

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ОКТОГЕНА ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 АТМ

А. А. Палецкий, Е. Н. Волков, О. П. Коробейничев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@kinetics.nsc.ru

Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована химическая структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм. Вблизи поверхности горения впервые зарегистрированы пары октогена. Всего в пламени октогена идентифицировано 11 веществ (H_2 , H_2O , HCN , N_2 , CO , CH_2O , NO , N_2O , CO_2 , NO_2 , пары октогена) и измерены профили их концентраций. Характер горения октогена нестабильный. На профилях концентраций веществ зарегистрированы периодические пульсации, связанные с изменением скорости горения октогена. Структура пламени октогена на различных расстояниях до поверхности горения определена с использованием среднего значения скорости горения. Выделены две основные зоны химических реакций в пламени. В первой зоне шириной ≈ 0.8 мм, прилегающей к поверхности горения, происходят разложение паров октогена и реагирование NO_2 , N_2O и CH_2O с образованием HCN и NO . Во второй зоне шириной $\approx 0.8 \div 1.5$ мм идет реакция окисления HCN оксидом азота с образованием конечных продуктов горения. Проанализирован состав конечных продуктов горения. Установлена брутто-реакция газификации октогена при давлении 1 атм. Проведены анализ и сравнение величин тепловыделения в конденсированной фазе, рассчитанных с помощью брутто-реакции газификации и уравнения теплового баланса на поверхности горения (с использованием литературных данных микротермопарных измерений).

Ключевые слова: структура пламени, октоген, зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования структуры пламени энергетических материалов играют очень важную роль в решении фундаментальной научной проблемы, состоящей в построении модели горения конденсированного вещества. Данная работа посвящена изучению химической структуры пламени октогена ($C_4H_8N_8O_8$). Исследование проводилось при давлении воздуха $p = 1$ атм. Структура пламени октогена изучалась ранее различными методами [1–13], но до сих пор исследована недостаточно хорошо. В частности, модельные представления о механизме горения октогена [14, 15] предполагают наличие паров октогена (HMX_v) в газовой фазе, однако имеющиеся экспериментальные данные не могут ни подтвердить, ни опровергнуть их присутствие в пламени.

Во многих работах отмечено, что при давлении 1 атм октоген находится на пределе условий стабильного горения. Экспериментальные

подтверждения нестабильного горения октогена при $p = 1$ атм получены в ряде работ [4, 6, 9, 16, 17] с использованием различных методов. Это обстоятельство значительно усложняет анализ данного процесса.

Исследование структуры пламени октогена методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) представлено в работах [1, 2]. При горении октогена при давлении аргона 1 атм колебаний интенсивностей пиков продуктов горения не обнаружено. В этих работах получены только профили интенсивностей массовых пиков основных продуктов горения $m/e = 2, 18, 27, 28, 29, 30, 42, 44, 46$ и 75 , но концентрации веществ не определялись. Ширина зоны, прилегающей к поверхности горения, где был зарегистрирован массовый пик 75 (характерный осколочный пик в масс-спектре паров октогена), составляла десятки микрометров. Пик с $m/e = 42$ идентифицирован как молекулярный ион диазиридина (N_2CH_2). К сожалению, в работах [1, 2] не удалось отличить пары октогена в газовой фазе от жидкого октогена, засасываемого в отборник и превращающегося в пары. Ширина зоны расходования формальдегида и диоксида азо-

Работа выполнена при частичной поддержке Исследовательского офиса Армии США (грант № DAAD19-02-1-0373).

та, идентифицированных по массовым пикам 29 (CH_2O) и 46 (NO_2), составляла ≈ 0.6 мм, интенсивность массового пика $m/e = 27$ (HCN) в этом месте была максимальной и падала до нуля на расстоянии ≈ 1.2 мм. Таким образом, было установлено, что в пламени октогена, как и в пламени гексогена, существует две зоны химических превращений. Следует отметить, что при понижении давления до 0.5 атм [3] методом МПМС по колебаниям интенсивностей пиков основных продуктов горения было установлено, что горение октогена протекало нестабильно, с частотой пульсаций $1 \div 10$ Гц. Амплитуда колебаний интенсивностей пиков с $m/e = 27$ (HCN) и $m/e = 30$ (NO) была существенной — $30 \div 40$ % от максимальной интенсивности пика.

Тепловая структура пламени октогена в диапазоне давлений $0.5 \div 500$ атм (при различных начальных температурах) была исследована микротермопарным методом в работах [4–6]. В работах [4, 5] были использованы ленточные термопары WRe(5%)—WRe(20%) толщиной $3 \div 5$ и $2 \div 7$ мкм соответственно. На профиле температуры пламени октогена при давлениях $0.5 \div 1$ атм наблюдались пульсации ± 200 К. Основной причиной пульсаций авторы [4, 6] считают образование внутри расплавленного слоя октогена пузырей размером $0.05 \div 0.1$ мм [18]. Анализ единичных полученных профилей температуры показывает, что частота колебаний температуры в пламени различна и близка к 15 Гц [4] вблизи поверхности горения (до 0.15 мм) и $3.5 \div 4$ Гц [6] на расстоянии $0.2 \div 0.7$ мм от поверхности горения. Вычисленные в [4–6] значения тепловыделения в конденсированной фазе были отрицательными: -14 кал/г [4], -41 кал/г [5], -4.5 кал/г [6] соответственно. Стоит отметить, что в этих работах не учитывался фазовый переход октогена из β - в δ -модификацию. Видно, что при прочих близких параметрах значения тепловыделения, рассчитанные в работах [5, 6], отличаются существенно. Это связано с тем, что тепловыделение в конденсированной фазе за счет химических реакций, рассчитанное по уравнению теплового баланса на поверхности горения, является суммой положительных и отрицательных величин. Различие значений тепловых потоков из газовой фазы за счет излучения (30 кал/г [5], 7 кал/г [6]) и температурных градиентов вблизи поверхности ($7 \cdot 10^6$ К/м [5] и $8 \cdot 10^6$ К/м [6]), которые входят в уравнение теплового баланса,

приводит к существенным отличиям при расчете тепловыделения в конденсированной фазе. В работе [5] приведена формула для оценки доли разложившегося в конденсированной фазе октогена с использованием тепловыделения в ней. Согласно этой формуле тепловыделение при фиксированном давлении определяется долей тепла от максимально возможного тепловыделения (при высоких давлениях), которая пропорциональна доле разложившегося октогена (η), с учетом тепла, затраченного на испарение неразложившегося октогена ($1 - \eta$). Таким образом, в предлагаемой оценке заложено предположение, что реакция разложения октогена в конденсированной фазе не изменяется с ростом давления. Это может быть основной причиной погрешности оценки доли разложившихся паров. По этой оценке доля октогена, разложившегося в конденсированной фазе, из-за различного тепловыделения при $p = 1$ атм и максимального тепловыделения при $p = 500$ атм (-41 и 160 кал/г [5]; -4.5 и 230 кал/г [6]) составила 0.17 и 0.26 соответственно. Таким образом, в газовой фазе вблизи поверхности горения доля паров октогена в составе продуктов газификации может быть оценена как 0.83 и 0.74 соответственно. Рассчитанный параметр устойчивости горения (k) октогена в диапазоне давлений $1 \div 5$ атм, равный 0.62 при начальной температуре образца 293 К, свидетельствует об «относительной устойчивости горения» [5]. В работе [6] уточнено, что стабильное горение октогена без периодических пульсаций температуры и скорости наблюдалось при $p > 2$ атм, а при субатмосферных и атмосферных давлениях температурные профили имели пульсирующий характер.

О нестабильном характере горения октогена по видеоизображению формы пламени октогена в диапазоне давлений выше атмосферного ($1.8 \div 3$ атм) сообщается в работе [7]. Тепловая структура пламени при атмосферном давлении не исследовалась. Температура в конденсированном слое октогена, определенная как «температура разложения», при $p \approx 1.5$ атм равнялась ≈ 700 К. Это значение немного ниже температуры поверхности (согласно схематичному профилю температуры, приведенному в [7]).

Ближкие данные по температуре поверхности октогена (с добавкой 3 % парафина) при давлении 1 атм приведены в работе [14] — температура равнялась 690 К. При давлении 0.7 атм [19] на температурном профиле наблю-

Таблица 1

Характер (наличие пульсаций) и характеристики горения образцов октогена при давлении 1 атм

Метод	T_s , К	T_f , К	Пульсации	r_b , мм/с	ρ_s , г/см ³	Газ	Форма и размер образцов, мм	Чистота
МПМС [1, 2]	—	—	Нет	0.45	1.76	Ar	Цилиндрические Ø 10	Не указана
Микротермопарный [4]	633	1 873 или 2 173	Да	0.35	1.7	N ₂	Прямоугольные длина — 12, ширина — 7, высота — 5	Не указана
Микротермопарный [5]	593 ±32	2393	—	0.41	1.7	N ₂	Прямоугольные 15 × 15 × 10	Не указана
Микротермопарный [6]	585	2 393	Да	0.41	1.7	N ₂	Прямоугольные 15 × 15 × 10	>99 %
Анализ сигнала реактивной силы [16, 17]	—	—	Да	0.58; 0.65 ±0.05	1.81	N ₂	Цилиндрические длина 6 ÷ 8 Ø 8, 10, 16	Не указана +0.5 % сажи
Микротермопарный [8]	687 ±18	2 353	Нет	0.20 ÷ 0.32	1.72	N ₂	Цилиндрические Ø 7	Не указана
Оптическая спектроскопия [9, 11]	—	2 900	Да	—	1.83	—	Цилиндрические Ø 9.5	Не указана

Примечание. Прочерк — не указано в статье. T_s — температура поверхности горения, T_f — температура конечных продуктов горения, r_b — скорость горения образца октогена, ρ_s — плотность образца.

