УДК 536.46

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФУНКЦИИ ОТКЛИКА СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА

А. А. Зенин, С. В. Финяков

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, zenin31@list.ru

Для гексогена и октогена рассчитаны в квадратичном приближении нелинейные функции отклика скорости горения на пульсации давления. Приведены значения температуры горящей поверхности октогена и гексогена и чувствительностей скорости горения и температуры поверхности к начальной температуре и давлению. Выполнен статистический анализ ошибок измерений и расчетов. Рассмотрены особенности функций нелинейного отклика. Кратко обсуждены некоторые вопросы физики горения нитраминов.

Ключевые слова: пульсации давления, скорость горения, чувствительность, функция отклика, нелинейность.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] подведены итоги проведенного в прошлом веке изучения нестационарных явлений при работе ракетных моторов на твердом топливе. Выделены три блока задач: динамика двигателя, динамика горящего топлива, кинетика химического процесса. Проанализирована связь между блоками, показана сложность задач, практическая потребность их решения и ключевые моменты, от решения которых зависит дальнейший прогресс. К числу последних относятся функции отклика скорости горения на внешние воздействия для твердых топлив. Получению этих функций посвящено много работ. В экспериментах они определялись путем возмущения горящих систем лазерным импульсом [2–7], при пульсациях давления в Т-камере [8, 9], с помощью микроволновой техники [10]. Теоретические и расчетные исследования процессов нестационарного горения в ракетных моторах представлены в работах [11-21]. Отсутствие надежных данных об исходных характеристиках волн горения (в частности, о чувствительности скорости горения топлива и температуры его горящей поверхности) приводило к использованию различных моделей процесса горения и к получению, как правило, только качественных выводов. В рамках существующих представлений о физике горения ракетных топлив в работах [22-25] были найдены функции отклика скорости горения на пульсации давления. Важную роль сыграло определение по микротермопарной методике

параметров волн стабильного горения (прежде всего, температуры поверхности) ряда энергетических материалов [26–28]. Особый интерес вызывают октоген и гексоген, широко используемые в качестве ВВ, в качестве добавки к современным баллиститным порохам и как основа перспективных твердых ракетных топлив. В [22–25] для них получены линейные функции отклика. Однако для изучения нестационарного горения нужен нелинейный подход (см. [13]), поскольку горящие твердые ракетные топлива являются нелинейными системами с собственными частотами колебаний и декрементами затухания. К тому же учет нелинейности требуется для корректного сравнения с экспериментальными данными. Поэтому в настоящей работе рассчитаны нелинейные (в квадратичном приближении) функции отклика процесса горения гексогена и октогена на пульсации давления. Влияние инерционности газовой фазы не рассматривалось. Первая попытка получения нелинейных функций отклика с использованием результатов микротермопарных исследований была сделана в [29] для модифицированных баллиститных порохов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ФУНКЦИЙ ОТКЛИКА ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ

Как известно, функция отклика U скорости горения на пульсации давления Δp вводится соотношением

$$\Delta m/m_0 = U \cdot \Delta p/p_0, \tag{1}$$

[©] Зенин А. А., Финяков С. В., 2013.

где Δm — пульсация скорости горения в ответ на пульсацию давления, m_0 и p_0 — средние массовая скорость горения и давление. При линейном анализе рассматриваются гармонически изменяющиеся давление

$$p = p_0 + p_1 \cos \varpi t, \quad p_1 \ll p_0,$$

и скорость горения

$$m = m_0 + m_1 \cos(\varpi t + \psi), \quad m_1 \ll m_0.$$

где ϖ — круговая частота пульсаций, t — время, ψ — сдвиг фаз между p(t) и m(t), $p_1 < p_0$. Функция отклика U получается из решения нестационарного уравнения теплопроводности. В общем случае при нелинейных колебаниях акустическое поле содержит несколько мод, взаимодействующих между собой. В результате появляются колебания с кратными (высшими) и комбинационными частотами. Оценки показывают, что наибольший нелинейный эффект проявляется при взаимодействии первой и второй мод с частотами ϖ и 2ϖ , а также при самовзаимодействии первой моды. Такое приближение названо квадратичным. В этом приближении внешний возмущающий фактор давление представляется конечным рядом Фурье

$$p = p_0 + p_1 \cos \omega t + p_2 \cos(2\omega t + \psi_2),$$
 (1a)

а нелинейная скорость горения — рядом

$$m = m_0 + m_1 \cos(\varpi t + \psi_{m_1}) + m_2 \cos(2\varpi t + \psi_{m_2}), \quad (16)$$

где $p_2 < p_1, m_2 \ll m_1$, а $\psi_2, \psi_{m_1}, \psi_{m_2}$ — фазовые сдвиги.

