

## ОСОБЕННОСТИ ПРОФИЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ ПОРОХОВ

А. П. Денисюк, Е Зо Тве

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

Определены профили температуры в волне горения двух низкокалорийных порохов ( $Q_{\text{ж}} = 2189$  и  $2518$  кДж/кг). Показано, что структура и параметры волны их горения существенно отличаются от таковых для ранее изученных порохов средней (порох Н) и повышенной (порох НБ) калорийности. На относительно небольшом расстоянии от поверхности горения температура значительно (на  $180 \div 270$  К) превышает расчетное значение, что связано с наличием в продуктах горения сажи, образовавшейся при распаде термостойких динитротолуола и дибутилфталата. Затем сажа частично эндотермически реагирует с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к падению температуры, которая, однако, для первого образца остается на  $100 \div 140$  К выше термодинамической. Для исследованных порохов энергия активации ведущей реакции такая же, как и для ранее изученных, что говорит о единой кинетике разложения конденсированной фазы независимо от состава порохов. Однако единой зависимости скорости горения от температуры поверхности не наблюдается. Для низкокалорийных порохов значения температуры поверхности близки к таковым для пороха Н, хотя скорость их горения значительно (в  $2 \div 2.2$  раза) ниже. Рассмотрены причины этого факта.

Ключевые слова: низкокалорийный порох, микротермопара, скорость горения.

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

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

множитель  $A = 1800$  г/(см<sup>2</sup>·с) не зависит от  $T_{\text{п}}$ ,  $E$  — эффективная энергия активации ведущей реакции, равная  $\approx 83$  кДж/моль. Поэтому

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

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

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

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

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

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

Таблица 1

Состав образцов пороха

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

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

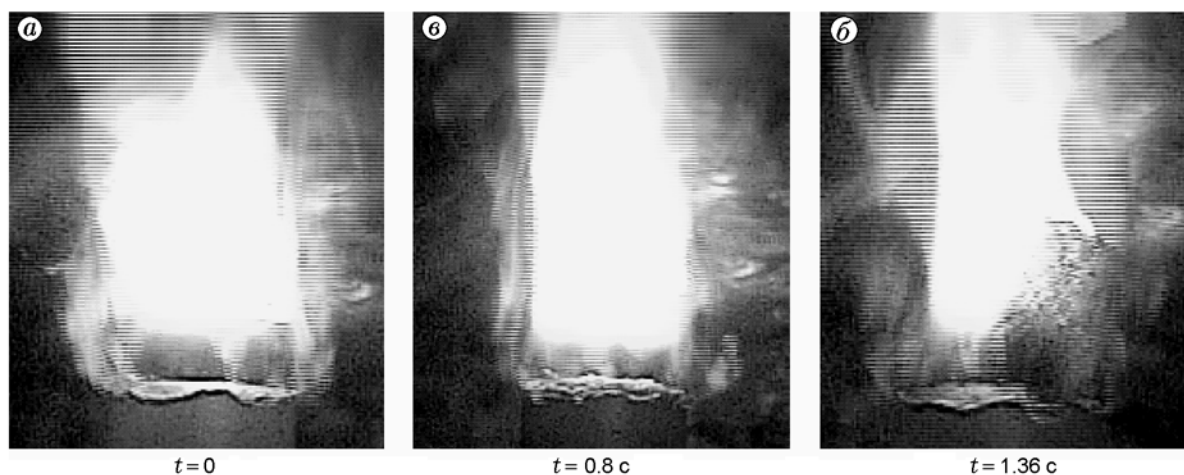


Рис. 1. Кадры видеосъемки горения пороха № 1 (без трубки) при  $p = 2$  МПа:

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

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

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

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

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

изменение градиента температуры.