дались пульсации амплитудой ≈ 100 К и частотой ≈ 0.5 Гц, что свидетельствует о нестабильности горения октогена при этом давлении. В работе использовались круглые Pt-PtRh термопары диаметром 2.5 и 25 мкм. Скорость горения октогена с добавкой 3 % парафина при $p = 1$ атм составила 0.3 мм/с.

В работах [16, 17] с помощью датчика реактивной силы было показано, что октоген с добавкой 0.5 % мелкодисперсных углеродистых частиц способен гореть в ярко выраженном автоколебательном режиме не только при $p = 0.5$ атм, но и при $p = 1$ атм. Частота колебаний при начальной температуре образца 293 К составляла 4.5 ÷ 6 Гц, что близко к данным работы [6]. Зажигание образцов производилось лучистым потоком от лазера. Результаты работы [16] свидетельствуют об автоколебательном режиме горения, зарегистрированном по изменению сигнала реактивной силы. В работе [16] с использованием эффективного параметра температурной чувствительности стационарной скорости горения (β) проведена оценка параметра k , который оказался меньше 1 ($k \approx 0.6$), т. е., согласно теории, колебания скорости должны отсутствовать. Это находится в

противоречии с наблюдаемыми автоколебаниями сигнала реактивной силы. Авторы предполагают, что полученное несоответствие теории и эксперимента связано с некорректным использованием осредненных параметров горения при автоколебательном типе горения.

В работе [20] собраны данные по физическим параметрам волны горения нитраминол, в том числе октогена, в широком диапазоне давлений. Авторы работы предполагают, что на скорость горения оказывают влияние такие факторы, как степень чистоты октогена (наличие примесей), пористость (давление прессования), диаметр образцов, состав окружающей среды и многие другие параметры.

В работе [8] приведен единичный профиль температуры пламени октогена при давлении азота 1 атм, полученный с использованием ленточных WRe(5%)—WRe(20%) термопар толщиной 5 ÷ 7 мкм, на котором отсутствуют заметные пульсации температуры. Можно предположить, что горение было стабильным.

Как видно из табл. 1, в большинстве случаев при давлении 1 атм наблюдался нестабильный характер горения октогена. Так как чистота октогена во всех работах, кроме [6], не

приводится, то объяснить различный характер горения октогена с этой точки зрения не представляется возможным.

В ряде работ исследование структуры пламени октогена при давлении 1 атм проводилось под действием излучения CO₂-лазера [9, 10].

В работе [10] методом микрозондовой масс-спектрометрии была исследована структура пламени октогена под действием лазерного излучения. Были измерены профили концентраций 10 основных компонентов — H₂, H₂O, CH₂O, HCN, NO₂, N₂O, N₂, CO, CO₂, NO. Показано, что CO₂ отсутствует вблизи поверхности горения. Пары октогена не зарегистрированы. Кроме того, вблизи поверхности горения зарегистрированы в малых количествах HNCO, H₂NCHO, HONO, C₃H₃N₃ (триазин). Фронт высокотемпературной зоны пламени октогена, определяемый по профилю концентрации CN, аналогично данным работы [11] имел ярко выраженную куполообразную форму с протяженной темной зоной по центральной оси образца. Ширина темной зоны при атмосферном давлении значительна и составляет около 4.2 мм [12]. Горение октогена [9] при давлении 1 атм без действия лазерного излучения становится нестабильным, а вблизи поверхности горения наблюдаются аэрозольные частицы, присутствие которых не позволило измерить концентрацию NO. Максимальные значения молярной доли H₂CO и NO₂, определенные вблизи поверхности горения, были близки между собой и составляли ≈0.065 каждое, а концентрация OH — около 0.036.

В работе [11] конечная температура пламени октогена при горении в воздухе при самоподдерживающемся горении была измерена оптическим методом по спектру поглощения CN и составила 2900 К. Погрешность этого значения не обсуждается. Максимальное значение измеренной молярной доли NO — 0.22. Ширина зоны пламени при давлении ≈0.9 атм, определенная по расстоянию от поверхности горения до максимального значения интенсивности пика CN, равна ≈2 мм. Температура пламени октогена на расстоянии 6 мм от поверхности горения под действием лазерного излучения была измерена по спектру поглощения OH с хорошей точностью и составила 2772 ± 35 К. Адиабатическая расчетная температура при $p = 1$ атм равна 2922 К.

Отметим, что пламена энергетических материалов при горении под действием лазерного

излучения и без него отличаются по структуре, и поэтому данные экспериментов по горению энергетических материалов под действием лазерного излучения некорректно применять при создании модели самоподдерживающегося горения.

Состав продуктов термического разложения октогена в среде аргона (при $T = 673$ К) и в воздухе (при $T = 623$ К) при атмосферном давлении был определен методом фурье-спектроскопии в комбинации с быстрым нагревом [21]. Всего зарегистрировано 10 продуктов: CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, HCN, CH₂O, H₂O, HNCO, HONO. Состав продуктов разложения слабо зависел от состава окружающей среды. Азот и водород этим методом не измерялись. Метод фурье-спектроскопии в комбинации с быстрым нагревом энергетических материалов до температуры поверхности горения, по мнению авторов [21, 22], позволяет оценить состав продуктов газификации в волне горения при температуре поверхности. Однако он не позволяет получить данные по кинетике разложения.

Состав конечных продуктов горения порошка октогена (≈1 г) при атмосферном давлении был определен масс-спектрометрическим методом в работе [23]. Всего зарегистрировано 7 веществ: N₂, CO, CO₂, H₂, NO, N₂O, HCN. Суммарная молярная доля трех последних была менее 0.01. Концентрация воды в экспериментах не измерялась, а рассчитывалась на основе материального баланса. Степень разложения октогена 97.8 %. Максимальное отклонение получено по водороду — 5 %.

Таким образом, в литературе существуют противоречивые мнения о характере горения октогена при атмосферном давлении (стационарное или автоколебательное), а также наблюдается значительный разброс данных по скорости горения (0.2 ÷ 0.65 мм/с), температуре поверхности (585 ÷ 687 К) и конечным значениям температуры (≈1873 ÷ 2900 К). Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о концентрации паров октогена в пламени вблизи поверхности горения и о химической структуре узкой зоны, прилегающей к поверхности горения.

Основной целью данной работы являлось более глубокое, чем ранее, изучение химической структуры пламени октогена при самоподдерживающемся горении в воздухе при давлении 1 атм. Большое внимание уделено опре-

делению состава продуктов у поверхности горения, особенно идентификации паров октогена и измерению их концентрации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование структуры пламени октогена проводилось методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии [3], который является одним из наиболее информативных при изучении химической структуры пламен энергетических материалов [24]. Суть экспериментального подхода заключается в том, что горящий образец перемещается к зонду со скоростью, превышающей собственную скорость горения образца. При этом зонд непрерывно отбирает пробу на различных расстояниях от поверхности горения, т. е. из различных зон пламени, вплоть до поверхности горения. Первоначально зонд, расположенный на значительном расстоянии от поверхности горения (около $3 \div 5$ мм), отбирает конечные продукты горения из высокотемпературной зоны пламени. Затем при уменьшении расстояния между зондом и поверхностью горения проводится отбор промежуточных продуктов горения из низкотемпературной зоны пламени. Метод синхронизации измерения интенсивностей массовых пиков с видеоизображением расстояния между зондом и поверхностью горения позволяет с удовлетворительной точностью ($\approx 30 \div 50$ мкм) определить место отбора пробы.

В работе использовались прессованные образцы октогена плотностью 1.80 ± 0.01 г/см³, диаметром 8 мм и длиной $6 \div 8$ мм, проводилось их сжигание в воздухе при давлении 1 атм (в инертной среде зажечь образцы не удалось). Горение было нестабильным, при этом путем обработки видеоизображения местоположения поверхности горения было зарегистрировано периодическое изменение скорости горения. Средняя скорость горения образцов октогена составила ≈ 0.65 мм/с, средняя скорость приближения зонда к поверхности горения ≈ 0.6 мм/с.