Пространственно-временное распределение температуры в волне горения получено в [13] из решения нелинейного безразмерного уравнения теплопроводности и имеет вид

$$\theta(\zeta,\tau) = \theta_0(\zeta) + \theta_1(\zeta)\cos(\omega\tau) + \theta_2(\zeta)\cos(2\omega\tau).$$

Здесь $\theta = (T - T_0)/(T_{s0} - T_0), T_{s0}$ — температура горящей поверхности в стационарных условиях, T_0 — начальная температура пороха, $\zeta = x/l_0$ — безразмерная координата к-фазы пороха ($x = 0 \div \infty$), $l_0 = \chi/r_b$ — толщина прогретого слоя пороха при стабильном горении, χ — температуропроводность слоя, r_b — линейная скорость горения ($r_b = m/\rho, \rho$ —

плотность пороха), ω — безразмерная круговая частота пульсаций, τ — безразмерное время (см. ниже). Очевидно, что $\varpi t = \omega \tau$. Начальное условие для профиля температуры в к-фазе $\theta_0(\zeta) = \exp(\zeta)$. Амплитуды нелинейной части температурных профилей $\theta_1(\zeta)$, $\theta_2(\zeta)$ находили при решении уравнения теплопроводности. Предполагалось, что характерное время релаксации теплового слоя к-фазы существенно больше времен релаксации реакционного слоя к-фазы и зон газовой фазы. Влияние инерционности газовой фазы не учитывалось. Экспериментальные данные для большинства режимов горения показывают обоснованность этого предположения.

Второй порядок взаимодействия первой и второй гармоник

Уравнения (1а) и (1б), представленные в безразмерной и комплексной форме, использовались в [13] при решении нестационарного уравнения теплопроводности для к-фазы, причем члены выше второго не учитывались. Решение получается при представлении скорости горения в виде

$$m = B \exp(-E/RT_s), \tag{1B}$$

где E — половина энергии активации объемной реакции (см. п. 2.1), R — универсальная газовая постоянная. Представление (1в) для нитраминов обосновано в [26, 27]. Там было показано, что в правой части (1в) не должно быть множителя давления p (так как степень этого множителя меньше ошибок измерений). В [13] дано следующее решение для линейного отклика с нелинейной добавкой, полученной для второго порядка взаимодействия первой и второй мод:

$$V_1 = U + U_{12}\eta_{12}\eta_2/\eta_1, \tag{2}$$

где U — комплексная функция линейного отклика, $U = \nu/[1 + r(z-1) - k(z-1)/z]$, причем считается, что $\nu r = \mu k$; $U_{12}\eta_{12}\eta_2/\eta_1$ — член нелинейной коррекции.

Введены следующие обозначения:

$$U_{12} = \frac{g_1}{1 + r(z - 1) - k(z - 1)/z};$$
$$\eta_1 = \frac{p_1}{2p_0}; \quad \eta_2 = \frac{p_2 \exp(\psi i)}{2p_0};$$

$$\begin{aligned} z &= \frac{1 + \sqrt{1 + 4i\omega}}{2}; \quad i = \sqrt{-1}; \quad p_1 = p_2; \quad (3) \\ g_1 &= U_1 U_2 \{ g_2 + [zr(1 - \varepsilon) - 1 + r(1 + \varepsilon)] \} + \\ &+ \nu [U_1 (2z_2 - 2z - 1) + U_2 z - z_1 - 1]; \\ D &= k + r - 1; \\ g_2 &= \frac{(z_2 - z)i}{2\omega} \left(D - \frac{k}{zz_2} \right) + (z_2 - z_1) \left(D - \frac{k}{zz_2} \right); \\ z_1 &= \frac{1 + \sqrt{1 - 4i\omega}}{2}; \quad z_2 = \frac{1 + \sqrt{1 + 8i\omega}}{2}; \\ z_1 &= \frac{1 + \sqrt{1 - 4i\omega}}{2}; \quad z_2 = \frac{1 + \sqrt{1 + 8i\omega}}{2}; \\ \varepsilon &= \frac{2RT_s}{E}; \quad \eta_{12} = \eta_1; \\ U_1 &= \frac{\nu}{1 + r(z_1 - 1) - k(z_1 - 1)/z_1}; \\ U_2 &= \frac{\nu}{1 + r(z_2 - 1) - k(z_2 - 1)/z_2}. \end{aligned}$$

