи, а в настоящей работе — с добавкой 5 % гексогена, который также увеличи-

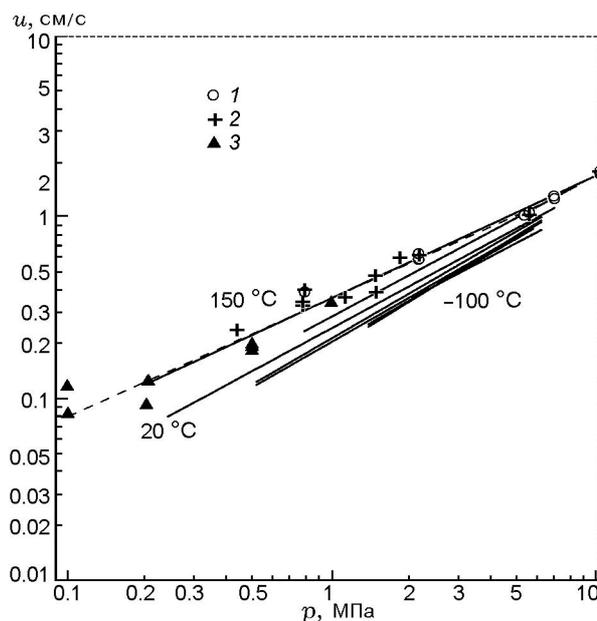


Рис. 4. Зависимость скорости горения НМХ от давления при различных начальных температурах:

экспериментальные данные при $T_0 = 150$ °С: 1 — данные [24], 2 — данные [2], 3 — данные настоящей работы; для других температур экспериментальные точки не показаны

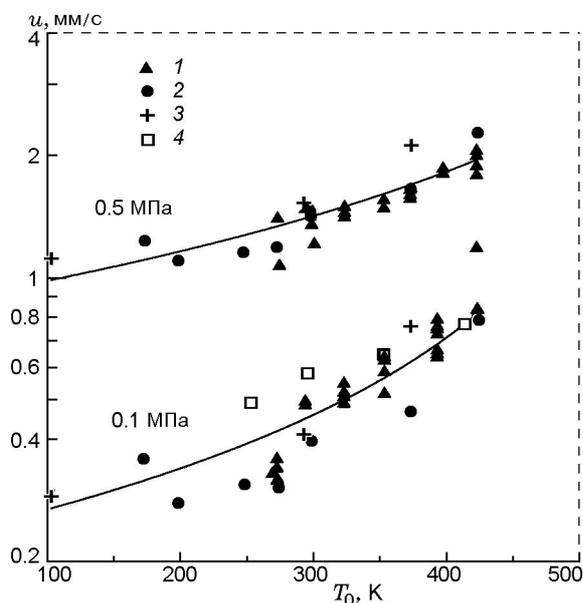


Рис. 5. Зависимость скорости горения НМХ от начальной температуры при $p = 0.1$ и 0.5 МПа:

1 — шашка диаметром 10 мм в трубке, 2 — шашки 5×6 мм, экстраполяция [24], 3 — шашки $15 \times 15 \times 10$ мм [15], 4 — шашка диаметром 10 мм в трубке [30]; линии — аппроксимация обобщенных экспериментальных данных

вадет нижний предел горения НМХ. Нет никакой информации о добавках в работах [14, 15], однако известно, что в [15] исследуемый образец НМХ способен гореть в вакууме. Данные [24] получены экстраполяцией скорости на атмосферное давление и в большинстве случаев экстраполяцией скорости на 0.5 МПа. Данные работы [14] дополнены точкой при $T_0 = 100$ °С, полученной экстраполяцией с высоких давлений [15].

Как видно из рис. 5, разброс значений скорости горения НМХ достигает 35 %, что значительно превышает обычную ошибку измерения 5 %. Кроме того, существенно различаются также скорости горения НМХ, полученные разными авторами. Хотя диаметры исследуемых образцов меняются от 6 до 15 мм, различие скоростей горения нельзя объяснить влиянием критического диаметра горения. По-видимому, сильное влияние оказывает способ бронирования, а также наличие примесей или специальных добавок. С повышением давления различия в скоростях заметно уменьшаются (рис. 6).

На рис. 6 представлены скорости горения НМХ в зависимости от начальной температу-

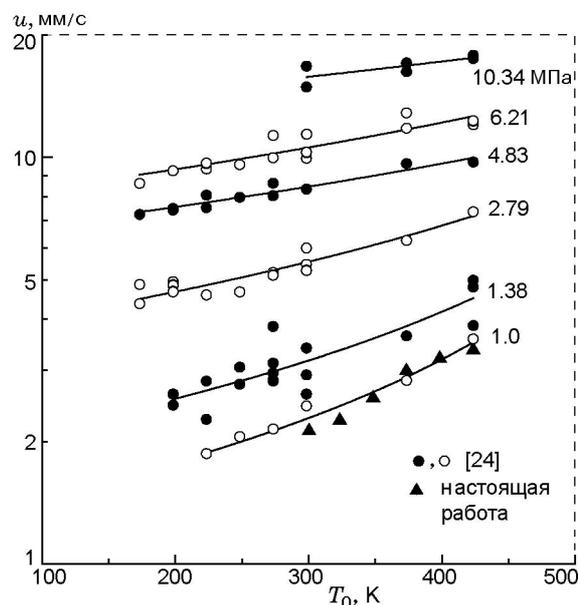


Рис. 6. Зависимость скорости горения НМХ от начальной температуры при различных давлениях

ры в интервале давлений $1 \div 10.34$ МПа, полученные в работе [24]. Там же приведены наши данные при $p = 1$ МПа, которые хорошо согласуются со скоростями горения, определенными из зависимостей $u(p)$, приведенных в работе [24].

Из рис. 5 видно, что как наши, так и экспериментальные данные других авторов хорошо описываются зависимостью $u = A/(B - T_0)$. Этой же зависимостью описываются и данные $u(T_0)$, полученные в работе [24] в интервале давлений $0.79 \div 10.34$ МПа (см. рис. 6). Все это свидетельствует о ведущей роли реакций в конденсированной фазе в широком интервале давлений. Зная температуру поверхности НМХ при различных давлениях, изменение $u(T_0)$ можно описать согласно к-фазной модели горения как $u = A/(T_s - T_0)$. Однако в этом случае хорошо описываются экспериментальные точки только при давлениях $p > 1$ МПа, а при более низких давлениях скорости горения не могут быть описаны зависимостью с фиксированной температурой поверхности — экспериментальные данные более чувствительны к изменению температуры, чем это предполагает к-фазная модель. Очевидно, что эти отличия не связаны с тепловой неустойчивостью, поскольку из зависимости выпадают точки не при низких, а при высоких температурах.

По всей видимости, столь резкая температурная зависимость при низких давлениях связана с переходом горения при высоких начальных температурах в другой режим.

Температурная чувствительность скорости горения октогена

Дифференцирование зависимости $\ln u(T_0)$ позволяет получить зависимость температурной чувствительности скорости горения (β) от начальной температуры. На рис. 7 приведено сравнение температурной чувствительности НМХ при атмосферном давлении, рассчитанной по к-фазной модели, с экспериментальными данными. Видно, что все данные имеют вид, типичный для горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Однако температурная чувствительность, рассчитанная по нашим данным и данным [14, 15] (а также оцененная по экстраполированным данным [24]), довольно сильно отличается от расчетной, в то время как значения β , полученные из данных [30], описываются расчетной кривой. В последнем случае можно предположить, что это не случайное совпадение, обусловленное большой ошибкой определения дифференциальной вели-

чины β , а влияние добавки сажи, которая, изменяя степень черноты к-фазы, увеличивает теплотеплоприход из газовой фазы за счет излучения и в то же время препятствует аномальному увеличению толщины расплавленного слоя [31].

На рис. 8 приведено сравнение экспериментальных значений коэффициента температурной чувствительности НМХ при различных давлениях с рассчитанной по к-фазной модели горения зависимостью $\beta(p)$. Видно, что экспериментальные значения β при $T_0 = 20^\circ\text{C}$ близки к расчетной зависимости $\beta(p)$ при $p > 2$ МПа. При более низких давлениях наши данные и данные работ [15, 24] превышают расчетные значения. Повышение температурной чувствительности при приближении к нижнему пределу горения вещества обычно связывают с тепловой неустойчивостью, обусловленной увеличением теплотерь. Однако, как уже отмечалось выше, в случае НМХ увеличение β при уменьшении давления, по-видимому, связано с переходом горения в другой режим при повышенных начальных температурах. О том, что увеличенное значение β обусловлено значительным ростом скорости горения именно при повышенных начальных температурах, отмечается и в работе [32].