Боковая поверхность образцов бронировалась тонким слоем перфторированной вакуумной смазки. При горении центральная часть образца выступала относительно боковой границы, что позволило наблюдать процесс приближения поверхности горения к зонду в проходящем свете. Образцы поджигали нихромовой проволокой, нагретой электрическим током и расположенной на расстоянии $0.5 \div 1$ мм

от поверхности образца. После воспламенения образца ее убрали из пламени. По окончании горения образцов на подложке не наблюдалось никакого остатка. Структуру пламени октогена исследовали с помощью алюминиевого зонда, покрытого тонким слоем Al_2O_3 . Толщина стенки зонда ≈ 70 мкм, диаметр входного отверстия ≈ 70 мкм. В каждом эксперименте при касании зондом поверхности горения октогена отверстие зонда забивалось. Зонд снимался с установки и прочищался. Размер отверстия контролировался под микроскопом.

Измерение интенсивностей массовых пиков продуктов горения проводилось с использованием системы сбора данных на базе модулей КАМАК и персонального компьютера. Полные масс-спектры в диапазоне $m/e = 35 \div 83$ записывались с помощью цифрового запоминающего осциллографа LeCroy 9310. Продукты горения идентифицировали по масс-спектрам индивидуальных веществ. Разделение N_2O и CO_2 проводилось по пику с $m/e = 22$ (CO_2^{++}), разделение CO и N_2 — по пику $m/e = 14$ (N^+) после учета вкладов в него от азотсодержащих продуктов (NO , N_2O , NO_2 и HCN). Количественное содержание веществ в пробе определяли с использованием калибровочных коэффициентов. Точность калибровочных коэффициентов для большинства газов составляла ± 5 %, для H_2O , HCN и NO_2 — ± 10 %.

Обнаружение и количественное определение концентрации паров октогена

С целью обнаружения и идентификации паров октогена были выполнены специальные эксперименты по разложению/испарению октогена в проточном реакторе в потоке аргона при атмосферном давлении. Конструкция реактора описана в работе [25]. Продукты отбирали с помощью предварительно нагретого кварцевого зонда с диаметром отверстия 100 мкм. Дополнительный нагрев зонда осуществлялся с помощью конической спирали из нихромовой проволоки, намотанной вблизи вершины пробоотборника по внешней части конуса. Основная цель дополнительного нагрева — предотвращение конденсации паров октогена в отверстии зонда и на его внутренних стенках. В экспериментах без нагрева зонда отверстие зонда быстро забивалось, что приводило к исчезновению сигнала. Температура кончика зонда (≈ 573 К) незначительно превышала темпера-

туру плавления октогена (553 К). Скорость потока аргона составляла $0.8 \div 1.5 \text{ см}^3/\text{с}$ (н. у.). Раствор октогена в ацетоне наносился на центральную часть металлической пластины толщиной 0.1 мм, используемой в качестве нагревателя. При испарении ацетона при комнатной температуре на поверхности нагревателя образовывались кристаллы октогена размером ≤ 40 мкм. Общая масса навески октогена не превышала 1 мг. Нагреватель располагался на расстоянии $\approx 1 \div 2$ мм от пробоотборного отверстия. Пластина нагревалась электрическим током, ее температура измерялась хромель-копелевой термопарой диаметром 50 мкм.

Масс-спектр паров октогена при энергии ионизации 70 эВ получен в ряде работ [26–29]. Данные представлены в табл. 2. Наиболее полный масс-спектр паров (интенсивности 25 масс в диапазоне $m/e = 15 \div 222$) получен в работе [27] в условиях эффузионного молекулярного пучка с использованием квадрупольного масс-спектрометра. В работе [28] масс-спектр паров октогена измерен в диапазоне масс начиная с $m/e = 46$. Данные работы [29] получены в условиях молекулярного натекания и существенно отличаются от результатов [27] даже по интенсивности основного пика и в дальнейшем не обсуждаются в нашей работе. Указанные отличия в соотношениях между интенсивностями пиков в масс-спектре вещества зависят от способа ввода анализируемой пробы в ионный источник масс-спектрометра. Так как от этого соотношения зависит точность количественного определения содержания других веществ в пробе, то в данной работе был получен масс-спектр паров октогена, который в пределах погрешности измерений совпадает с масс-спектром, ранее полученным нами в работе [26]. Для всех масс-спектров паров октогена характерно отсутствие массового пика 44. Эта особенность масс-спектра была использована для установления соотношения между парами октогена и продуктами его разложения в условиях наших экспериментов. Так как при нагреве октогена на пластине в проточном реакторе образуются не только пары октогена, но и продукты его разложения, то условия эксперимента (скорость обдува и темп нагрева навески) подбирались таким образом, чтобы интенсивность массового пика 44 в продуктах была минимальной, тем самым достигалось условие преобладания паров октогена над количеством продуктов его разложения. В табл. 2 представ-

Таблица 2
Масс-спектр паров октогена

Источник	m/e				
	29	30	42	46	75
[26], настоящая работа	15	71	100	62	37
[27]	14.7	25.5	100	65.4	51.4
[28]	—	—	—	100	26
[29]	—	65	25	100	10

лен масс-спектр, полученный в данной работе, в котором массовый пик 44 вообще не наблюдался, а интенсивность массового пика 42 была максимальной. Это согласуется с данными работы [27]. Отличия в интенсивностях массовых пиков 30 и 75, вероятнее всего, обусловлены различием условий проведения экспериментов, включая систему доставки пробы в ионный источник масс-спектрометра.

Калибровочный коэффициент для паров октогена определялся по формуле $K_{\text{НМХ}/\text{Аг}} = \Delta I(75)_{\text{НМХ}}/\Delta I(40)_{\text{Аг}}$, где $I(75)$ — интенсивность массового пика 75, характерного для масс-спектра октогена. Измеренный коэффициент равнялся 0.037. Точность калибровочного коэффициента для паров октогена — ± 15 %. Точность определения концентраций таких компонентов, как N_2 , CO и NO , составляла $5 \div 10$ % и была тем больше, чем выше оказывалась интенсивность измеряемого сигнала. В калибровочных экспериментах по стабильным компонентам измерение проводилось длительное время, что увеличивает точность определения калибровочных коэффициентов. Кроме того, калибровочный коэффициент стабильных веществ, которые не конденсируются при понижении температуры в сопле зонда, не зависит от концентрации калибруемого газа в газе-носителе. В противном случае (при образовании кластеров в сверхзвуковой струе за зондом) измеряемые калибровочные коэффициенты могли бы на порядок превышать их истинные значения. Помимо этого, появляется зависимость калибровочного коэффициента от концентрации вещества в пробе, что, в свою очередь, приводит к неверным количественным измерениям концентрации веществ. В основном решение этих проблем связано с понижением концентрации вещества в пробе, уменьшением расхода анализируемой пробы через зонд путем уменьшения

диаметра входного отверстия зонда или повышения температуры газа носителя и/или зонда. Все названные проблемы крайне актуальны при проведении калибровочных экспериментов по парам октогена. При высоких скоростях нагрева образца октогена процесс его испарения зависит от равномерности нанесения навески. При малой толщине навески, нанесенной на ленту-нагреватель, доля паров октогена велика по сравнению с долей продуктов его разложения. При приготовлении навески путем кристаллизации октогена из раствора на поверхности нагревателя контролировалось общее количество вещества, а равномерность нанесения не воспроизводилась от эксперимента к эксперименту. Неравномерность нанесения при испарении приводила к неконтролируемой концентрации паров октогена в потоке газа-носителя. Чтобы избежать образования кластеров октогена, калибровочный коэффициент по парам октогена определялся при малых интенсивностях пика $m/e = 75$, что обусловило низкую точность его измерений.

Определение калибровочного коэффициента для паров нитраминів является крайне трудной, но очень важной задачей для корректного определения состава газовой смеси вблизи поверхности горения октогена. Поэтому в будущем мы планируем провести дополнительные калибровочные эксперименты, чтобы уточнить эти значения.