В качестве температуры поверхности ( $T_{\text{п}}$ ) принимали точку характерного перегиба — изменение выпуклости кривой на вогнутость, что соответствовало выходу спая термопары из к-фазы в газовую. После этого осциллограмму  $T(\tau)$ , зная скорость горения, перестраивали в зависимость температуры от расстояния  $x$  от поверхности горения (рис. 2). На всех кривых  $T(x)$  отмечали характерные температуры и ширину различных зон:  $l_1$  — ширина прогретого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в  $e$  раз;  $\varphi = dT/dx$  — градиент температуры, который использовали для расчета теплового баланса к-фазы при горении пороха, вычисляли на расстоянии  $x = 50 \div 100$  мкм от поверхности горения;  $T_{\text{max}}$  — максимальная температура в газовой зоне;  $l_{\text{max}}$  — расстояние от  $T_{\text{п}}$  до  $T_{\text{max}}$ ;  $T_{\text{г}}$  — установившаяся температура горения ( $\approx 9$  мм от  $T_{\text{п}}$ ).

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

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

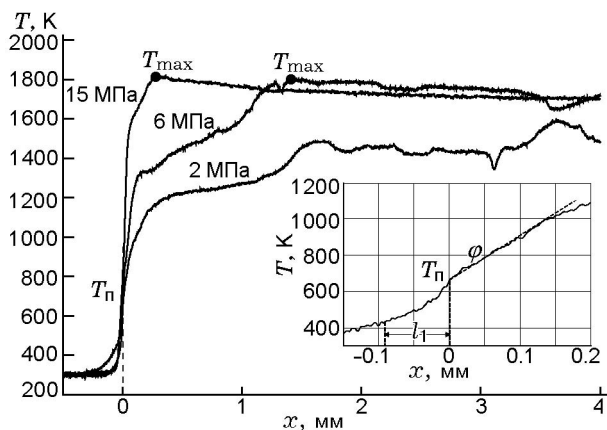


Рис. 2. Профили температуры в волне горения пороха № 1 при различных давлениях

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

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

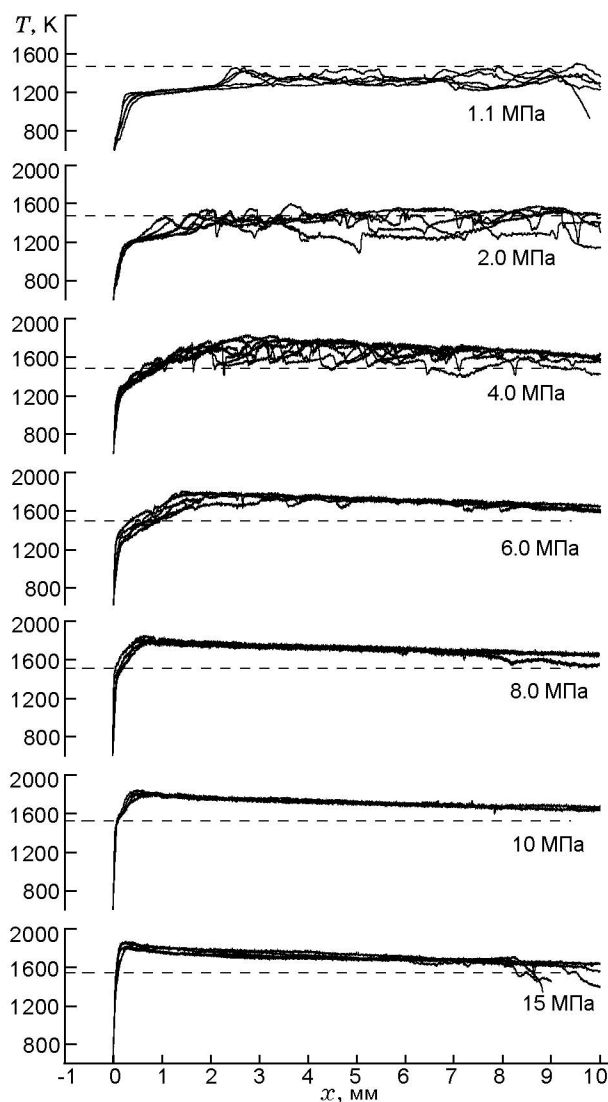


Рис. 3. Профили температуры в волне горения пороха № 1 в диапазоне давления  $1.1 \div 15$  МПа (штриховая линия — расчетная температура горения)