Здесь ω — безразмерная частота пульсаций, равная круговой частоте ϖ , умноженной на время релаксации теплового слоя к-фазы $t_{rel} = \chi/r_b^2$, T_s — температура поверхности при давлении p_0 .

В статье используются следующие чувствительности, полученные в стационарных условиях:

 $\beta = (\partial \ln m / \partial T_0)_{p=\text{const}}$ — чувствительность скорости горения к начальной температуре;

 $r = (\partial T_s / \partial T_0)_{p=\text{const}}$ — чувствительность температуры горящей поверхности к начальной температуре;

 $u = (\partial \ln m / \partial \ln p)_{T_0 = \text{const}} -$ чувствительность скорости горения к давлению;

 $\mu = (T_s - T_0)^{-1} (\partial T_s / \partial \ln p)_{T_0 = \text{const}}$ — чувствительность температуры горящей поверхности к давлению;

$$k = \beta (T_s - T_0)$$

Равенство нулю якобиана $\delta = \nu r - \mu k$ получено при прямом вычислении чувствительностей (точнее, его отличие от нуля всегда было меньше ошибки расчета по измеренным чувствительностям). Это условие также следует из уравнений газификации гексогена и октогена в волне горения, представленных в следующем параграфе.

Нелинейная комплексная функция V_1 зависит от сдвига фаз ψ между первой и второй модами (см. (2)). Поэтому расчеты проводятся для всех возможных значений сдвига: $\psi = 0$, $\pi/2$, π , $3\pi/2$.

Второй порядок самовзаимодействия первой гармоники

Для второго порядка самовзаимодействия первой моды в [13] дано следующее решение для линейного отклика с нелинейной добавкой:

$$V_2 = U_2 + U_{11}(\eta_1^2/\eta_2), \tag{4}$$

где U_2 — комплексная функция линейного отклика, $U_{11}(\eta_1^2/\eta_2)$ — член нелинейной коррекции, т. е. результат второго порядка самовзаимодействия первой моды.

Введены следующие обозначения:

$$U_{11} = \frac{G_1 + G_2 + G_3}{1 + r(z - 1) - k(z - 1)/z};$$

$$G_1 = U^2 \frac{i}{\omega} (z_2 - z) \left(D - \frac{k}{z_2 z} \right);$$

$$G_2 = \frac{U^2}{2} \{ r[z + 1 - \varepsilon(z - 1)] - 1 \}; \quad (5)$$

$$G_3 = \nu U \left[1 + \frac{i}{\omega} (z_2 - z) \right];$$

$$U = \frac{\nu + (\nu r - \mu k)(z - 1)}{1 + r(z - 1) - k(z - 1)/z}.$$

Решение (4) зависит от сдвига фаз между взаимодействующими первыми гармониками, поэтому расчеты также проведены при $\psi = 0$, $\pi/2$, π , $3\pi/2$.

2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА И ИХ ДОВЕРИТЕЛЬНАЯ ТОЧНОСТЬ

2.1. Исходные данные

Необходимые для расчетов характеристики волн стабильного горения гексогена и октогена приведены в табл. 1 и 2. Давления составляли 0.5, 1, 2, 5 и 10 МПа. Значения начальной температуры были следующие: $T_0 = -100, 20$ и 100 °C для гексогена (при $p_0 = 0.5$ МПа и $T_0 = 100$ °C гексоген устойчиво не горит) и $T_0 = -170, 20$ и 100 °C для октогена. Температуропроводность теплового слоя к-фазы определяли по толщине l теплового слоя к-фазы: $\chi = lm/\rho$. Чувствительности ν и β находили по