При выборе оптимальных условий эксперимента по получению паров октогена с помощью видеосъемки изучалось поведение навесок октогена при их нагреве на пластине в проточном реакторе. При этом варьировались темп нагрева, максимальная температура и скорость обдува. При малых скоростях обдува пластины холодным газом и при достижении температуры ≈ 573 К наблюдалось плавление навески, помещенной в центре пластины, и образование в газовой фазе большого количества длинных кристаллов толщиной $20 \div 30$ мкм. Последние образовались путем конденсации паров октогена из газовой фазы. Видеосъемка процесса проводилась через микроскоп. В случае, если газ-носитель нагревался, образования кристаллов не наблюдалось, т. е. весь октоген переходил в газовую фазу в виде паров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили концентраций компонентов в пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм в зависимости от времени. Значения концентраций приведены без поправок на температурные и гидродинамические возмущения, вносимые зондом. Всего измерены концентрации 11 веществ — H_2 , H_2O , HCN, N_2 , CO, CH_2O , NO, N_2O , CO_2 , NO_2 , пары октогена. По оси абсцисс отложен обратный отсчет времени, соответствующий «приближению зонда к поверхности горения». Нуль на оси абсцисс соответствует моменту касания зондом поверхности горения. Видно, что на профилях концентраций присутствуют периодические пульсации. Длительность пульсаций $0.3 \div 0.5$ с, частота появления ≈ 0.7 Гц. Первая пульсация проявляется как рост концентрации N_2O и паров октогена в

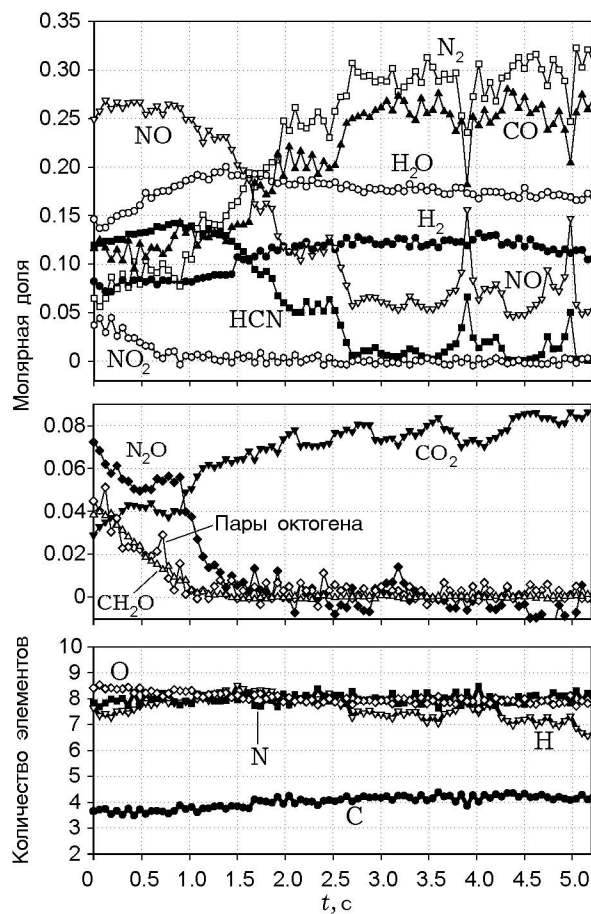


Рис. 1. Профили концентраций компонентов в пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм в зависимости от времени. Исходные данные

период времени $0.7 \div 0.9$ с. Еще три пульсации ($t = 2 \div 5$ с) связаны с одновременным увеличением концентраций HCN и NO и уменьшением концентраций CO и N₂. Анализ видеозаписи показал, что после момента времени 2.7 с зонд находится в светящейся области пламени. Однако в момент появления пульсаций, наблюдаемых при $t > 2.7$ с, светимость пламени под зондом уменьшается. Концентрации HCN, NO, CO и N₂ в эти моменты времени также соответствуют концентрациям в темной зоне пламени. Согласно видеозаписи в эти же моменты происходит увеличение скорости горения с ≈ 0.45 мм/с (значение определено в период времени $2.7 \div 3.7$ с) до ≈ 0.8 мм/с, которое приводит к увеличению ширины зоны пламени (соответствует уменьшению светимости под зондом) и, как следствие, к появлению пульсаций на профилях концентраций. Наблюдаемые пульсации продуктов горения находятся в противофазе: концентрации HCN и NO синхронно увеличиваются, а CO и N₂ — уменьшаются. Необходимо отметить, что значительные изменения (в момент пульсаций) концентраций веществ (до 30 % от максимального значения) не отразились на общем содержании элементов по зоне пламени.

Осредненные профили молярных долей веществ в пламени октогена в зависимости от расстояния до поверхности горения представлены на рис. 2. Осреднение проводилось умножением текущего времени на среднюю скорость движения поверхности горения относительно зонда, равную ≈ 0.6 мм/с. Обсуждение осредненной структуры пламени будет проведено ниже.

Пламя октогена при $p = 1$ атм имеет двухзонную структуру. В первой зоне на расстоянии до ≈ 0.7 мм от поверхности горения происходит расходование паров октогена, NO₂, CH₂O и частичное расходование N₂O с образованием H₂, H₂O, CO, N₂, CO₂, HCN и NO. Зона полного расходования N₂O (≈ 1 мм от поверхности горения) больше зоны расходования паров октогена (так же, как и в пламени гексогена [30]). Во второй зоне пламени на расстоянии $0.8 \div 1.5$ мм от поверхности горения происходит интенсивное расходование HCN и NO с образованием конечных продуктов горения N₂, CO, H₂.

Ширина первой (≈ 0.7 мм) и второй (≈ 0.8 мм) зон пламени октогена при давлении 1 атм близка к полученным в [1, 2] значениям

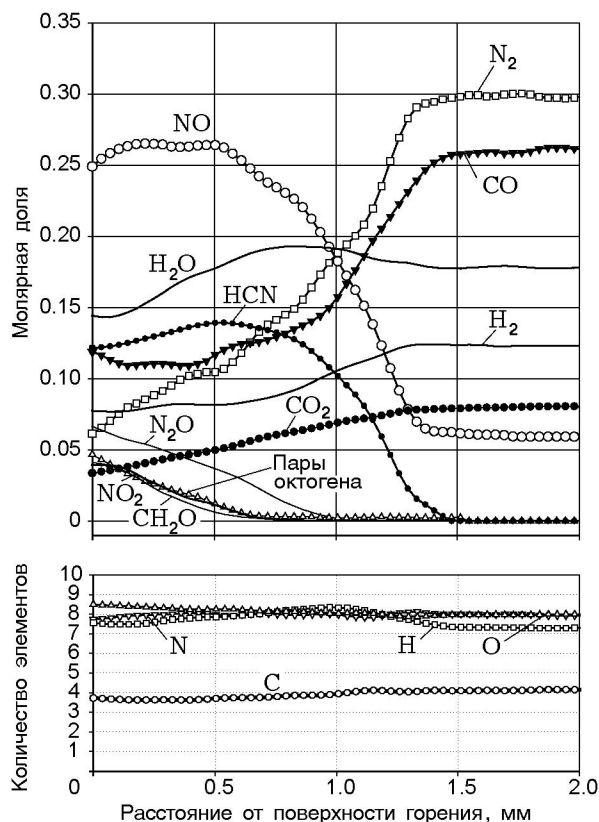


Рис. 2. Структура пламени октогена в воздухе при давлении 1 атм. Осредненные и сглаженные профили

ям ширины профилей интенсивностей соответствующих пиков (≈ 0.6 и ≈ 0.6 мм). Измеренная в работе [11] ширина зоны пламени при давлении, меньшем атмосферного ($p \approx 0.9$ атм), равна ≈ 2 мм, что также находится в соответствии с нашими измерениями (≈ 1.5 мм).

Состав продуктов вблизи поверхности при самоподдерживающемся горении при давлении 1 атм приведен в табл. 3 в сравнении с данными работы [10], где изучалось горение октогена под действием лазерного излучения, и с данными работ [13, 21] по термическому разложению и линейному пиролизу. В работах [9, 10, 13, 21], результаты которых представлены в табл. 3, отсутствует информация о парах октогена в продуктах разложения. В нашем случае массовая доля паров октогена вблизи поверхности горения составляет 35 %. Анализ содержания элементов в продуктах горения или разложения в сравнении с исходным количеством (C(4), H(8), N(8), O(8)) показал, что в нашем случае (табл. 4, первая строка) максимальное отклонение от исходного зарегистрировано по C —

Таблица 3

Состав продуктов вблизи поверхности горения октогена при $p = 1$ атм в сравнении с данными [9], а также данными по горению октогена под действием лазерного излучения [10], термическому разложению [21] и линейному пиролизу [13]

Источник	r_b , мм/с	H ₂	HCN	NO	N ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	N ₂ O	NO ₂	CH ₂ O	HMX _v
Настоящая работа	0.65	0.077	0.122	0.249	0.061	0.119	0.144	0.034	0.066	0.041	0.04	0.047
[10]	0.9	0.01	0.19	0.14	0.09	0.06	0.14	0	0.1	0.11	0.16	—
[13]	1	0.016	0.204	0.191	0.035	0.019	0.069	0.01	0.142	0.158	0.154	—
[21]	—	—	0.15	0.16	—	0.075	0.025	0.025	0.18	0.18	0.18	—
[9]	—	—	—	≈0.22	—	—	—	—	—	0.065	0.065	—

Таблица 4

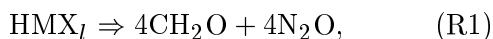
Содержание элементов С, Н, N, O в продуктах вблизи поверхности горения и в продуктах термического разложения октогена

Источник	С (4)	Н (8)	N (8)	O (8)
Настоящая работа	3.72 (7 %)	7.56 (5.5 %)	7.73 (3.4 %)	8.48 (6 %)
[10]	4 (0 %)	7.9 (1.3 %)	6.8 (15 %)	6.9 (13.8 %)
[13]	3.5 (12.5 %)	6.2 (22.5 %)	6.8 (15 %)	6.9 (13.8 %)
[21]	3.7 (7.5 %)	4.9 (38.8 %)	5.8 (27.5 %)	7.4 (7.5 %)

Примечание. В скобках указаны отклонения от начального содержания элементов.