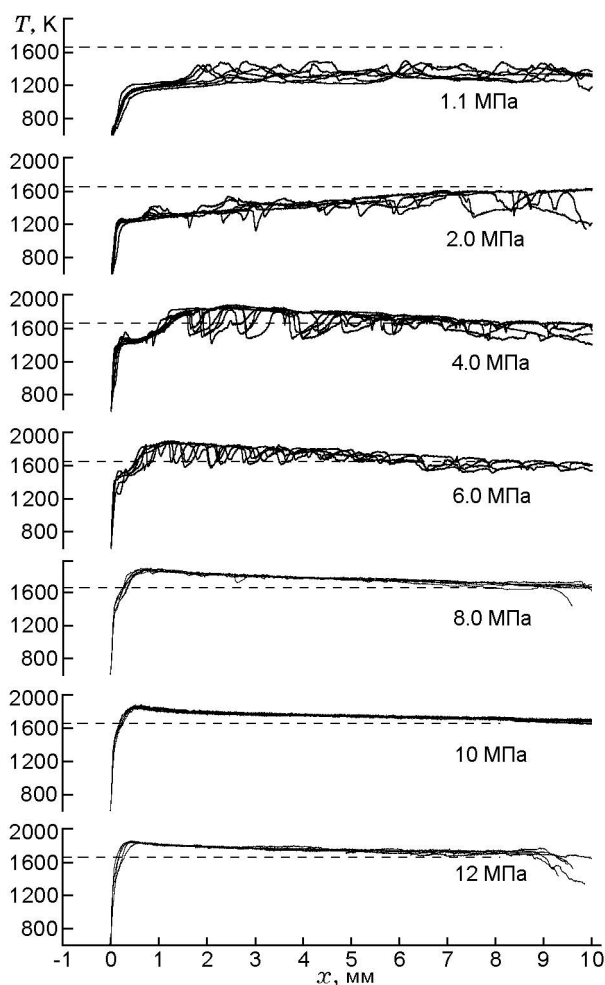


Рис. 4. Профили температуры в волне горения пороха № 2 в диапазоне давления 1.1 ÷ 12 МПа (штриховая линия — расчетная температура горения)

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

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

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

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

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

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



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

Таблица 2

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

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

Таблица 3

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

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

$\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  равно 2.42 и 5.16 моль/кг соответственно; при термодинамическом равновесии (сажа отсутствует) количество  $\text{CO}_2$  составляет 1.49 моль/кг, а  $\text{H}_2\text{O}$  — 2.17 моль/кг.

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

в продуктах горения для пороха № 1 составляет  $\approx 3$  %. Для пороха № 2, характеризующегося более высоким значением  $T_{\text{расч}}$  и, следовательно, большим количеством  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , установившаяся температура горения близка к термодинамическому значению.

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

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

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

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

где  $c_p$  — теплоемкость пороха, 1.46 Дж/(г · К);  $M_{\text{ДНТ}}$  и  $M_{\text{ДБФ}}$  — массовая доля ДНТ и ДБФ в порохе;  $\Delta H_{\text{п}}$  — энтальпия испарения: для ДНТ — 335.6 Дж/г [8], для ДБФ — 289.3 Дж/г [9];  $Q_{\lambda} = (\lambda/\rho U)\varphi$  — тепло, приходящее теплопроводностью из газов, Дж/г;  $Q_{\text{к}}$  — тепло, выделяемое в к-фазе, Дж/г;  $\varepsilon = 100 \cdot Q_{\text{к}}/(Q_{\text{к}} + Q_{\lambda})$  — относительная доля  $Q_{\text{к}}$  в тепловом балансе, %;  $\rho$  — плотность пороха, 1.49 г/см<sup>3</sup>. Так как доля испарившихся пластификаторов и соответственно доля их диспергирования не известны, расчет проводили в двух вариантах: 100 % указанных пластификаторов диспергируются (тогда третье и четвертое слагаемые в уравнении равны нулю); 100 % пластификаторов испаряются. Оказалось, что в этих вариантах расчета различия в величине  $\varepsilon$  незначительны и уменьшаются с  $\approx 4.4$  до  $\approx 1.4$  % при увеличении давления с 1.1 до 15 МПа. Поэтому в табл. 4 приведены средние значения  $\varepsilon$ . Видно, что основное количество тепла, необходимого для распространения горения порохов, выделяется в к-фазе. Поэтому  $U_{\text{м}}$  определяется форму-