$p,{\rm M}\Pi{\rm a}$	T_0 , °C	ν	μ	k	r	m, г/(см ² · с)	$\beta, 10^{-2} \ {\rm K}^{-1}$	T_s , K	$\chi,10^{-3}~{\rm cm}^2/{\rm c}$
0.5	20	0.78	0.132	0.74	0.125	0.28	0.20	670	1.4
	100	0.76	0.166	0.87	0.19	0.35	0.29	680	2.2
	-100	0.83	0.108	0.82	0.107	0.40	0.16	690	1.2
1.0	20	0.80	0.132	0.89	0.153	0.48	0.22	700	1.6
	100	0.76	0.163	1.09	0.233	0.60	0.32	720	2.4
2.0	-100	0.83	0.113	0.83	0.113	0.70	0.15	730	1.5
	20	0.81	0.141	0.85	0.148	0.84	0.19	747	2.4
	100	0.76	0.162	0.87	0.186	1.0	0.23	760	2.6
	-100	0.80	0.051	0.79	0.050	1.54	0.13	800	2.0
5.0	20	0.78	0.061	0.75	0.059	1.76	0.15	805	2.5
	100	0.73	0.069	0.72	0.068	2.0	0.17	810	3.8
10.0	-100	0.72	0.048	0.82	0.054	2.48	0.13	820	2.6
	20	0.72	0.058	0.68	0.055	2.88	0.13	825	3.0
	100	0.70	0.069	0.58	0.056	3.2	0.13	830	4.0

Характеристики волн горения гексогена

Таблица 1

Примечание. Плотность образцов гексогена $\rho=1.66~{\rm r/cm^3},$ энергия активации в законе газификации к-фазы $E=28~{\rm kkan/моль}$ при $T_s<800~{\rm K}$ и $E=63~{\rm kkan/моль}$ при $T_s>800~{\rm K}.$

Т	$^{\mathrm{a}}$	б	Л	И	ц	$^{\mathrm{a}}$	2
---	-----------------	---	---	---	---	-----------------	---

				•	•	•			
p, МПа	T_0 , °C	ν	μ	k	r	m, г/(см ² · с)	$\beta, 10^{-2} \ {\rm K}^{-1}$	T_s, \mathbf{K}	$\chi, 10^{-3} {\rm cm}^2/{\rm c}$
	-170	0.82	0.09	0.91	0.099	0.19	0.17	646	1.0
0.5	20	0.82	0.14	0.95	0.162	0.26	0.26	665	1.1
	100	0.82	0.17	1.22	0.262	0.36	0.40	685	1.5
	-170	0.82	0.09	0.89	0.098	0.34	0.15	680	1.05
1.0	20	0.78	0.134	0.97	0.167	0.46	0.24	700	1.2
	100	0.73	0.157	0.98	0.21	0.58	0.29	718	1.6
	-170	0.82	0.097	0.86	0.102	0.60	0.14	720	1.2
2.0	20	0.72	0.127	0.79	0.139	0.78	0.18	740	1.3
	100	0.67	0.144	0.85	0.183	0.94	0.23	756	1.8
	-170	0.78	0.044	0.50	0.028	1.22	0.075	790	1.6
5.0	20	0.64	0.051	0.68	0.054	1.42	0.14	796	1.8
	100	0.60	0.057	0.83	0.079	1.68	0.20	803	2.3
10.0	-170	0.68	0.040	0.31	0.018	2.04	0.045	810	2.2
	20	0.58	0.048	0.66	0.053	2.2	0.13	814	2.4
	100	0.55	0.052	0.48	0.045	2.5	0.11	820	3.0

Характеристики волн горения октогена

Примечание. Плотность образцов октогена $\rho = 1.7$ г/см³, значения E см. в примечании к табл. 1.

экспериментально измеренным скоростям горения *m* при разных значениях *p* и *T*₀, а чувствительности *r* и μ — из уравнений