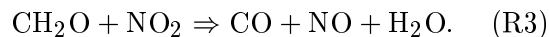
около 7 %. В работах [10, 13, 21] максимальные отклонения по другим элементам составляли 15 % и более. Таким образом, состав продуктов вблизи поверхности горения октогена при давлении 1 атм определен наиболее полно и корректно в сравнении с имеющимися в литературе данными.

Согласно [15, 31, 32] разложение октогена (HMX_l) в конденсированной фазе происходит по двум путям в зависимости от скорости нагрева:

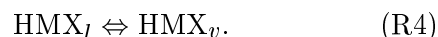


При низких скоростях нагрева доминирует экзотермическая реакция (R1) с образованием CH₂O и N₂O. Другой путь разложения октогена (R2) протекает преимущественно при высоких скоростях нагрева и является эндотермической реакцией с образованием NO₂, HCN, H₂O и NO.

Наиболее важной из вторичных реакций в конденсированной фазе является реакция между CH₂O и NO₂, которая приводит к образованию CO, NO и H₂O:



Эта реакция может протекать в пузырьках. Первичные реакции (R1) и (R2) также могут протекать в газовой фазе с участием паров октогена. При выходе пузырька на поверхность горения пары октогена вместе с продуктами выбрасываются в газовую фазу. Таким образом, наряду с испарением октогена в газовую фазу с поверхности горения также происходит его испарение в пузырьках, находящихся в конденсированной фазе:



Концентрация продуктов распада октогена при горении под действием лазера в несколько раз больше, чем при самоподдерживающемся горении: для N₂O — в 1.5 раза, CH₂O — 4, NO₂ — 2.7, HCN — 1.5 раза, а концентрации NO, CO и H₂O меньше. Молярные концентрации NO (≈0.22), а также NO₂ и CH₂O (по 0.065), близкие к нашим измерениям (≈0.25 и ≈0.04) при самоподдерживающемся горении, были получены в [9] оптическим методом (см. табл. 3). Можно предположить, что такое соотношение между концентрациями продуктов га-

Таблица 5
Состав конечных продуктов горения октогена при $p = 1$ атм

№ п/п	T , К	N_2	CO	H_2O	CO_2	H_2	NO	H	OH
1	2918	0.316	0.244	0.197	0.074	0.089	0.004	0.037	0.025
2	2925	0.316	0.244	0.196	0.073	0.089	0.005	0.038	0.026
3	2959	0.308	0.251	0.206	0.071	0.08	0.005	0.039	0.025
4	2710**	0.279	0.244	0.167	0.075	0.115	0.056	0.038*	0.026*
5	—	0.298	0.26	0.178	0.08	0.123	0.06	—	—
6	—	0.332	0.238	0.228	0.098	0.092	0.008	—	—

Примечания. 1 — термодинамический расчет по программе АСТРА при $\Delta H_f^0(\text{НМХ}) = 60.5$ кал/г [33]. 2 — то же при $\Delta H_f^0(\text{НМХ}) = 71$ кал/г [34, 35]. 3 — термодинамический расчет с использованием программы EQUIL при начальных условиях 4. 4 — экспериментально измеренный состав конечных продуктов горения, дополненный равновесными концентрациями радикалов H и OH (*при $T = 2925$ К, **оценка температуры). 5 — экспериментально измеренный состав конечных продуктов горения. 6 — сжигание в замкнутом объеме [23].

зификации согласно рассмотренным выше реакциям (R1)–(R3) связано с более полным разложением октогена при горении под действием лазерного излучения. Однако этот эффект также может быть связан с разложением октогена на стенках зонда [10] при отборе пробы в режиме молекулярного натекания.

Данные по составу продуктов разложения октогена при линейном пиролизе в вакууме [13] и скоростном нагреве в воздухе [21] близки к данным работы [10], где горение протекало под действием лазерного излучения, но отличаются от данных, полученных при самоподдерживающемся горении октогена.

Количество паров октогена в продуктах его газификации при горении является одним из ключевых параметров в теории горения нитрамин, до сих пор никем не определенных прямыми методами.

Так, например, в работе [10], чтобы получить лучшее согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными по структуре пламени октогена под действием лазера, в составе продуктов вблизи поверхности постулировалось содержание паров октогена $10 \div 50$ %. В работе [15] сообщается, что согласно рассмотренной модели горения испарение октогена является важным фактором при всех давлениях. Рассчитанная согласно модели [15] температура поверхности горения октогена в диапазоне давлений $1 \div 70$ атм удовлетворительно описывает экспериментальные значения [4]. Было получено, что при давлении 1 атм

и температуре поверхности 633 К [4] в газовую фазу переходит в виде паров около 52 % октогена [15]. Согласно этой модели количество паров октогена увеличивается с ростом давления, что, однако, противоречит результатам работы [5], где предполагается, что при высоких давлениях весь октоген распадается в конденсированной фазе.

Состав конечных продуктов горения октогена при $p = 1$ атм близок термодинамически равновесному, но не полностью достигает его, так как в нем присутствует ≈ 0.06 молярной доли NO (табл. 5, строка 5). В табл. 5 представлены результаты термодинамического расчета состава продуктов горения и значения адиабатической температуры при давлении 1 атм для двух различных значений энтальпии образования октогена.

Состав конечных продуктов горения в эксперименте был определен на расстоянии $2 \div 3$ мм от поверхности горения. На этих расстояниях пламя одномерно, а высота конуса смешения продуктов горения с образующимися на краях продуктами значительно больше общей ширины пламени при диаметре образца 8 мм. Поэтому на расстоянии $2 \div 3$ мм подмешивание продуктов, прореагировавших с окружающим воздухом, не отражается на содержании кислорода и азота в сравнении с исходными количествами.

Термодинамически равновесный состав и температура продуктов горения, рассчитанные для различных значений энтальпии образова-

ния октогена, изменяются слабо. Стоит отметить, что в литературе встречаются различные значения энтальпии образования твердого октогена, однако анализ, проведенный в работе [35], показал, что единственным экспериментально измеренным является значение 71 кал/г, полученное в работе [34], которое используется нами в настоящей работе. Данные работы [23] (см. табл. 5, строка 6) хотя и близки к термодинамически равновесному составу, но характеризуются рядом недостатков: количество воды не измерялось, а рассчитывалось по материальному балансу, а низкое содержание NO [23] в сравнении с нашими данными (см. табл. 5, строка 5) скорее всего связано с непрямим анализом пробы.

Экспериментально измеренная концентрация радикала OH [9] при горении октогена (0.036 молярной доли) превышает термодинамически равновесное значение (0.026) и не использовалась для коррекции нашего экспериментального состава. Возможно, это превышение связано с погрешностью измерения использованным в [9] спектроскопическим методом.

Наличие NO в составе конечных продуктов свидетельствует о неполноте горения, в результате которой можно ожидать более низкое значение температуры в сравнении с термодинамически равновесным значением. Используя значение энтальпии образования октогена из работы [34] и состав конечных продуктов горения, дополненный равновесными концентрациями радикалов H и OH (см. табл. 5, строка 4), мы получили оценку температуры газовой смеси, которая оказалась равной 2710 K (там же, 4 строка). Для оценки рассматривались только основные радикалы с молярной долей больше 0.01. Отклонение содержания элементов в конечных продуктах горения от начального (см. табл. 5, строка 4) не превышает 3 %. Для расчета адиабатической температуры и термодинамически равновесного состава использовалась программа EQUIL из пакета CHEMKIN [36], где в качестве начальных условий взяты оцененная температура и экспериментальный состав, приведенный в строке 4 табл. 5. Результат расчета представлен в 3-й строке этой же таблицы. Видно, что содержание NO уменьшилось на порядок, а температура и состав продуктов горения близки к расчетному термодинамически равновесному состоянию (см. табл. 4, строка 2). Таким образом, анализ экспериментально измеренного состава

продуктов горения октогена при $p = 1$ атм показал, что конечная температура в пламени октогена не достигает адиабатического значения (2925 K) и равна 2710 K, а концентрация NO при этом в несколько раз превышает ее адиабатическое значение. Оценка температуры конечных продуктов горения октогена (2710 K) на ≈ 320 K превышает экспериментальные значения, полученные с использованием вольфрам-рениевых термопар [6], на 190 K меньше температуры, измеренной оптическим способом по спектрам излучения CN, и удовлетворительно согласуется с температурой пламени октогена при горении под действием лазерного излучения (2772 K), измеренной с хорошей точностью по спектрам поглощения OH [11].

Известно, что вольфрам-рениевые термопары не рекомендуется использовать в окислительных средах [37]. Необходимо отметить, что вблизи поверхности горения (при $T \approx 1273 \div 1773$ K) содержится значительное количество NO (максимальная молярная доля ≈ 0.25), которое также остается и в конечных продуктах при температуре ≈ 2710 K. Можно предположить, что низкие значения конечной температуры в пламени октогена, по сравнению с измеренными оптическим методом, связаны с некорректным применением термопар этого типа.