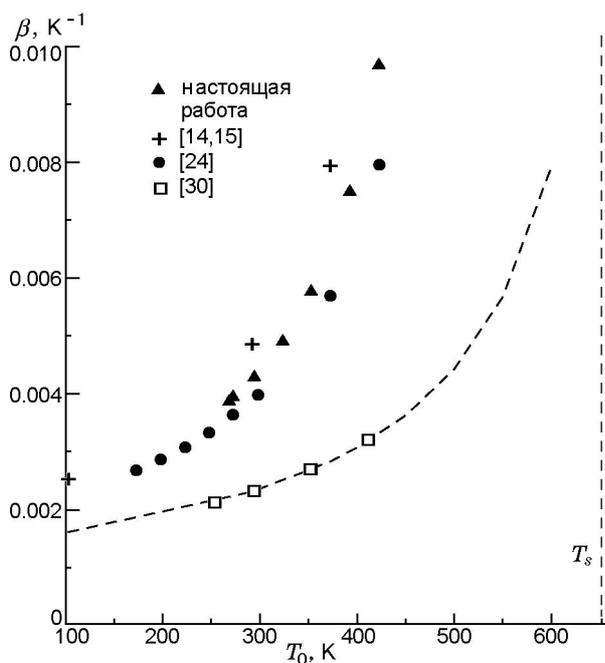


Рис. 7. Сравнение температурной чувствительности НМХ при атмосферном давлении, рассчитанной по к-фазной модели (линия), с экспериментальными данными (значки)

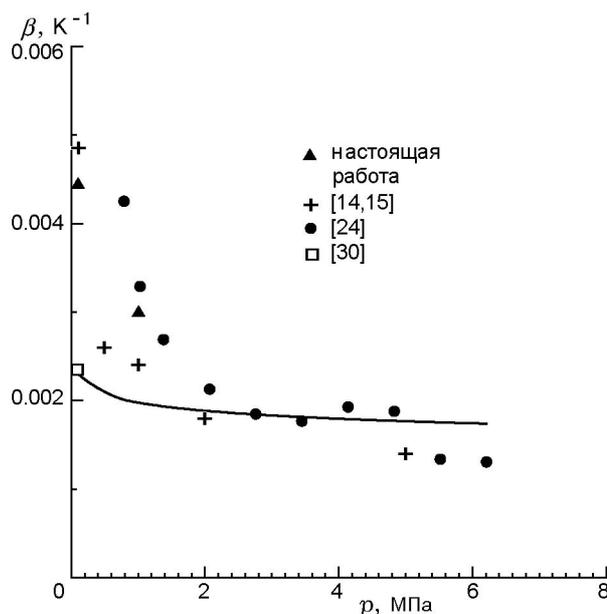


Рис. 8. Сравнение температурной чувствительности НМХ при различных давлениях, рассчитанной по к-фазной модели (линия), с экспериментальными данными (значки)

Термопарные исследования волны горения октогена

Термопарные исследования волны горения НМХ проводились многими авторами, однако наиболее подробно — А. А. Зениным с сотрудниками [13–15]. В этих работах температуру горячей поверхности определяли с помощью метода, по которому спай термопары при горении поджимался к поверхности с помощью грузиков, и лишь при высоких давлениях ($p > 7.5$ МПа) температуру определяли по излому на ее профиле. В нашей работе [33], так же как и в работах [20, 12], температуру поверхности определяли по резкому излому на профиле. Данные по зависимости температуры поверхности от давления приведены на рис. 9 в координатах p, T^{-1} , типичных для представления данных по давлению паров над кипящей поверхностью. Наши экспериментальные точки, так же как и данные работы [20], в интервале $p = 0.1 \div 4$ МПа попадают на прямую, соответствующую давлению паров над жидким НМХ, предложенную в работах [5, 7] на основании экспериментальных данных по сублимации НМХ при низких давлениях [34]. Несмотря на то, что в интервале $0.1 \div 0.5$ МПа перегиб на профилях виден достаточно четко, разброс данных, тем не менее, довольно значителен (до 40 К). По-видимому, это послужило причиной того, что в работе [12] констатировалась неза-

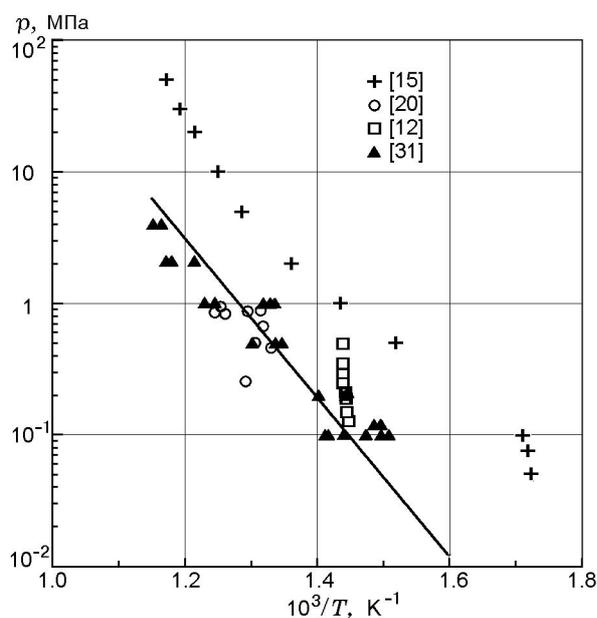


Рис. 9. Температуры поверхности НМХ при различных давлениях

висимость температуры поверхности НМХ от давления, что, конечно, не имеет физического смысла.

Расчеты показывают, что при $p > 1$ МПа размеры зон в пламени НМХ становятся сопоставимыми с размером термопары, что является ограничением для данного метода. Тем не менее в работах [14, 15] сообщается о температуре поверхности до давления 50 МПа.

Как видно из рис. 9, температура поверхности, определенная по излому на профиле температуры, значительно превосходит температуру, определенную по методике с грузиками. Надо отметить, что на поверхности НМХ находится расплавленный слой, и трудно предположить, что подпружиненная термопара расположена точно на кипящей поверхности, а не погружается в расплав.

При исследовании горения флегматизированного НМХ был обнаружен феномен беспламенного горения. Обычно такой режим горения сильно облегчает установление температуры поверхности с помощью термопар. Кроме того, расширение диапазона измерений в область субатмосферных давлений повышает точность измерений. В этой связи в работе было исследовано распределение температуры в волне горения флегматизированного НМХ при $p = 0.025 \div 0.1$ МПа и НМХ с добавкой 5 % RDX при $p = 0.05 \div 0.1$ МПа.

На рис. 10, 11 представлены профили температуры в волне горения флегматизированного НМХ. При $p = 0.025 \div 0.03$ МПа наблюдается беспламенный режим горения НМХ, при $p = 0.04 \div 0.05$ МПа на значительном расстоянии x от поверхности появляется неустойчивое пламя. С увеличением давления пламя становится более устойчивым, расстояние от поверхности до пламени сокращается, и при атмосферном давлении пламя отстоит от поверхности на расстояние ≈ 1 мм. Темная зона между пламенем и поверхностью отчетливо наблюдается на видеозаписях при низких давлениях. Нижний край светящегося пламени неплоский, колеблющийся, по-видимому, под влиянием локальных газовых потоков, исходящих с поверхности горения, причем последняя постоянно изменяет свой рельеф. Ширина темной зоны (расстояние от поверхности до нижнего края светящегося пламени) произвольно изменяется во времени (над данной точкой поверхности), а также неодинакова вдоль самой поверхности. Похожее наблюдение сложной геометрической