$$r = \beta 2RT_s^2/E_i, \quad \mu = (\nu r)/k. \tag{6}$$

Здесь T_s дано в К; $E_i\,=\,E_1$ при $T_s\,<\,800$ К и $E_i = E_2$ при $T_s > 800$ К (см. § 2.3). Второе уравнение (6) получается из указанного условия равенства нулю якобиана δ . Табл. 1 показывает, что чувствительность ν скорости горения гексогена к давлению слабо зависит от р и T_0 . Наблюдается лишь тенденция уменьшения ν с ростом p и T_0 . Из табл. 2 видно, что для октогена значения ν при p = 0.5 МПа не зависят от T_0 , а при p = 1 и 2 МПа зависимости от T_0 одинаковы. С ростом p и T_0 значения ν уменьшаются заметнее, чем у гексогена, особенно при $p = 5 \div 10$ МПа. В целом, при $p = 1 \div 10$ МПа значения ν для октогена немного меньше, чем у гексогена. Критерий *k* играет большую роль при нестационарных процессах. Для гексогена он слабо зависит от давления при $T_0 = -100$ °C и составляет k = $0.79 \div 0.83$. С ростом T_0 значения k слабо растут при p < 5 МПа и уменьшаются при p = 5и 10 МПа. Для октогена при $T_0 = -170$ °C критерий k быстро уменьшается от 0.91 при p = 0.5 МПа до 0.31 при 10 МПа. С ростом T_0 от 20 до 100 °C значения k растут вплоть до p = 5 МПа и лишь при 10 МПа падают. Аномально низкое значение k = 0.31 зафиксировано при p = 10 МПа, $T_0 = -170$ °С. В целом, значения k для гексогена и октогена относительно близки лишь при p = 1 и 2 МПа; при p =0.5 MIIa значения k для октогена выше, а при $p = 5 \div 10$ МПа существенно ниже, чем у гексогена. Чувствительности μ и r имеют похожие зависимости от p и T_0 и даже близкие числовые значения. Для этих характеристик типично сильное падение значений с повышением р при фиксированном T_0 и рост с увеличением T_0 при p = const.

2.2. Доверительная точность получения экспериментальных и расчетных характеристик

При анализе ошибок определяемых величин используется статистика Стьюдента [30, 31]. Оценки ошибок сделаны с надежностью $\alpha = 0.9$.

Точность измерения скорости горения. Измерения проводились четырьмя различными методами: с помощью фоторегистратора, кино-

съемки, по времени роста давления при горении шашки известной длины и по времени между сигналами термопар, заделанных в образец с известным интервалом. В каждом режиме горения делалось 20 отсчетов (n = 20), что соответствует при $\alpha = 0.9$ квантилю $t_{\alpha} = 1.729$ (для n-1). Ниже приведен пример нахождения ошибок для типичного случая измерения скорости горения *m*: взят октоген при p = 2 МПа, $T_0 = 20$ °C. При указанном числе отсчетов отклонение $s = \sqrt{\frac{\sum (m_i - m_c)}{n-1}} = 0.0404$, где m_i и m_c — измеряемые и среднеквадратичное $(m_c = 0.78 \ r/(cm^2 \cdot c))$ значения выборки из 20 измерений. Стандартное отклонение среднего $s_{b} = s/\sqrt{n} = 0.009044$. Скорость горения m в этом случае получается со среднеквадратичным отклонением $t_{\alpha}s_b = \pm 0.015637$, т. е. m_c находится с относительной стандартной ошибкой $\varepsilon_m = \pm 2$ %. Для других режимов получены близкие значения ошибок. Небольшие значения ε_m объясняются, в частности, большим числом измерений в каждом режиме. Приборные статистические ошибки не превышают 1 %.

Точность определения чувствительности ν скорости горения к давлению. Значения ν получают по логарифму скорости горения $\ln m$ при фиксированной начальной температуре в интервале логарифмов давлений $a = \ln p_2 \div \ln p_1$:

$$\nu = (1/a)(\ln m_2 - \ln m_1).$$

Абсолютная ошибка $\Delta \nu = (1/a)(\Delta m_2/m_2 +$ $\Delta m_1/m_1) = (\sqrt{2}/a)\varepsilon_m$. Относительная ошибка определения ν равна $\varepsilon_{\nu} = \Delta \nu / \nu = N \varepsilon_m$, где $N = \sqrt{2}/\Xi_1$, а $\Xi_1 = 0.5 |\ln m_1| + |\ln m_2|$) означает средний уровень значений ln m для взятого интервала давления при $T_0 = \text{const.}$ Для гексогена и октогена в изученном диапазоне T_0 при $p = 0.5 \div 1, 1 \div 2, 2 \div 5, 5 \div 10$ МПа имеем соответственно N = 1.3, 2.0, 4.0, 2.0. Следовательно, $\varepsilon_{\nu} = \pm 2.6, \pm 4.0, \pm 8.0, \pm 4.0 \%$. Наибольшие ошибки получены при $p = 2 \div 5$ МПа, наименьшие — при $p = 0.5 \div 1$ МПа. Ошибки практически не зависят от T_0 . В среднем для гексогена и октогена чувствительность ν к давлению определяется с доверительной точностью $\varepsilon_{\nu} = \pm 4.7 \%.$