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

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

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

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

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

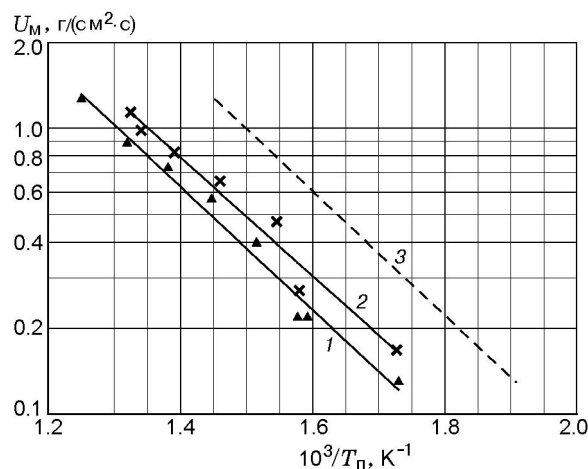


Рис. 5. Зависимость массовой скорости горения от температуры поверхности горения: 1 — порох № 1, 2 — порох № 2, 3 — зависимость для пороха № 1 при значениях  $T_{\text{п}}$ , рассчитанных по формуле (2)

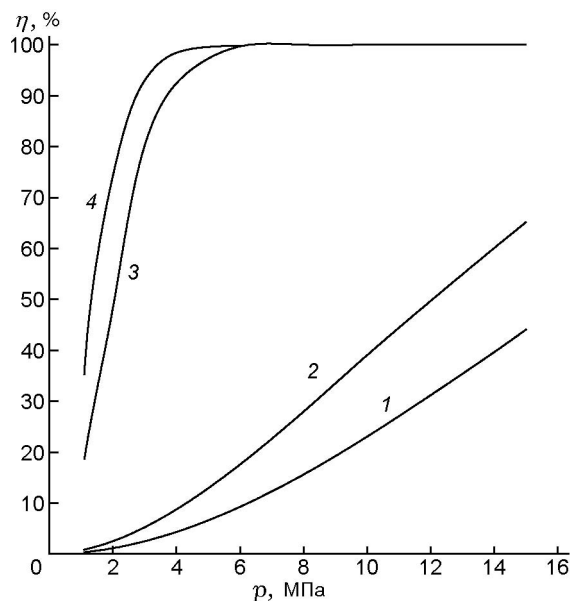


Рис. 6. Степени распада НЦ и НГЦ в конденсированной фазе в зависимости от давления (порох № 1):

1, 3 —  $\eta$  для НЦ по расчетным и экспериментальным значениям  $T_p$ , 2, 4 —  $\eta$  для НГЦ по расчетным и экспериментальным значениям  $T_p$  соответственно

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

С ростом давления значение  $\eta$  увеличивается, но также не обеспечивает необходимого тепловыделения в к-фазе за счет вторичных реакций окисления, скорость которых меньше скорости распада [1]. Расчеты показали, что максимальное количество тепла, которое может выделиться в к-фазе при условии полного превращения  $\text{NO}_2$ , образовавшегося при распаде НЦ и НГЦ, до  $\text{NO}$ , составляет  $\approx 710$  Дж/г. Экспериментальное значение  $Q_k$  в интервале  $p = 2 \div 15$  МПа равно  $310 \div 630$  Дж/г (см. табл. 4). Отсюда следует, что значения  $\eta$  для вторичных реакций должны быть в пределах  $44 \div 88$  %. Очевидно, что значения  $\eta$  для первичной стадии распада НЦ и НГЦ в соответствии с [1] должны быть больше, чем для вторичных реакций, что не соответствует расче-

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

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

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

## ВЫВОДЫ

С помощью волфрамом-ренийевых микротермомпар толщиной  $\approx 5$  мкм определены профили температуры в волне горения двух низкокалорийных порохов (теплота горения 2189

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

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

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

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

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

## ЛИТЕРАТУРА

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

Поступила в редакцию 28/IV 2010 г.