Расчет состава продуктов газификации октогена и величины тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы октогена

Стехиометрические коэффициенты (ν_i) брутто-реакции газификации октогена ($\text{HMX} \rightarrow \sum \nu_i B_i$) можно рассчитать, зная массовые потоки продуктов на поверхности горения. Более подробное описание этой процедуры приведено в работе [30]. Стехиометрический коэффициент i -го продукта определяется как отношение массового потока i -го продукта на поверхности горения к потоку октогена. Полный массовый поток i -го продукта в безразмерном виде (G_i) с учетом процессов диффузии и термодиффузии можно записать следующим образом:

$$G_i = \frac{M_i}{M} \left(x_i - \frac{D_{im}}{v} \frac{dx_i}{dz} \right) - \frac{1}{\rho v} \frac{D_i^T}{T} \frac{dT}{dz}.$$

Здесь M_i , x_i — молекулярная масса и молярная доля i -го продукта, M — средняя молекулярная масса продуктов, D_{im} — коэффициент

Таблица 6

Состав продуктов газификации (в молярных долях) вблизи поверхности горения октогена при $p = 1$ атм

№ п/п	H ₂	H ₂ O	HCN	N ₂	CO	CH ₂ O	NO	CO ₂	N ₂ O	HMX _v	NO ₂	C:H:O:N
1	0.077	0.144	0.122	0.061	0.119	0.040	0.249	0.034	0.066	0.047	0.041	3.72:7.56:8.48:7.73
2	0.097	0.145	0.119	0.055	0.121	0.039	0.238	0.032	0.067	0.046	0.041	3.74:7.95:8.51:7.65
3	0.099	0.145	0.119	0.055	0.121	0.039	0.238	0.032	0.067	0.045	0.041	3.74:7.98:8.50:7.65
4	0.114	0.143	0.117	0.055	0.119	0.038	0.235	0.031	0.065	0.043	0.039	3.74:8.24:8.50:7.64

Примечания. 1 — экспериментальный состав продуктов. 2 — состав продуктов газификации, рассчитанный при $T_s = 687$ К, $dT/dz = 3.55 \cdot 10^6$ К/м [8]. 3 — то же при $T_s = 633$ К, $dT/dz = 4 \cdot 10^6$ К/м [4]. 4 — то же при $T_s = 593$ К, $dT/dz = 7 \cdot 10^6$ К/м [5].

диффузии i -го продукта по смеси продуктов, D_i^T — коэффициент термодиффузии i -го продукта, v — скорость потока продуктов горения, $\frac{dx}{dz}$ — градиент концентрации i -го продукта, ρ — плотность продуктов.

Из формулы видно, что для расчета массовых потоков продуктов на поверхности горения необходимо знать температуру поверхности горения T_s , а также градиент температуры в газовой фазе $\frac{dT}{dz}$ вблизи поверхности горения. Как показано во введении, значения этих величин, измеренные в различных работах [4–6, 8] при $p = 1$ атм, отличаются достаточно сильно. Поэтому расчеты брутто-реакции газификации октогена при $p = 1$ атм проводились при трех значениях T_s и соответствующих им значениях температурного градиента: $T_s = 687$ К, $\frac{dT}{dz} = 3.55 \cdot 10^6$ К/м [8], $T_s = 633$ К, $\frac{dT}{dz} = 4 \cdot 10^6$ К/м [4] и $T_s = 593$ К, $\frac{dT}{dz} = 7 \cdot 10^6$ К/м [5]. В расчетах использовались градиенты концентраций продуктов, определенные по сглаженным профилям концентраций (см. рис. 2).

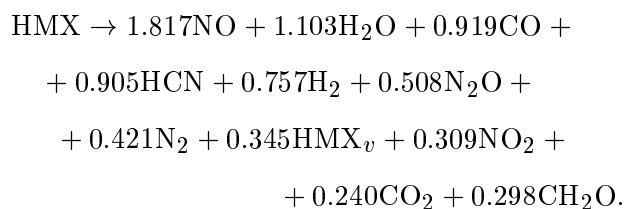
В табл. 6 приведен экспериментально измеренный состав продуктов вблизи поверхности горения октогена при $p = 1$ атм, а также три состава продуктов газификации, полученные из экспериментально измеренного состава продуктов. Так как вблизи поверхности горения концентрации продуктов изменяются слабо (см. рис. 2), то изменения состава продуктов, связанные с учетом диффузии, не очень значительны. Учет термодиффузии оказывает существенное влияние только на концентрацию водорода. Кроме водорода, заметное изменение

абсолютной величины концентрации наблюдается для NO, что обусловлено его высокой концентрацией. Относительное изменение концентрации NO при этом составляет $\approx 5\%$.

Видно, что составы 2 и 3, рассчитанные для очень близких градиентов температуры, но разных температур поверхности, практически идентичны. Дополнительные расчеты для еще более сильно отличающихся температур поверхности горения (593 и 687 К), но с одинаковым градиентом температуры показали, что рассчитанные составы также совпадают. То есть в данном случае разброс значений температуры поверхности горения не оказывает существенного влияния на результат расчета состава продуктов газификации. Разброс значений температурного градиента значительно больше (максимальное и минимальное значения отличаются практически в два раза), поэтому абсолютное значение температурного градиента оказывает более существенное влияние на состав продуктов газификации.

В табл. 6 также представлены соотношения между элементами для всех составов. В целом после учета диффузии и термодиффузии элементный баланс немного улучшается. Максимальное отклонение содержания элемента от исходного, наблюдающееся для элемента С, составляет всего 6.5 %.

Составу 3 из табл. 6 соответствует следующая реакция газификации октогена при давлении 1 атм:



Зная стехиометрические коэффициенты брутто-реакции газификации (ν_i), можно рассчитать тепло, выделяющееся на поверхности горения:

$$Q = -\Delta H_{T=T_s} = H(\text{HMX}_l)_{T=T_s} - \sum \nu_i H(B_i)_{T=T_s},$$

$$H(\text{HMX}_l)_{T=T_s} = \Delta_f H^0(\text{HMX}_\beta) + \int_{T_0}^{T_{\beta \rightarrow \delta}} c_{p, \text{HMX}_\beta}(T) dT + q_{\beta \rightarrow \delta} + \int_{T_{\beta \rightarrow \delta}}^{T_{\delta \rightarrow l}} c_{p, \text{HMX}_\delta}(T) dT + q_{\delta \rightarrow l} + \int_{T_{\delta \rightarrow l}}^{T_s} c_{p, \text{HMX}_l}(T) dT.$$

где $T_{\beta \rightarrow \delta}$, $q_{\beta \rightarrow \delta}$ — температура и теплота фазового перехода β -модификации в δ -модификацию, $T_{\delta \rightarrow l}$, $q_{\delta \rightarrow l}$ — температура и теплота плавления δ -модификации октогена, c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Октоген может существовать в четырех кристаллических модификациях. Наиболее стабильной при нормальных условиях является β -модификация октогена (β -HMX). При нагреве в волне горения β -модификация октогена переходит в δ -модификацию. Согласно работе [38] этот фазовый переход происходит при $T_{\beta \rightarrow \delta} = 460$ К. При дальнейшем нагреве наблюдается плавление δ -модификации октогена ($T_{\delta \rightarrow l} = 551$ К [38]).

В расчетах использовались следующие значения энтальпии образования октогена и теплоты фазовых переходов: $\Delta_f H^0(\text{HMX}) = 87.9$ кДж/моль [34], $q_{\beta \rightarrow \delta} = 9.8$ кДж/моль [34], $q_{\delta \rightarrow l} = 69.9$ кДж/моль [39].

На рис. 3 представлена зависимость удельной теплоемкости октогена от температуры по данным разных авторов [5, 34, 35, 40, 41]. В работах [4, 6] не учитывается зависимость теплоемкости конденсированной фазы от температуры, а берется ее постоянное значение: 0.3 кал/(г·К) в работе [4] и 0.36 кал/(г·К)

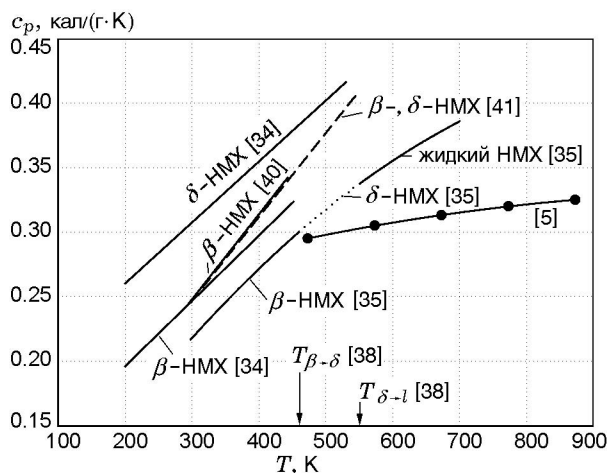


Рис. 3. Зависимость теплоемкости октогена от температуры по данным разных авторов

в работе [6]. В работе [5] введена зависимость теплоемкости конденсированной фазы от температуры, но сама зависимость сильно отличается от данных других авторов (см. рис. 3). Из представленных на рисунке результатов экспериментально измеренными являются данные работ [34, 40, 41]. Из рисунка видно, что данные [40] и [41] для β -HMX совпадают с очень хорошей точностью. Зависимость, полученная в работе [34] для β -HMX, также близка к данным [40, 41]. В работе [41] для β - и δ -HMX приведена единая зависимость теплоемкости от температуры. В случае δ -HMX отличие данных работы [34] от данных [41] более существенное, чем для β -HMX, однако с ростом температуры это различие уменьшается и при $T > T_{\beta \rightarrow \delta} = 460$ К составляет менее 10 %. В работе [35] были рассчитаны зависимости теплоемкости от температуры для твердого (β -, δ -модификаций) и жидкого октогена. Однако полученные значения для β - и δ -HMX оказались ниже экспериментальных данных, при этом авторы работы [35] отмечают, что экспериментальные данные, по-видимому, являются более надежными.