Точность определения чувствительности β скорости горения к начальной температуре. Значения β находят по логарифму скорости горения $\ln m$ в интервале температур $b = T_{02} \div T_{01}$ для каждого давления:

$$\beta = (1/b)(\ln m_2 - \ln m_1)$$

Абсолютная ошибка $\Delta \beta = (1/b)(\Delta m_2/m_2 +$ $\Delta m_1/m_1) = (\sqrt{2}/b)\varepsilon_m$. Относительная ошибка определения β равна $\varepsilon_{\beta} = \Delta \beta / \beta = L \varepsilon_m$, где $L = \sqrt{2}/\Xi_2$, а $\Xi_2 = 0.5(|\ln m_1| + |\ln m_2|)$ означает средний уровень значений ln m для взятого интервала начальных температур при p = const. Для гексогена и октогена значения L мало различаются и при p = 0.5, 1, 2, 5 и 10 МПа в исследованном интервале T_0 в среднем составляют 1.0, 1.8, 6.0, 4.0, 1.8 соответственно. Таким образом, в проведенных исследованиях $\varepsilon_{\beta} = \pm 2, \pm 3.6, \pm 12, \pm 8, \pm 3.6$ %. Наибольшие ошибки получены при p = 2 МПа, наименьшие — при p = 0.5 МПа. С ростом T_0 ошибки при p < 5 МПа немного растут, а при p > 5 МПа падают. В среднем для гексогена и октогена чувствительность β к начальной температуре определяется с доверительной точностью $\varepsilon_{\beta} = \pm 5.8$ %.

Точность измерения температуры горящей поверхности. Использовались тугоплавкие ленточные микротермопары ВР 5/20 толщиной 2÷10 мкм. Методики измерения температур T_s долго совершенствовались, но остаются трудоемкими и требуют опыта. Основные замеры проводились по «изломам» на профилях T(x), полученных по показаниям термопар, запрессованных в шашки. Выполнены специальные измерения термопарами, прижатыми к горящей поверхности (сила прижатия контролировалась). Особо точные измерения получены методом «визуализации». В этом методе шашка с прижатой термопарой быстро гасилась впрыскиванием хладагента на горящую поверхность, а положение термопары на закаленной поверхности рассматривалось под микроскопом. Зачетными считались опыты, в которых термопара находилась строго на поверхности (см. [32, 33]). Обычно для получения среднеквадратичного значения Т_s в одном режиме горения при $p = 0.1 \div 10$ МПа проводилось $10 \div 15$ замеров (один режим соответствовал узкому диапазону скоростей горения и фиксированному значению T_0). Ниже приведен пример нахождения ошибок для типичного случая получения среднеквадратичного значения температуры T_s (октоген, p =2 МПа, $T_0 = 20$ °C). Здесь $n = 12, t_{\alpha} =$ 1.796 (для n-1). Стандартное отклонение сред-

него $s = \sqrt{\frac{\sum (T_{s,i} - T_{s,c})}{n-1}} = 29.772$, где $T_{s,i}$ и $T_{s,c}$ — измеряемые и среднеквадратичное

 $(T_{s,c} = 460$ °C) значения взятой выборки. Дисперсия $s_b = s/\sqrt{n} = 8.5944$. Значение T_s в этом случае получается со среднеквадратичным отклонением $\Delta = t_{\alpha}s_b = \pm 15.4$, т. е. $T_s = 460 \pm 15.4$ °C, а относительная стандартная ошибка $\varepsilon_{T_{\mathcal{S}}}~=~\pm~3$ %. Практически такие же относительные ошибки установлены для других режимов горения. Близкие относительные ошибки получены и для гексогена. При $p = 20 \div 30$ МПа для гексогена и при p = $20 \div 50$ МПа для октогена значения T_s определяли по «излому» на осциллограммах температурных профилей, зарегистрированных при горении шашек в сателлитах, присоединенных к модельным ракетным двигателям (толщина термопар до 1.2 мкм). Во время горения ≈ 0.3 с в двигателях (и в сателлите) поддерживались указанные давления. В одном режиме проводилось $8 \div 10$ замеров T_s . Среднеквадратичные отклонения $\Delta = t_{\alpha}s_b$ оставались в основном примерно на том же уровне. Итак, $\varepsilon_{T_s} = \pm 3 \%$.