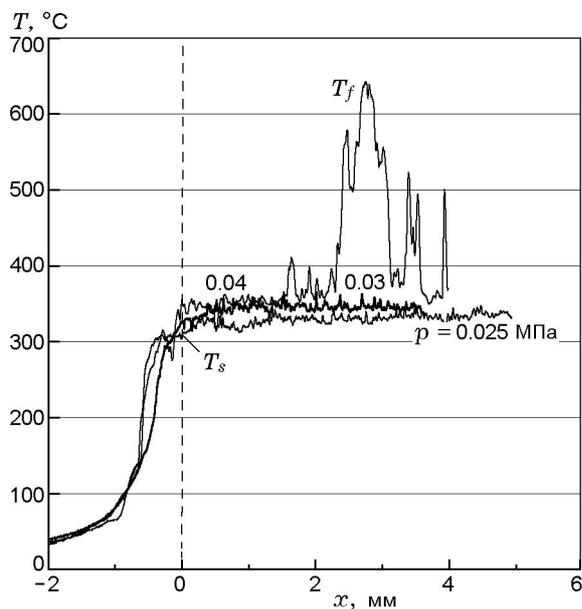


Рис. 10. Профили температуры в волне горения флегматизированного НМХ при $p = 0.025, 0.03$ и 0.04 МПа

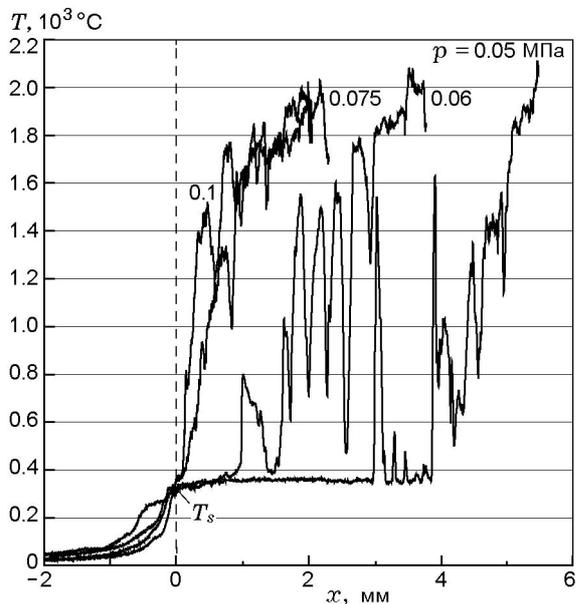


Рис. 11. Профили температуры в волне горения флегматизированного НМХ при $p = 0.05, 0.075$ и 0.1 МПа

формы светящегося пламени при горении НМХ при низких давлениях ранее отмечалось в работе [12]. На неоднородность температурного поля в газовой фазе, связанную с лопающимися пузырьками на поверхности, указывается и в работе [15].

Колеблущейся нижней край пламени может несколько раз «лизнуть» термопару, прежде чем она окончательно войдет в зону светящегося пламени. Термопара, попадая в пламя, регистрирует всплеск температуры, а затем снова записывает температуру темной зоны. Само пламя также, по-видимому, состоит из локальных очагов, поскольку термопара, окончательно войдя в зону пламени, продолжает записывать сильные всплески температуры. Сопоставление видеозаписей и профилей температуры показывает, что температура на протяжении всей темной зоны практически постоянна.

Как уже отмечалось, смесь НМХ с 5 % RDX в зарядах диаметром 10 мм начинает гореть при $p = 0.05$ МПа, при этом сразу же появляется высокотемпературное пламя. Судя по видеозаписям, процесс горения НМХ(5 % RDX) внешне похож на горение флегматизированного НМХ, однако темная зона значительно уже, а масштаб «неровностей» на рельефе поверхности, которая подобна поверхности кипящей жидкости, заметно меньше. При сравнении профилей температур флегматизированного НМХ и смеси НМХ(5 % RDX) (рис. 12) можно отметить близкие температуры поверхности и горения, но значительно более раннее вос-

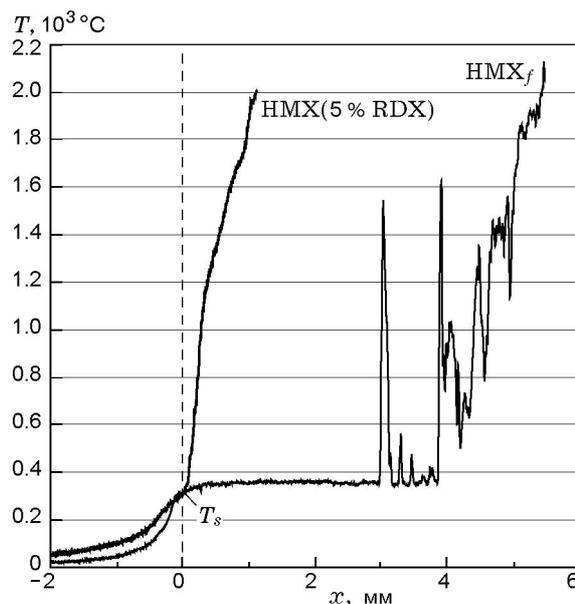


Рис. 12. Распределения температуры в волне горения флегматизированного НМХ и НМХ(5 % RDX) при $p = 0.05$ МПа

пламенение газового пламени и отсутствие в нем колебаний при горении НМХ(5 % RDX).

Рассмотрим, каким образом добавки способствуют горению НМХ в субатмосферной области. Аналогичное действие парафина при горении АДНА было объяснено [27] подавлением развития крупномасштабных колебаний на жидкой поверхности, приводящих к срыву оттекающими газами крупных капель и к разрушению реакционного слоя. Неполлярный парафин, добавленный к полярному расплаву, по всей видимости, уменьшает поверхностное натяжение. Также, вероятно, действует и добавка флегматизатора к НМХ.

Роль RDX, по-видимому, иная. RDX менее стабильное и более летучее вещество, чем НМХ, и, следовательно, быстро разлагается и испаряется в расплаве НМХ. Однако объяснить устойчивое горение смеси при низких давлениях только влиянием дополнительного тепловыделения в к-фазе не удастся: флегматизированный НМХ, содержащий 3.5 % инертной добавки, способен к горению даже при более низком давлении. Видимо, здесь, как и в случае добавки флегматизатора, роль добавки RDX имеет физическую природу: добавка менее стабильного вещества препятствует крупномасштабному диспергированию, например, за счет равномерного распределения по расплаву пузырьков с газообразными продуктами разложения и испарения RDX.

Сравнение профилей температуры флегматизированного НМХ и НМХ(5 % RDX) показывает, что флегматизатор играет двойную роль: с одной стороны, он препятствует крупномасштабному диспергированию, а с другой стороны, испарение относительно инертного углеводорода в газовую смесь продуктов разложения и испарения НМХ ингибирует воспламенение этой смеси, приводя к появлению протяженной темной зоны.

Наличие значительного горизонтального участка на профилях температуры флегматизированного НМХ облегчает определение температуры поверхности и снижает разброс результатов до $7 \div 10$ °С. В случае НМХ(5 % RDX) таких протяженных участков практически нет, и температуру поверхности определяли по излому на профиле. Полученные значения были близки к температурам поверхности флегматизированного НМХ. При атмосферном давлении температура поверхности флегматизированного НМХ равнялась $374 \pm$

7 °С (по 4 профилям). Близкая температура поверхности 377 °С была получена в работе [35] при лазерном воспламенении НМХ.

Однако оказалось, что температуры поверхности, определенные в настоящей работе при горении НМХ в субатмосферной области, не согласуются с нашими данными, измеренными ранее [33] в интервале давлений $0.1 \div 1$ МПа. В точке сшивки при атмосферном давлении разница между средними значениями температур поверхности составила ≈ 40 °С — температура поверхности при пониженных давлениях как бы параллельно сместилась в область меньших температур.

Повторный анализ температурных профилей, записанных ранее, показал, что в большинстве из них наряду с резким изломом (выходом термодары в высокотемпературную зону) есть характерная точка, близкая к температуре поверхности флегматизированного НМХ, которая лежит перед резким изломом на профиле (рис. 13). Так, при атмосферном давлении эта точка в большинстве случаев расположена на расстоянии ≈ 150 мкм от резкого излома на профиле и соответствует температуре 380 ± 13 °С (по 8 профилям).