Чтобы оценить влияние, которое может оказать выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры, на результат расчета тепловыделения в конденсированной фазе, в наших расчетах использовались данные работ [41] и [35]. В работе [41] отсутствует зависимость теплоемкости от температуры для жидкого октогена, поэтому для него была взята та же зависимость, что и для твердого октогена.

Таблица 7

Тепло, выделяющееся в реакционном слое конденсированной фазы при горении октогена, рассчитанное с использованием различных данных по $c_p(T)$

Источник данных по $c_p(T)$	Q, кал/г		
	состав 2 ($T_s = 687$ К [8])	состав 3 ($T_s = 633$ К [4])	состав 4 ($T_s = 593$ К [5])
[41]	212.4	205.0	203.0
[35]	112.9	119.8	126.6

Примечание. Составы продуктов газификации см. в табл. 5.

Для каждого состава продуктов газификации октогена из табл. 6 было рассчитано тепло Q , выделяющееся на поверхности горения. Результаты расчетов представлены в табл. 7. Видно, что выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры оказывает сильное влияние на результат расчета: разница между значениями Q может достигать 100 кал/г (состав 2). Вариация температуры поверхности горения значительно слабее влияет на величину Q .

Тепло, выделяющееся на поверхности горения, может быть также рассчитано на основе уравнения теплового баланса на поверхности горения:

$$Q = \int_{T_0}^{T_{\beta \rightarrow \delta}} c_{p, \text{НМХ}_\beta}(T) dT + q_{\beta \rightarrow \delta} + \int_{T_{\beta \rightarrow \delta}}^{T_{\delta \rightarrow l}} c_{p, \text{НМХ}_\delta}(T) dT + q_{\delta \rightarrow l} +$$

$$+ \int_{T_{\delta \rightarrow l}}^{T_s} c_{p, \text{НМХ}_l}(T) dT - q - q_r,$$

$$q = \lambda_g(T) \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} / m,$$

где q, q_r — теплоподвод из газовой фазы к поверхности горения соответственно за счет теплопроводности и излучения, λ_g — коэффициент теплопроводности газовой фазы, m — массовая скорость горения.

Расчеты проводились при трех значениях T_s и соответствующих им значениях температурного градиента и массовой скорости горения [4, 5, 8]. Состав газообразных продуктов вблизи поверхности горения соответствует приведенному в строке 1 табл. 6. Для каждого значения температуры поверхности был рассчитан коэффициент теплопроводности $\lambda_g(T)$. Теплоподвод из газовой фазы к поверхности горения за счет излучения (q_r) не учитывался, так как по данным работы [6] он составляет всего 7 кал/г ($\approx 4 \div 7\%$ от теплоподвода за счет теплопроводности из газовой фазы). Результаты расчетов представлены в табл. 8. Видно, что выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры также оказывает сильное влияние на конечный результат расчета. Максимальное различие в значениях Q , связанное с разбросом значений параметров, используемых в расчете, составляет 56 кал/г.

Различие результатов расчетов тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы, выполненных с помощью брутто-реакции газификации и с использованием уравнения теплового баланса на поверхности горения, можно выразить следующей формулой:

Таблица 8

Тепло, выделяющееся в реакционном слое конденсированной фазы при горении октогена, рассчитанное с помощью уравнения теплового баланса

$T_s, \text{ К}$	$\frac{dT}{dz}, 10^6 \text{ К/м}$	$m, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$\lambda_g, 10^{-4} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$	Q, кал/г	
				$c_p(T)$ из [41]	$c_p(T)$ из [35]
687	3.55	0.045 [8]	1.54	89	-10
633	4	0.0595 [4]	1.42	89	4
593	7	0.07 [5]	1.33	33	-43

Таблица 9

Различие величин тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы (ΔQ), рассчитанных с помощью брутто-реакции газификации и уравнения теплового баланса на поверхности горения

T_s , К	$\frac{dT}{dz}$, 10^6 К/м	q , кал/г	ΔQ , кал/г
687	3.55 [8]	121	123
633	4 [4]	95	116
593	7 [5]	133	170

$$\Delta Q = \Delta_f H^0(\text{НМХ}_s) + q + q_r - \sum \nu_i H(B_i)_{T=T_s}.$$

Видно, что величина ΔQ , в отличие от абсолютных значений Q , никак не связана с выбором зависимости теплоемкости октогена от температуры, однако имеет достаточно большое значение (табл. 9). Это несоответствие, по-видимому, связано с погрешностью определения как состава продуктов газификации, так и величины теплоподвода из газовой фазы к поверхности горения за счет теплопроводности (q). Из табл. 9 видно, что различие значений q достигает ≈ 40 кал/г. Последний член в выражении для ΔQ представляет собой сумму близких по величине положительных и отрицательных чисел, поэтому даже небольшие вариации стехиометрических коэффициентов могут привести к существенному изменению ΔQ . В работе [30] на примере гексогена было показано, что, модифицируя измеренный состав продуктов горения в пределах погрешности его определения, можно добиться соответствия значений Q , определенных разными способами. Для гексогена $\Delta Q \approx 90$ кал/г. Но поскольку в случае горения октогена не удалось определить концентрации всех продуктов, обнаруженных вблизи поверхности горения, и даже не все продукты были идентифицированы, то до установления концентраций этих продуктов не имеет смысла модифицировать состав продуктов горения, для того чтобы получить соответствие величин Q , определяемых различным образом. Среди не определенных количественно продуктов можно выделить *s*-триазин ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) и дициан (C_2N_2), которые имеют высокие положительные значения энтальпии образования: 225.9 и 309 кДж/моль [29] соответственно. Учет концентраций этих продуктов, не рассматриваемых в балансе тепла на поверхности горения, может существенно уменьшить наблюдаемое различие значений Q .

Оценка давления паров октогена в пламени при давлении 1 атм

С использованием данных табл. 6 было рассчитано давление паров октогена на поверхности горения — ≈ 34 Торр. Такую же оценку можно получить другим способом. В работе [39] на основе анализа имеющихся литературных данных предложено следующее уравнение для давления паров над жидким октогеном:

$$p = 10^{11.0 \pm 1.9} \exp[(-27600 \pm 1000)/RT],$$

где p дано в Торр, T — в К, а R — в кал/(моль·К). Рассчитанная в [39] по этому уравнению температура кипения октогена при атмосферном давлении составила 744 ± 37 К. Таким образом, известная из литературы максимальная температура поверхности горения октогена при атмосферном давлении ($T_s = 687$ К [8]) ниже температуры кипения жидкого октогена.

Оценка давления паров октогена при минимальной (593 К) и максимальной (687 К) температурах составила соответственно 7 и 164 Торр. С учетом доли октогена, переходящего с поверхности горения в газовую фазу в виде паров (0.345), получен диапазон $2 \div 57$ Торр. Вычисленное выше значение давления паров октогена, образующихся при газификации октогена в волне горения (34 Торр), попадает в этот диапазон. Однако это согласие может быть случайным. Учет погрешности определения параметров в представленном выше уравнении для равновесного давления паров октогена приводит к значительному разбросу значений давления паров, который в несколько раз превышает абсолютное значение давления паров, полученное методом МПМС.

Анализ масс-спектра продуктов газификации октогена

В работе [10] при использовании масс-спектрометра с энергией ионизации электронов 22 эВ вблизи поверхности горения кроме основных пиков зарегистрированы также пики низкой интенсивности (в скобках указаны брутто-формулы предполагаемых веществ): 42, 43 (HNCO), 45 (H_3NCO), 47 (HNO_2), 54 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$), 70 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{NO}$), 81 ($\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3$), 97 ($\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}$). В наших экспериментах (энергия электронов 70 эВ) эти пики также были обнаружены в масс-спектре продуктов газификации октогена

при горении. Поэтому можно предположить, что вещества, указанные выше в скобках, присутствуют вблизи поверхности горения октогена как при горении под действием лазера, так и при самоподдерживающемся горении. Кроме них были обнаружены также пики 40, 41, 52, 56, 67, 75. Пики 40, 41 и 67 не идентифицированы. Предполагаемые вещества в расчетах структуры пламени не учитывались. Пики 56 и 75 идентифицированы как принадлежащие парам октогена и определены количественно. Интенсивность массового пика 52 возрастает при увеличении расстояния от поверхности горения. Массовый пик 52 предположительно идентифицирован как дициан (C_2N_2).