Точность расчета критерия k. Относительная среднеквадратичная ошибка критерия $k = \beta(T_s - T_0)$ равна

$$\varepsilon_k = \sqrt{\varepsilon_\beta^2 + \varepsilon_{Ts}^2}.$$

Исходя из приведенных выше оценок, нетрудно получить, что как для гексогена, так и для октогена в исследованном диапазоне T_0 при p = 0.5, 1, 2, 5 и 10 МПа в среднем имеем $\varepsilon_k = \pm 3.6, \pm 4.7, \pm 12.4, \pm 8.5$ и ± 4.7 % соответственно. Видно, что эти ошибки ε_k зависят в основном от ошибок определения чувствительности β . Поэтому наибольшие ошибки получены при p = 2 МПа, наименьшие — при p = 5 МПа. В среднем $\varepsilon_k = \pm 6.8$ % при надежности $\alpha = 0.9$.

Точность расчета чувствительности температуры горящей поверхности к начальной температуре (r) и к давлению (μ). Нетрудно показать, используя уравнения (6), что $\varepsilon_r^2 = \varepsilon_\beta^2 + \varepsilon_E^2 + \varepsilon_{Ts}^2$ и $\varepsilon_\mu^2 = \varepsilon_\nu^2 + \varepsilon_r^2 + \varepsilon_k^2$. В следующем параграфе будет показано, что энергия активации имеет два значения, E_1 и E_2 , зависящие от давления. При этом доверительная точность для E_1 составляет $\varepsilon_{E_1} = \pm 6.8$ %, а для $E_2 - \varepsilon_{E_2} = \pm 1$ %. В среднем в первом случае $\varepsilon_r = \pm 9.2$ %, $\varepsilon_\mu = \pm 12.4$ %, во втором случае $\varepsilon_r = \pm 6.6$ %, $\varepsilon_\mu = \pm 10.6$ %.

2.3. Доверительная точность макрокинетических уравнений газификации для гексогена и октогена

Во введении говорилось, что для расчета нелинейного отклика необходимо знать макрокинетику процесса на горящей поверхности, превращающего к-фазу в газ. Эти макрокинетические законы газификации для гексогена и октогена приведены в [24, 27], а здесь они уточнены, выполнена также статистическая обработка результатов и указаны среднеквадратичные отклонения. Применялась статистика Стьюдента, надежность $\alpha = 0.9$. Экспериментально определяли данные по скоростям горения *m* и соответствующим им температурам поверхности T_s . Как уже указывалось, использовались две экспериментальных установки: бомба постоянного давления для p =0.1÷10 МПа и модельная ракетная камера с сателлитом для $p = 12 \div 50$ МПа (для гексогена — до 30 МПа). Полученные результаты приведены соответственно на рис. 1, а, б. В ра-



Рис. 1. Температуры поверхности горящих нитраминов в зависимости от скорости горения при давлении от 0.5 до \approx 5 МПа (*a*) и от \approx 5 до 30 ÷ 50 МПа (*б*)

ботах [24, 27] было показано, что с увеличением давления и скорости горения макрокинетическое уравнение для этих нитраминов изменяется. А именно, при скоростях горения до $m = 1.6 \ r/(cm^2 \cdot c)$ (первый интервал) эффективная энергия активации закона газификации составляет около 28 ккал/моль, а при более высоких скоростях горения (второй интервал) она существенно возрастает. Поэтому экспериментальные данные здесь представлены на двух рисунках: на первом до $m = 1.6 \ r/(cm^2 \cdot c)$ (значения T_s получены в бомбе), на втором при $m > 1.6 \ r/(cm^2 \cdot c)$ (получены в основном в сателлите). Зависимости $m(T_s)$ для гексогена и октогена одинаковы (рис. 1 это демонстрирует), поэтому значения T_s анализировались вместе. Статистическая обработка проведена для уравнений вида (1в), представленных в логарифмической форме:

$$\ln m = \ln A - E_i / (2RT_s)$$

Методом наименьших квадратов искали среднеквадратичные значения E_i (для i = 1 и i = 2) и ln A и их доверительную точность (см. [30, 31]). Для этого экспериментальные точки T_s , полученные в относительно узких интервалах скорости горения m, объединяли в группы, для которых находились среднеквадратичные значения и дисперсии (см. выше пункт о точности измерения T_s). Для данных на рис. 1, a получено уравнение

$$m = 1.096 \cdot 10^4 \exp(-28\,000/(2RT_s)),$$

 $T_s < 800 \text{ K},$ (7a)