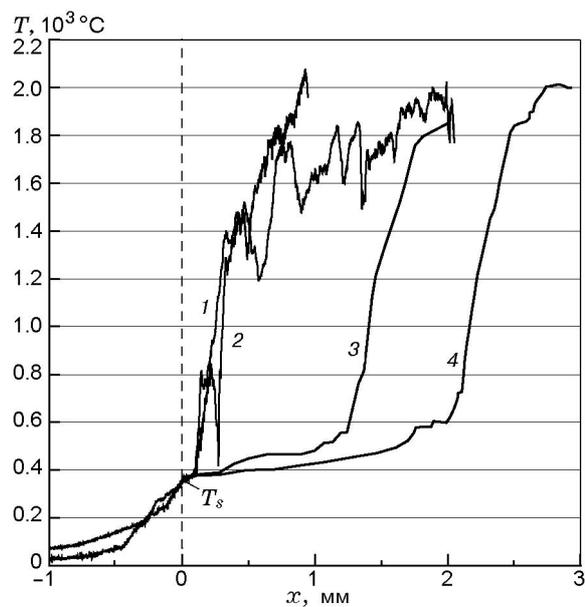


Рис. 13. Сравнение распределений температуры в волне самоподдерживающегося горения флегматизированного (1) и чистого НМХ (2) с профилями температуры при горении НМХ под действием лазерного излучения (3 — 35 Вт/см^2 , 4 — 60 Вт/см^2) при $p = 0.1$ МПа, взятые из работы [36]

В области субатмосферного давления газовое пламя над флегматизированным НМХ загорается в индукционном режиме (см. рис. 10, 11). Можно предположить, что и при повышенных давлениях к-фазные реакции продолжают оставаться ведущими и резкий излом на профилях, принимаемый ранее за температуру поверхности, является, по существу, температурой воспламенения газового пламени. В пользу этого предположения говорит и сравнение распределения температуры в волне самоподдерживающегося горения НМХ с профилями температуры при горении НМХ под действием лазерного излучения [36] при атмосферном давлении (см. рис. 13). Как видно из рис. 13, увеличение плотности излучения лазерного луча с 35 до 60 Вт/см² приводит к росту температуры воспламенения газового пламени (температура резкого подъема на профилях) с 560 до 600 °С, в то время как температура поверхности остается практически постоянной — 357 ÷ 362 °С. Используя экспериментальные данные по температуре поверхности, скорости горения, составу и концентрации компонентов газовой фазы над поверхностью НМХ, а также набор элементарных химических реакций в пламени нитраминол [37], в работе [36] с помощью программы СЕМКИН были рассчитаны профили температуры в газовой фазе. Расчеты показали удовлетворительное согласие с экспериментальными профилями, что подтверждает возможность воспламенения газового пламени в индукционном режиме при определенных скоростях процесса в конденсированной фазе.

Как уже отмечалось, при $T_0 > 100$ °С степенной показатель в зависимости $u(p)$ становится заметно меньше. Это обусловлено тем, что скорость горения при повышенных начальных температурах в области давлений $p < 1$ МПа растет значительно резче, чем при более высоких давлениях. Надо отметить, что подобным образом ведет себя и порох Н: зависимость $u(T_0)$ при $p = 1$ и 2 МПа у него значительно круче, чем при $p = 5$ МПа [38].

Для того чтобы выяснить причины такого поведения, было исследовано распределение температуры в волне горения НМХ(5 % RDX) при $T_0 = 120$ и 150 °С. Горение при этих температурах сопровождается пульсациями газового пламени. На записях термопар видны резкие колебания температуры при прохождении термопарой зоны газового пламени, причем в ряде случаев (3 из 7 при $T_0 = 120$ °С и 1 из

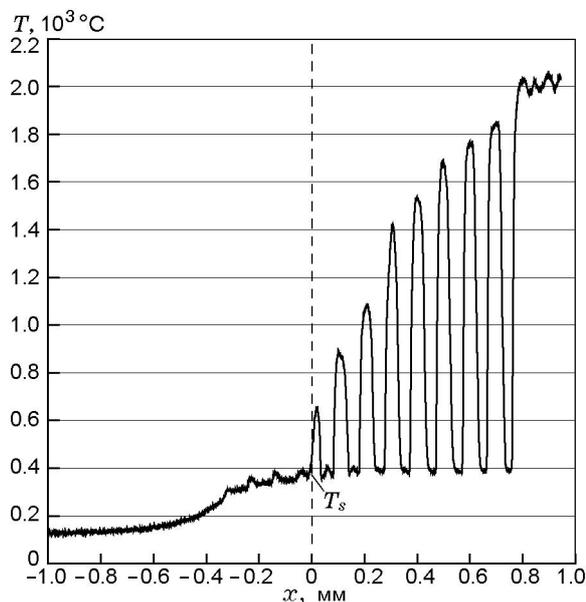


Рис. 14. Профиль температуры в волне горения НМХ(5 % RDX) при атмосферном давлении и начальной температуре 120 °С

3 при $T_0 = 150$ °С) наблюдаются регулярные колебания с частотой 6.5 ÷ 7 Гц и возрастающей амплитудой (рис. 14). По мере движения термопары в пламени огibaющая всплесков температуры пламени растет, приближаясь к максимальному значению, что свидетельствует о реализации типичной структуры пламени с $T_f = 2000 \div 2050$ °С (без учета потерь на излучение) при каждой вспышке. Как видно из профиля (см. рис. 14), после вспышки в газе температура падает до значения T_s . Температура поверхности при $T_0 = 120$ °С составляет 380 ± 3 °С (по 7 профилям), что свидетельствует о ее неизменности при увеличении начальной температуры.

Оказалось, что такие регулярные колебания наблюдались только при горении зарядов в плексигласовых трубках, причем в начальный момент горения и перед затуханием заряда регулярные колебания отсутствуют. Анализ видеозаписей показал, что аналогичные вспышки пламени иногда наблюдаются и при горении НМХ(5 % RDX) в трубках при комнатной температуре.

Все данные по температурам поверхности флегматизированного НМХ и НМХ(5 % RDX) в координатах $p(T^{-1})$ представлены на рис. 15. Там же приведены уточненные температуры поверхности НМХ из полученных ранее [33]

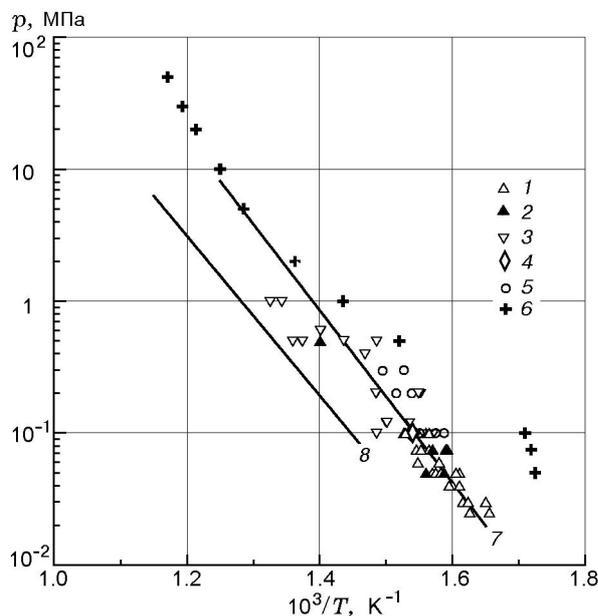


Рис. 15. Температура поверхности октогена при различных давлениях:

1 — флегматизированный НМХ, 2 — НМХ(5% RDX), 3 — чистый НМХ, 4 — данные [35], 5 — данные [39], 6 — данные [15]; линии — давление паров над жидким НМХ: 7 — настоящая работа, 8 — данные [5]

термопарных записей, данные работы [15], а также температуры поверхности, установленные в экспериментах по воспламенению [35] и горению НМХ [39] под действием лазера.

На рис. 15 приведены также давления паров над жидким НМХ: нижняя линия — предложенная в работе [5], верхняя — построенная в данной работе. Экспериментально давление паров над твердым НМХ измеряли в работах [34, 40, 41], согласно которым теплота сублимации НМХ составляет $38.5 \div 38.7$ ккал/моль. НМХ перед плавлением претерпевает модификационный переход из β в δ -модификацию, теплота этого перехода оценивается 2.35 ккал/моль [42]. Поскольку НМХ при плавлении начинает интенсивно разлагаться, прямых измерений теплоты плавления сделать не удастся и определяют ее различными косвенными методами. В работе [43] теплоту плавления октогена, 16.7 ккал/моль, определяли из диаграммы плавкости системы гексоген — октоген. В случае растворения твердого вещества в растворителе, не взаимодействующем с растворенным веществом, за теплоту плавления можно принять теплоту растворе-

ния. В работе [44] было показано, что теплоты растворения октогена в ацетоне, бутилацетате и анилине близки между собой и составляют ≈ 6.3 ккал/моль, что значительно ниже данных [43]. Американские исследователи также используют значительно более низкую теплоту плавления октогена — 8.34 ккал/моль [32]. Основываясь на теплоте растворения, теплоте модификационного перехода и теплоте сублимации, в данной работе за теплоту испарения принимали величину в 28 ккал/моль. Исходя из этого значения и довольно многочисленных и согласующихся между собой данных по температуре поверхности при атмосферном давлении ($377 \div 380$ °С) была предложена зависимость температуры поверхности от давления:

$$\ln p = -14092/T + 21.72.$$

Как видно из рис. 15, эта зависимость неплохо описывает практически все экспериментальные данные. Результаты экспериментов [15] приближаются к данной зависимости только при высоких давлениях, при низких давлениях расхождение велико.