В настоящее время идентификация всех зарегистрированных пиков невозможна из-за сложной химии горения и недостаточности информации об индивидуальных масс-спектрах веществ, образующихся в пламени нитраминнов.

ВЫВОДЫ

Методом молекулярно-пучковой зондовой масс-спектрометрии исследована химическая структура пламени октогена в воздухе при давлении 1 атм. На временной развертке профилей концентраций веществ зарегистрированы периодические пульсации, связанные с изменением скорости горения октогена. Вблизи поверхности горения октогена обнаружены его пары. Всего в пламени идентифицировано 11 компонентов: H_2 , H_2O , HCN , N_2 , CO , CH_2O , NO , N_2O , CO_2 , NO_2 и пары октогена. Осредненная структура пламени октогена, так же как и гексогена, имеет две основные зоны химических реакций. В первой зоне шириной ≈ 0.8 мм, прилегающей к поверхности горения, происходят распад паров октогена и реагирование NO_2 , N_2O и CH_2O с образованием HCN и NO . Во второй зоне шириной $\approx 0.8 \div 1.5$ мм идет реакция окисления HCN оксидом азота с образованием конечных продуктов горения. Показано, что при горении октогена при давлении 1 атм термодинамическое равновесие в конечной зоне пламени (на расстоянии 3 мм от поверхности горения) не достигается. На основе измеренных профилей концентраций компонентов вблизи поверхности горения рассчитана брутто-реакция газификации октогена при давлении 1 атм. С поверхности горения в газовую фазу в виде паров поступают 35 % октогена.

Расчеты показали, что тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы октогена, полученное с использованием брутто-реакции газификации, существенно превосходит тепловыделение, определенное из уравнения теплового баланса на поверхности горения с использованием литературных данных микротермопарных измерений. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего улучшения и проверки моделей горения октогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Куйбида Л. В. Исследование структуры пламени нитраминнов методом зондовой масс-спектрометрии с молекулярным пучком: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1988.
3. Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Chernov A. A. Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling // Combust., Sci. and Technol. 1996. V. 113–114. P. 557–571.
4. 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.
5. 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.
6. Zenin A., Finjakov S. Characteristics of octogen and hexogen combustion: A comparison // Proc. of 37th Intern. Annu. Conf. of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. 2006. P. 118.1–118.18.
7. Kubota N., Sakamoto S. Combustion mechanism of HMX // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1989. V. 14, N 1. P. 6–11.
8. Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Berezin M. V. Study on combustion of new energetic nitramines // Proc. of 32th Intern. Annu. Conf. of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. 2001. P. 59.1–59.13.
9. Parr T. P., Hanson-Parr D. M. Solid propellant flame structure // Symp. Proc. of Materials Research Soc.; V. 418. Pittsburgh, Pennsylvania, 1996. P. 207–219.
10. Tang C.-J., Lee Y. J., Kudva G., Litzinger T. A. A Study of the gas-phase chemical structure during CO_2 laser assisted combustion of HMX // Combust. Flame. 1999. V. 117, N 1–2. P. 170–188.
11. Parr T., Hanson-Parr D. Solid propellant flame chemistry and structure // Non-Intrusive Combustion Diagnostics / K. K. Kuo, T. P. Parr

- (Eds). New York, Wallingford (UK): Begell House, Inc., 1994. P. 571–599.
12. **Parr T., Hanson-Parr D.** Optical spectroscopic measurements of energetic material flame structure // *Overviews of Recent Research on Energetic Materials*. Singapore: World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., 2005. Ch. 4. (Advanced Series in Physical Chem.; V. 16).
 13. **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). AIAA, Reston, VA, 2000. P. 287–332. (Progress in Astronaut. and Aeronaut.; V. 185).
 14. **Mitani T., Williams F. A.** A model for the deflagration of nitramines // *The 21th Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1986. P. 1965–1974.
 15. **Davidson J. E., Beckstead M. W.** A three-phase model of HMX combustion // *The 26th Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1996. P. 1989–1996.
 16. **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.
 17. **Simonenko V. N., Zarko V. E., Kiskin A. B.** Characterization of self-sustaining combustion of cyclic nitramines // *Proc. of 29th Intern. Annu. Conf. of ICT*. Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. 1998. P. 169.1–169.14.
 18. **Boggs T. L.** The thermal behavior of cyclotrimethylenetrinitrate (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) // *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion* / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). New York: Acad. Press, 1984. P. 121–175. (Progress in Astronaut. and Aeronaut.; V. 90).
 19. **HMX Propellant Research Group.** The fundamental study of HMX composite propellant and its practical application // *Techn. Report of National Aerospace Laboratory*. TR-875. 1985.
 20. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Моделирование горения циклических нитраминол (обзор) // *Физика горения и взрыва*. 1998. Т. 34, № 5. С. 3–22.
 21. **Brill T. B., Hiyoshi R. I.** Pyrolysis of energetic materials in inert vs. reactive atmospheres // *Proc. of 32nd Intern. Annu. Conf. of ICT*, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. 2001. P. 14.1–14.12.
 22. **Brill T. B.** Connecting molecular properties to decomposition, combustion and explosion trends // *Overviews of Recent Research on Energetic Materials*. Singapore: World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., 2005. Ch. 1. (Advanced Series in Phys. Chem.; V. 16).
 23. **Bernecker R. R., Smith L. C.** On the products formed in the combustion of explosives. Freeze-out the water-gas reaction // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71, N 8. P. 2381–2390.
 24. **Korobeinichev O. P.** Study of energetic material combustion chemistry by probing mass spectrometry and modeling of flames // *Overviews of Recent Research on Energetic Materials*. Singapore: World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., 2005. Ch. 3. P. 75–103. (Advanced Series in Phys. Chem.; V. 16).
 25. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propulsion and Power*. 1998. V. 14, N 6. P. 991–1000.
 26. **Paletsky A. A., Korobeinichev O. P., Tereshchenko A. G., Volkov E. N., Polyakov P. D.** Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure // *The 30th Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 2004. P. 2105–2112.
 27. **Behrens R., Jr.** Identification of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) pyrolysis products by simultaneous thermogravimetric modulated beam mass spectrometry and time-of-flight velocity-spectra measurements // *Intern. J. Chem. Kinetics*. 1990. V. 22. P. 135–157.
 28. **Степанов В. Р., Федотов А. А., Павлов А. Н., Назин Г. М.** Масс-спектрометрическое исследование элементарных стадий термического разложения циклических нитраминол // *Химическая физика процессов горения и взрыва: IX Симпоз. по горению и взрыву*. 1989. С. 100–103.
 29. **NIST Chemistry WebBook** (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
 30. **Волков Е. Н., Палецкий А. А., Коробейничев О. П.** Структура пламени гексогена при атмосферном давлении // *Физика горения и взрыва*. 2008. Т. 44, № 1. С. 49–62.
 31. **Brill T. B.** Multiphase chemistry considerations at the surface of burning nitramine monopropellants // *J. Propulsion and Power*. 1995. V. 11. P. 740–751.
 32. **Kim E. S., Yang V., Liao Y.-C.** Modeling of HMX/GAP pseudo-propellant combustion // *Combust. Flame*. 2002. V. 131. P. 227–245.
 33. **Kubota N.** Survey of rocket propellants and their combustion characteristics // *Fundamental of Solid Propellant Combustion* / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). New York: AIAA, 1984. Ch. 1. P. 1–52. (Progress in Astronaut. and Aeronaut.; V. 90).
 34. **Krien G., Licht H. H., Zierath J.** Thermochemische untersuchungen an nitraminen // *Thermochemica Acta*. 1973. V. 6, N 5. P. 465–472.
 35. **Lyman J. L., Liao Y.-C., Brand H. V.** Thermochemical functions for gas-phase, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), its

- condensed phases and its larger reaction products // *Combust. Flame*. 2002. V. 130. P. 185–203.
36. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // Sandia National Laboratories, 1989.
37. **Улановский А. А., Шмырев Б. Л., Алтухов Ю.Н.** Универсальные вольфрамовые термопреобразователи в высокотемпературной термометрии // *Приборы*. 2006. № 5. С. 4–13.
38. **Hall P. G.** Thermal decomposition and phase transition in solid nitramines // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67, N 578. Pt 2. P. 556–562.
39. **Максимов Ю. Я.** Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена // *Журн. физ. химии*. 1992. Т. 66, вып. 2. С. 540–542.
40. **Hanson-Parr D. M., Parr T. P.** Thermal properties measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature // *J. Energetic Mater.* 1999. V. 17, N 1. P. 1–48.
41. **Shoemaker R. L., Stark J. A., Taylor R. E.** Thermophysical properties of propellants // *High Temperatures — High Pressures*. 1985. V. 17. P. 429–435.

*Поступила в редакцию 10/IX 2007 г.,
в окончательном варианте — 14/II 2008 г.*