Теплота реакции в конденсированной фазе

Для установления механизма горения очень важно знать тепловой эффект реакции (Q) в конденсированной фазе. В многочисленных работах по исследованию и моделированию горения НМХ использовались самые разные значения теплового эффекта в конденсированной фазе $Q_c = \eta Q - (1 - \eta)Q_{ev}$, который из-за незнания глубины разложения в к-фазе (η) состоит из суммы вкладов тепловыделения за счет протекания химической реакции ηQ и теплоты, потраченной на испарение неразложившегося вещества $(1 - \eta)Q_{ev}$. Ранее на основании термопарных исследований был сделан вывод об экзотермичности процессов в конденсированной фазе: полученная величина теплового эффекта либо постоянна — 71.2 ккал/г [12], 95.6 ккал/г [8], либо слегка растет с давлением от 60 до 100 ккал/г [20] (табл. 1). В работе [15] $Q_c = -92 \div 192$ ккал/г при изменении давления в диапазоне $0.05 \div 10$ МПа.

Непосредственно тепловой эффект реакции разложения в конденсированной фазе можно измерить с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии, однако его величина может быть занижена протекающим одновременно с экзотермическим распадом эндотермическим процессом испарения. В работе

Таблица 1
Тепловой эффект в конденсированной фазе (Q_c)
и тепловой эффект реакции разложения
в конденсированной фазе (Q)

| p , МПа | Q_c , кал/г | Q , кал/г | Источник |
|-----------|--------------------------------|-------------|---------------------|
| 0.1 ÷ 0.5 | 71.7 | — | [12] |
| 0.5 ÷ 10 | Меняется от 60 до 100 | — | [20] |
| 0.1 ÷ 10 | 95.6 | — | [8] |
| 0.05 ÷ 10 | Меняется от -92 до 192 | — | [15] |
| 2 ÷ 5 | Меняется от -78.8 до -72.8* | 202.7 | [4] |
| 2 ÷ 5 | — | 171.4 | [3] |
| 0.1 | 142.8* | 268.1* | [49] |
| 0.1 ÷ 10 | Меняется от 65.2 до 19.8* | 360 | [5] |
| 0.05 ÷ 56 | — | 357 ÷ 382 | [7] |
| 0.1 | — | 331.5 | [45] |
| 0.1 | — | 331.3** | [46] |
| 0.03 | 154 | 192.5 | Настоящая работа |

Примечание. * Расчет авторов по приведенным данным; ** смесь с добавкой 5 % полиуретанового связующего

[45] проводились измерения теплового эффекта разложения при различных скоростях нагрева, максимальная величина составила 331.5 кал/г. Близкое значение 331.3 кал/г получено и в работе [46] при исследовании НМХ с добавкой 5 % полиуретанового связующего.

Также можно определить тепловой эффект реакции разложения в расплаве, определив состав продуктов разложения. Величина теплового эффекта, установленного таким способом, колеблется от 171.4 [3] и 202.7 кал/г [4] в ранних работах до 268.1 кал/г в недавней работе [47].

Наконец, для нитросоединений тепловой эффект принято оценивать по температуре первого пламени, предполагая, что вторичные реакции в конденсированной фазе останавливаются на тех же продуктах, что и реакции в первом пламени. Тепловой эффект 360 кал/г в работе [5] и слегка изменяющийся с давлением тепловой эффект 357 ÷ 382 кал/г в работе [7], по-видимому, были определены из предпо-

лагаемой температуры первого пламени НМХ 1320 К.

Поскольку нам удалось найти условия беспламенного горения НМХ, можно оценить тепловой эффект реакции разложения, измерив количество непрореагировавшего НМХ после горения. Согласно к-фазной модели горения глубина разложения энергетического материала в конденсированной фазе определяется отношением тепла, необходимого на прогрев до температуры поверхности с учетом затрат на плавление и (или) модификационные переходы (L_m), к тепловому эффекту реакции разложения:

$$\eta = \frac{c_p(T_s - T_0) + L_m}{Q}. \quad (1)$$

Оставшееся неразложившееся вещество диспергируется в газовую фазу оттекающими газообразными продуктами разложения и продолжает разлагаться (испаряться) там, не оказывая существенного влияния на скорость горения.

После сгорания заряда НМХ в беспламенном режиме при $p = 0.03$ МПа остается 20 % твердого остатка, который согласно данным ИК-спектроскопии состоит из НМХ. Зная T_s и зависимость теплоемкости НМХ от температуры в твердом [48] и жидком состояниях [32], можно оценить теплоту реакции как $Q = 192.5$ кал/г. Это значение немного занижено, поскольку часть мелких частиц октогена могла остаться несобранной. Полученная величина значительно меньше количества теплоты, выделяемой в первом пламени. Однако адиабатические расчеты показывают, что изменение давления от 10 до 0.03 МПа приводит к падению температуры первого пламени на 300 ÷ 400 °С, что вполне сопоставимо с изменением теплоты реакции с 360 до 190 кал/г. Основываясь на полученном результате и данных работ [5, 7, 45–47], в дальнейшем теплоту реакции разложения Q принимали изменяющейся и описывали выражением Q [кал/г] = 320 + 20 ln p в интервале $p = 0.03 \div 10$ МПа.

Кинетика тепловыделения в конденсированной фазе

Термопарные исследования показали, что, по крайней мере, до давления 1 МПа высокотемпературное пламя загорается в индукционном режиме и не оказывает никакого влия-

ния на скорость горения (если не считать потока тепла, который приходит из газовой фазы излучением). Зависимость скорости горения НМХ от давления не имеет изломов до давления 10 МПа, поэтому маловероятно, что механизм горения в этом интервале давлений радикально изменяется. Тем не менее, чтобы ответить на вопрос, каков вклад реакций в конденсированной фазе при высоких давлениях, необходимо знать кинетику тепловыделения в этой фазе.

На основе экспериментальной зависимости температуры поверхности от давления и экспериментальных значений скорости горения НМХ были рассчитаны константы скорости тепловыделения в к-фазе с использованием выражения для скорости горения по к-фазной модели горения [22]

$$m = \left[\frac{2\lambda\rho Q}{c_p^2(T_s - T_0 + L_m/c_p)^2} \left(\frac{RT_s^2}{E} \right) \times \right. \\ \left. \times A \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

При расчете учитывали расход тепла на модификационный переход и плавление (L_m), изменение теплоемкости c_p и теплопроводности λ к-фазы [32], а также изменяющуюся теплоту реакции разложения Q .

Полученные результаты ($k = 6.0 \cdot 10^{18} \times \exp(-46\,575/RT)$, с^{-1}) представлены на рис. 16 в сравнении с литературными данными по распаду НМХ в жидкой фазе. Как видно из рисунка, константы скорости тепловыделения в к-фазе близки к константам скоростей разложения НМХ, полученным другими методами при более низких температурах, что свидетельствует о том, что скорость тепловыделения в к-фазе при горении НМХ определяется кинетикой его распада.

В табл. 2 представлено сравнение тепла, необходимого на прогрев, модификационный переход и плавление:

$$Q_{\text{need}} = c_p(T_s - T_0) + L_m, \quad (3)$$

с теплом, которое генерируется в конденсированной фазе $Q_s = \eta Q$, где глубина разложения оценивалась по формуле

$$\eta = \frac{2\lambda\rho RT_s^2 A \exp(-E/RT_s)}{c_p m^2 E(T_s - T_0 + L_m/c_p)}, \quad (4)$$

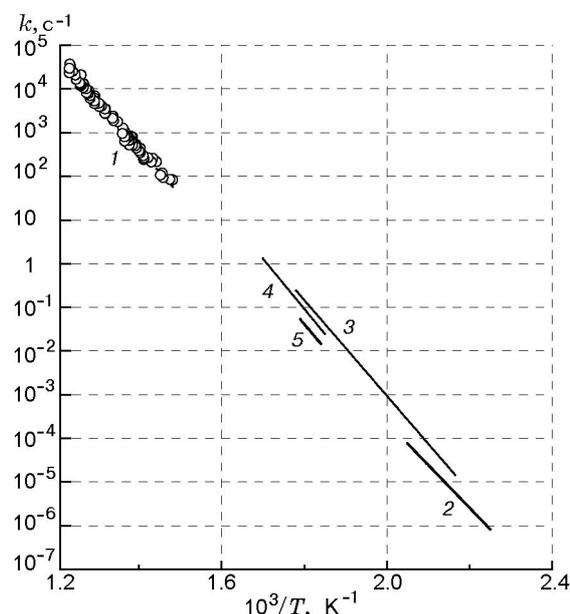


Рис. 16. Сравнение кинетических параметров тепловыделения в конденсированной фазе НМХ (1) и разложения НМХ в растворе динитробензола (2 [49]), в ацетоне (3 [50]) и расплаве (4 [51] и 5 [52])

Таблица 2
Сравнение тепла, необходимого на прогрев до температуры поверхности (Q_{need}), с количеством тепла, выделяющимся в конденсированной фазе (Q_s)

| p , МПа | η , % | Q_{need} , кал/г | Q_s , кал/г |
|-----------|------------|---------------------------|---------------|
| 0.1 | 71 | 170 | 194 |
| 0.5 | 70 | 195 | 214 |
| 1 | 69 | 207 | 222 |
| 2 | 68 | 220 | 228 |
| 5 | 67 | 240 | 235 |
| 10 | 65 | 256 | 238 |

в которой учитываются константа скорости разложения НМХ при температуре поверхности и время пребывания вещества в реакционной зоне, задаваемой скоростью горения. Как видно из табл. 2, наблюдается хорошее согласие между необходимым и выделяемым теплом. Это свидетельствует о том, что, по крайней мере, до 10 МПа тепловыделение в конденсированной фазе обеспечивает затраты тепла на модификационный переход, плавление и прогрев вещества до температуры поверхности.

Механизм горения октогена

Анализ существующих данных и полученные результаты позволяют предложить следующий механизм горения НМХ. В широком интервале давлений и начальных температур процесс горения НМХ определяется реакциями в конденсированной фазе с кинетическими параметрами, соответствующими начальной стадии разложения НМХ. Тепловыделение в конденсированной фазе полностью обеспечивает затраты на прогрев вещества до температуры поверхности, тепловой поток из газовой фазы тратится только на испарение неразложившейся части НМХ и не оказывает никакого влияния на скорость горения.

Надо отметить, что в работе [8] предлагался механизм горения НМХ, основанный на экзотермической к-фазной реакции и теплоприходе из газовой фазы. Для описания процессов в к-фазе авторы использовали модель Ленжелле [53], в которой учитывался теплоприход из газовой фазы. Авторы отмечали, что ранее эта модель была предложена в работе Мержанова — Дубовицкого [54]. Согласно работе [8] скорость горения в интервале начальных температур $-75 \div 150 \text{ }^\circ\text{C}$ и в широком интервале давления описывается этой моделью, если принять энергию активации процессов в газовой фазе близкой к нулю. Очевидно, это означает, что газовая фаза нечувствительна к изменению температуры горения.

На рис. 17 и 18 представлено сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей скорости горения от давления при различных начальных температурах, а также от начальной температуры при различных давлениях. Как видно из рисунков расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными в интервале давлений $p = 1 \div 10 \text{ МПа}$ и начальных температур $T_0 = -170 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Отклонение экспериментальных величин от расчетных наблюдается при высоких начальных температурах ($T_0 > 100 \text{ }^\circ\text{C}$) и низком давлении ($p < 1 \text{ МПа}$).

Рассмотрим, за счет чего это может происходить. В работе [32] большие скорости горения при повышенных начальных температурах и низких давлениях объясняют увеличенной толщиной расплава в этих условиях, что приводит к большему времени пребывания вещества в жидкой фазе и, соответственно, к большей степени разложения. Однако, если предполагать, что температура в распла-

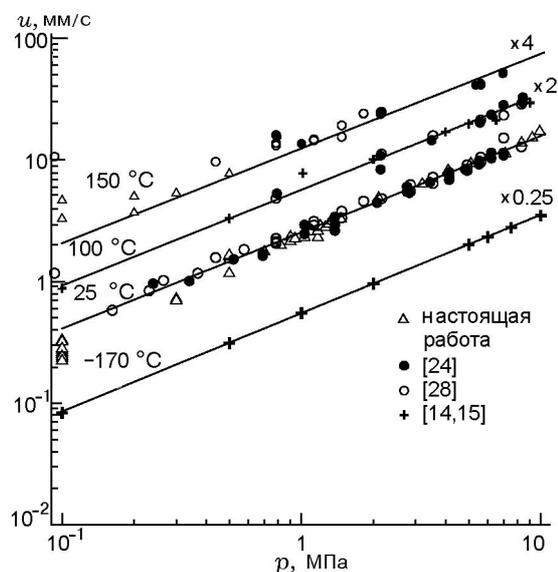


Рис. 17. Сравнение экспериментальных скоростей горения октогена (значки) с результатами расчета по к-фазной модели (линии) при различных начальных температурах

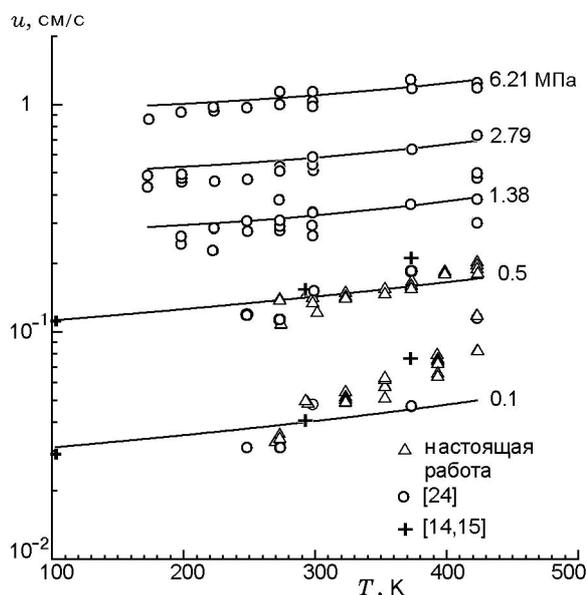


Рис. 18. Сравнение экспериментальных скоростей горения октогена (значки) с результатами расчета по к-фазной модели (линии) при различных давлениях

ве следует распределению Михельсона, а реакция распада протекает в узком реакционном слое вблизи поверхности, то более высоким скоростям горения должны соответствовать меньшие времена пребывания. Чем выше

начальная температура, тем меньше затраты тепла на прогрев до температуры поверхности и меньше глубина распада в к-фазе. Согласно к-фазной модели горения скорость горения возрастает при увеличении начальной температуры именно за счет уменьшения затрат на прогрев. Как показывают наши термодарные исследования, температура поверхности не изменяется с ростом начальной температуры и, следовательно, не меняется и скорость тепловыделения в к-фазе. Однако повышение начальной температуры влияет на скорость тепловыделения в газовой фазе: во-первых, за счет увеличения температуры горения, во-вторых, за счет увеличения концентрации реагентов в пламени, поскольку доля распада в к-фазе уменьшается. Следовательно, при определенной начальной температуре тепловой поток из газовой фазы может все-таки достичь поверхности горения и оказать влияние на скорость горения.

Другая особенность горения НМХ связана с изменением баланса тепла — изменение показателя ν при высоких давлениях. При увеличении давления температура кипения может достичь своего критического значения и тепло испарения уменьшится до нуля. Возможно, более резкое увеличение скорости горения при $p > 13 \div 15$ МПа связано именно с увеличением вклада тепла из газовой фазы в общий тепловой баланс на поверхности, если только рост скорости не связан с вкладом конвективного горения, как это предполагалось в [14].

Анализ видеоизображений показывает, что при горении НМХ при атмосферном давлении темная зона сохраняется и при повышенных температурах, что исключает появление кондуктивного теплоприхода из газовой фазы. В то же время с повышением начальной температуры впадины и бугры на кипящей поверхности становятся ощутимо больше. Если принять во внимание, что согласно термодарным данным (нашим и приведенным в работе [15]) ширина расплавленного слоя увеличивается с ростом начальной температуры, то можно предположить, что именно увеличение поверхности горения за счет более бурного процесса кипения при повышенных начальных температурах и отклонение от режима ламинарного горения являются причиной увеличенных скоростей горения.

Как видно из рис. 17, отклонение экспериментальных данных от расчетной прямой ис-

чезает при $p > 1$ МПа. Хорошо известно, что с увеличением давления ширина всех зон в волне горения уменьшается, что должно препятствовать развитию колебаний в жидкой фазе. Кроме того, увеличение давления может уменьшать колебания за счет увеличения плотности газов. По всей видимости, при повышении давления свыше 1 МПа искажения поверхности становятся незначительными, несмотря на высокие начальные температуры.

Как показывают наши термодарные исследования, горение как чистого НМХ, так и НМХ с добавками при пониженных давлениях сопровождается пульсациями температуры в пламени, которые при горении зарядов в трубках могут превращаться в регулярные колебания газового пламени ($6.5 \div 7$ Гц при $T_0 = 120$ °С). В работе [15] на основании термодарных исследований также отмечались колебания температуры в пламени НМХ при $p = 0.05 \div 0.3$ МПа, что связывалось с лопающимися на поверхности крупными пузырьками, делающими температурное поле неравномерным. Автоколебательный режим горения НМХ с добавкой 0.5 % ламповой сажи (в прессованных зарядах диаметром $8 \div 16$ мм, помещенных в кварцевые трубки) при атмосферном давлении был обнаружен ранее в работе [55]. Измерения с помощью датчика реактивной силы показали наличие относительно регулярных колебаний реактивной силы с частотой $4.5 \div 6$ Гц при $T_0 = 20$ °С и $8 \div 10$ Гц при $T_0 = 140$ °С. Колебания концентрации компонентов газовой фазы, температуры поверхности и скорости горения с частотой 4 ± 0.2 Гц были также обнаружены при горении зарядов НМХ диаметром 6.4 мм под действием лазерного излучения интенсивностью 30 Вт/см² при атмосферном давлении [56]. Авторы работы [56] связали колебания с наличием двух конкурирующих химических процессов в конденсированной фазе. Однако наши исследования свидетельствуют, что колебания концентрации компонентов газовой фазы, несомненно, связаны с наличием или отсутствием газового пламени. Регулярные вспышки газового пламени могут отвечать и за колебания скорости горения и реактивной силы.

Исследования, проведенные в данной работе, показывают, что в широком интервале давлений при обычной температуре тепловой поток из газовой фазы на поверхность тратится только на испарение неразложившегося НМХ.

Горение газового пламени при низких давлениях происходит с пульсациями, обусловленными тем, что в разных точках поверхности генерируется различный состав продуктов: лопающиеся пузырьки содержат в основном газообразные продукты разложения, с поверхности испаряется НМХ и летят капельки расплава. При горении НМХ в трубках эти хаотические колебания становятся регулярными, по-видимому, по механизму развития низкочастотной неустойчивости горения в полузамкнутом объеме [57]. Колебания давления приводят к тому, что в момент максимального давления скорость сгорания газовой фазы начинает превосходить скорость поступления свежих порций вещества из к-фазы. Ситуация усугубляется тем, что выделившееся в газовой фазе тепло тратится в основном на прогрев газовой фазы и на испарение лишь небольшой доли НМХ. Неспособность газовой фазы задать нужную скорость испарения НМХ (как из-за инерционности к-фазы, так и из-за отсутствия необходимого количества тепла для этого) приводит к тому, что после быстрого выгорания газовой смеси воспламенение происходит после того, как реакция в к-фазе восстановит необходимую концентрацию реагентов в газе и пройдет соответствующий индукционный период. Повышение начальной температуры еще более увеличивает скорость химических реакций в газе, результатом чего является увеличивающаяся частота вспышек в пламени, но выделяющаяся энергия по-прежнему расходуется в основном на собственные нужды газовой фазы. Подача энергии извне (увеличение интенсивности лазерного излучения до 100 Вт/см^2) приводит к исчезновению колебаний [56], что можно объяснить тем, что теплоприход из газовой фазы становится способным задать необходимую скорость газификации к-фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью тонких вольфрам-рениевых термодпар в интервале давлений $0.025 \div 1 \text{ МПа}$ исследована структура пламени НМХ с различными добавками. Установлена причина, приводящая к горению НМХ при пониженных давлениях — наличие примеси (например, флегматизатора или RDX). Роль примеси, по-видимому, заключается в подавлении крупномасштабного диспергирования. Обнаружен беспламенный режим горения флегматизированного НМХ при субатмосферном давлении.

Сопоставление профилей НМХ, горящих в различных режимах, позволило предположить, что, по крайней мере, до 1 МПа газовое пламя загорается в индукционном режиме и, следовательно, точка резкого подъема температуры в волне горения в этом интервале давлений не соответствует температуре поверхности. Показано, что тепловой эффект реакции в к-фазе достаточен для прогрева вещества до температуры поверхности вплоть до $p = 10 \text{ МПа}$.

Проанализированы полученные в работе и литературные данные по горению НМХ при различных начальных температурах. Показано, что при давлениях $0.1 \div 10 \text{ МПа}$ температурная чувствительность октогена растет с увеличением начальной температуры, что характерно для горения вещества с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Скорость горения, рассчитанная по к-фазной модели с учетом экспериментально определенных температур поверхности и кинетики распада НМХ, отклоняется от экспериментальных данных при давлениях ниже 1 МПа и начальных температурах выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$, а также при давлении выше $13 \div 15 \text{ МПа}$, что связано с увеличением вклада тепла из газовой фазы в общий тепловой баланс на поверхности.

Экспериментальные значения температурной чувствительности в области давлений $0.1 \div 1 \text{ МПа}$ превосходят значения, рассчитанные по к-фазной модели, что обусловлено не наличием тепловой неустойчивости горения, а переходом на другой режим горения при высоких начальных температурах.

Анализ существующих данных и полученные результаты позволили предложить механизм горения НМХ, основанный на ведущей роли реакции распада НМХ в расплаве при температуре поверхности. В интервале давлений $1 \div 10 \text{ МПа}$ и начальных температур $-170 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ тепловой поток из газовой фазы на поверхность тратится только на испарение неразложившегося НМХ и не оказывает никакого влияния на скорость горения.

Сделано предположение, что колебательный режим горения НМХ, зафиксированный в термодпарных исследованиях при атмосферном давлении, обусловлен, с одной стороны, возникновением резонансных явлений при горении неоднородной газовой смеси в трубке, а с другой стороны, связан с несоответствием между скоростью химической реакции в газовой фазе в момент резонанса и ее энергетическими воз-

возможностями, не позволяющими задать нужную скорость газификации HMX.

В работе принимали участие студенты А. С. Ефремов и А. В. Кузьмина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beckstead M. W., McCarty K. P. Calculated combustion characteristics of nitramine monopropellants // Proc. 13th JANNAF Combustion Meeting. — 1976. — V. 1. — P. 57–68.
2. Price C. F., Boggs T. L., Derr R. L. The steady-state combustion behavior of ammonium perchlorate and HMX // AIAA Paper 79-0164. — 1979. — P. 1–14.
3. Ben-Reuven M., Caveny L. Nitramine flame chemistry and deflagration interpreted in terms of flame model // AIAA Paper 79-1133. — 1979. — P. 1–13.
4. Cohen N., Lo G., Crowley J. Model and chemistry of HMX combustion // AIAA Journal. — 1985. — V. 23, N 2. — P. 276–282.
5. Mitani T., Williams F. A. A model for the deflagration of nitramines // Proc. 21st Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. — P. 1965–1974.
6. Beckstead M. W. Modeling AN, AP, HMX, and double base monopropellants // Proc. 26th JANNAF Combustion Meeting. CPIA N 529. — 1989. — V. 4. — P. 255–268.
7. Li S. C., Williams F. A., Margolis S. B. Effects of two-phase flow in a model for nitramine deflagration // Combust. Flame. — 1990. — V. 80. — P. 329–349.
8. Ward M. J., Son S. F., Brewster M. Q. Steady deflagration of HMX with simple kinetics: a gas phase chain reaction model // Combust. Flame. — 1998. — V. 114, N 3–4. — P. 556–568.
9. Davidson J. E., Beckstead M. W. A Three-phase model of HMX combustion // Proc. 26th Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 1989–1996.
10. Prasad K., Yetter R. A., Smooke M. D. An eigenvalue method for computing the burning rates of HMX propellants // Combust. Flame. — 1998. — V. 115. — P. 406–416.
11. Boggs T. L. The thermal behavior of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) // Fundamentals of Solid Propellant Combustion / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90). — New York: AIAA, 1984. — P. 121–175.
12. Kubota N., Sakamoto S. Combustion mechanism of HMX // Propellants, Explosives, Pyrotechnic. — 1989. — V. 14, N 1. — P. 6–11.
13. Zenin A. A. HMX and RDX: Combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // J. Propulsion and Power. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 752–758.
14. Zenin A. A., Puchkov V. M., Finjakov S. V. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 2. — С. 59–66.
15. Zenin A., Finjakov S. Characteristics of octogen and hexogen combustion: A comparison // Proc. 37th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, June 27–30 2006. — Paper 118. — P. 1–18.
16. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. Моделирование горения циклических нитраминов // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 3–22.
17. Бекстед М. В. Современный прогресс в моделировании горения твердых ракетных топлив // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 4–24.
18. Zenin A. A. Комментарии к статье М. В. Бекстеда: «Современный прогресс в моделировании горения твердых ракетных топлив» // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 132–133.
19. Бекстед М. В. Ведущие реакции: в конденсированной или газовой фазе // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 134–136.
20. Lengelle G., Duterque J., Trubert J. F. Physico-chemical mechanisms of solid propellant combustion // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). — Reston, VA: AIAA, 2000. — P. 287–334.
21. Беляев А. Ф. О горении взрывчатых веществ // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12. — С. 93–99.
22. Зельдович Я. Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1942. — Т. 12, № 11–12. — С. 498–524.
23. Belov G. V. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 1998. — V. 23. — P. 86–89.
24. Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., Hanson-Parr D. M. Burning rate of solid propellant ingredients, part 1: pressure and initial temperature effects // J. Propulsion and Power. — 1999. — V. 15, N 6. — P. 740–742.
25. Глазкова А. П. Данные лаборатории горения ИХФ РАН. База данных по горению взрывчатых веществ и порохов «Флейм» / РХТУ им. Д. И. Менделеева. — 1990–1999.
26. Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Мадирбаев В. Ж. Исследование химической структуры пламени октогена // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 3. — С. 43–46.
27. Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V. Combustion

- of ammonium dinitramide part 1: burning behavior // *J. Propulsion and Power*. — 2006. — V. 22, N 4. — P. 769–776.
28. **Boggs T. L., Price C. F., Zurn D. E., Derr R. L., Dibble E. J.** Temperature sensitivity of deflagration rate of HMX // *Proc. 13th JANNAF Combustion Meeting, CPIA Publ.* 281. — Dec. 1976. — P. 45–56.
 29. **Parr T. P., Boggs T. L., Price C. F., Hanson-Parr D. M.** Measurements of temperature sensitivity of HMX burn rates // *Proc. 19th JANNAF Combustion Meeting, CPIA Publ.* 366. — Oct. 1982. — V. 1. — P. 281–288.
 30. **Simonenko V. N., Zarko V. E., Kiskin A. B.** Characterization of self-sustaining combustion of cyclic nitramines // *Proc. 29 Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, June 30–July 3 1998*. — Paper 169. — P. 1–14.
 31. **Марголин А. Д., Фогельзанг А. Е.** О горении тетрила // *Физика горения и взрыва*. — 1966. — № 2. — С. 10–20.
 32. **Washburn E. B., Beckstead M. W.** Modeling Multiphase Effects in the Combustion of HMX and RDX // *J. Propulsion and Power*. — 2006. — V. 22, N 5. — P. 938–946.
 33. **Sinditskii V. P., Egorshchev V. Y., Berezin M. V.** Study on combustion of new energetic nitramines // *Proc. 32th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, July 3–6 2001*. — Paper 59. — P. 1–12.
 34. **Taylor J. W., Crookes R. J.** Vapour pressure and enthalpy of sublimation of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) // *J. Chem. Soc., Trans I*. — 1976. — V. 72. — P. 723–729.
 35. **Ali A. N., Son S. F., Asay B. W., Decroix M. E., Brewster M. Q.** High-irradiance laser ignition of explosives // *Combust. Sci. and Technol.* — 2003. — V. 175. — P. 1551–1571.
 36. **Kudva G. N., Litzinger T. A.** Comparison of laser- and pressure-driven thrust response of HMX // *J. Propulsion and Power*. — 2002. — V. 18, N 6. — P. 1218–1226.
 37. **Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., Gatto J. L.** Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramines combustion // *J. Propulsion and Power*. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 683–697.
 38. **Похил П. Ф., Нефедова О. И., Марголин А. Д.** Об аномальной зависимости скорости горения пороха от начальной температуры // *Докл. АН СССР*. — 1962. — Т. 145, № 4. — P. 860–862.
 39. **Kudva G. N.** A study of laser and pressure-driven response measurements for propellants at low pressure: Ph. D. thesis / Pennsylvania State University. — 2001. — 354 p.
 40. **Rosen J. M., Dickenson C.** Vapor pressures and heats of sublimation of some high melting organic explosives // *J. Chem. and Eng. Data*. — 1969. — V. 14. — P. 120–124.
 41. **Cundall R. B., Palmer T. F., Wood C. E. C.** Vapor pressures measurements of some organic explosives // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*. — 1978. — V. 74. — P. 1339–1345.
 42. **Hall P. G.** Thermal decomposition and phase transitions in solid nitramines // *Trans. Faraday Soc.* — 1971. — V. 67, N 3. — P. 556–562.
 43. **Максимов Ю. Я.** Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена // *Журн. физ. химии*. 1992. — Т. 66, № 2. — С. 540–542.
 44. **Коробко А. П., Левакова И. В., Крашениников С. В., Дрозд С. Н., Бутенко Е. А., Бестужева Т. А., Шишов Н. И.** Растворимость нитросоединений в активном связующем на основе полиэфируретанового каучука и нитроглицерина // *Вооружение. Политика. Конверсия*. — 2002. — № 5. — С. 69–74.
 45. **Lee J.-S., Hsu C.-K., Chang C.-L.** A study on the thermal decomposition behaviours on PETN, RDX, HNS and HMX // *Thermochim. Acta*. — 2002. — V. 392–393. — P. 173–176.
 46. **Singh G., Felix S. P., Soni P.** Studies on energetic compounds. Pt 28: Thermolysis of HMX and its plastic bonded explosives containing estane // *Thermochim. Acta*. — 2003. — V. 399. — P. 153–165.
 47. **Палецкий А. А., Волков Е. Н., Коробейничев О. П.** Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм // *Физика горения и взрыва*. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 26–43.
 48. **Parr T. P., Hanson-Parr D. M.** Thermal properties measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature // *J. Energ. Mater.* — 1999. — V. 17, N 1. — P. 1–47.
 49. **Максимов Ю. Я.** Термическое разложение гексогена и октогена / *Теория взрывчатых веществ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*. — М.: Высш. шк., 1967. — Вып. 53. — С. 73–84.
 50. **Oxley J. C., Kooh A. B., Szekers R., Zhang W.** Mechanism of nitramines thermolysis // *J. Phys. Chem.* — 1994. — V. 98, N 28. — P. 7004–7008.
 51. **Robertson A. I. B.** The thermal decomposition of explosives. — II: Cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine // *Trans. Faraday Soc.* — 1949. — V. 45. — P. 85–93.
 52. **Бон С.** Химия твердого состояния / Под ред. В. Е. Гарнера. — М.: Изд-во иностр. лит. — 1961. — С. 335–353.
 53. **Lengelle G.** Thermal degradation kinetics and surface pyrolysis of vinyl polymers // *AIAA Journal*. — 1970. — V. 8, N 11. — P. 1989–1996.
 54. **Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.** К теории стационарного горения пороха // *Докл. АН СССР*. — 1959. — Т. 129, № 1. — С. 153–156.
 55. **Симоненко В. Н., Кискин А. Б., Зарко В. Е., Свит А. Г.** Особенности горения нитраминол при атмосферном давлении // *Физика*

- горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 6. — С. 68–71.
56. **Tang C.-J., Lee Y. J, Litzinger T. A.** Simultaneous and species measurements during self-oscillating burning of HMX // J. Propulsion and Power. — 1999. — V. 15, N 2. — P. 296–303.
57. **Новожилов Б. В.** Нестационарное горение твердых ракетных топлив. — М.: Наука, 1973.

Поступила в редакцию 25/X 2008 г.