 $E_1 = 28 \pm 1.9$ ккал/моль, $\ln A = 9.293 \pm 0.7$,

для данных на рис. $1, \delta$ —

$$m = 6.76 \cdot 10^8 \exp(-63\,000/(2RT_s)),$$

 $T_s > 800 \text{ K},$ (76)

$$E_2 = 63 \pm 0.6$$
ккал/моль, $\ln A = 20.33 \pm 0.064.$

Видно, что в уравнении (76) при уточнении использовано большее значение энергии активации, чем в [24, 27]. В настоящей работе для интервала $m = 2 \div 6$ г/(см² · с) взяты более надежные значения T_s . Итак, при $p = 0.1 \div 10$ МПа получено $E_1 = 28$ ккал/моль, а при $p = 12 \div 30$ (50) МПа — $E_2 = 63$ ккал/моль.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА НЕЛИНЕЙНЫХ ОТКЛИКОВ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ. ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты нелинейного отклика скорости горения октогена и гексогена дают большой объем информации. Получено свыше двухсот реальных функций нелинейного отклика $\operatorname{Re}V_1(\omega, \psi)$, $\operatorname{Re}V_2(\omega, \psi)$ и соответствующих мнимых функций $\text{Im}V_1(\omega, \psi)$, $\text{Im}V_2(\omega, \psi)$. Ограничимся реальными значениями функций V₁ и V2, которые представляют наибольший интерес. Самовзаимодействие первой гармоники дает отмеченный в [13] эффект: функции $\operatorname{Re}V_2(\omega, \psi)$, получаемые по уравнению (4), близки к функциям линейного отклика $\operatorname{Re}U(\omega)$, если учесть удвоение частоты при самовзаимодействии. Зависимость $\operatorname{Re}V_2(\omega, \psi)$ от сдвига фаз ψ слабая, особенно для октогена. Эти эффекты при $T_0 = 20$ °C иллюстрирует рис. 2. Для сравнения на нем приведены функции линейного отклика $\operatorname{Re}U(\omega)$.

Взаимодействие первой и второй гармоник показывает большое разнообразие функций $\text{Re}V_1(\omega, \psi)$. Заметим, что здесь не происходит удвоения частоты. На рис. 3 представ-



Рис. 2. Функции отклика скорости горения ReU и ReV₂(ψ) гексогена (a) и октогена (δ), рассчитанные в зависимости от безразмерной круговой частоты пульсаций давления ω при различных сдвигах фаз ψ (p = 5 МПа, $T_0 = 20$ °C)



Рис. 3. Функции отклика скорости горения ReU и ReV₁(ψ) гексогена в зависимости от безразмерной круговой частоты пульсаций давления ω при различных сдвигах фаз ψ ($T_0 = 20$ °C):

линии — расчет при p = 2 МПа (a) и 10 МПа (b); точки — данные эксперимента в Т-камере при p = 1.4 и 3.5 МПа (a) и p = 7 МПа (b)

лены типичные примеры полученных функций $\operatorname{Re}V_1(\omega,\psi)$ для гексогена, на рис. 4 — для октогена (p=2 и 10 МПа, $T_0=20$ °C). Для сравнения на рисунке также приведены функции линейного отклика $\operatorname{Re}U(\omega)$. Видно, что существует сильная зависимость функций $\operatorname{Re}V_1(\omega,\psi)$ от сдвига фаз ψ . Наибольшие значения максимумов амплитуд дают функции $\operatorname{Re}V_1(\omega, 3\pi/2)$, наименьшие — $\operatorname{Re}V_1(\omega, \pi/2)$. Максимумы амплитуд функций $\operatorname{Re}V_1(\omega, \pi)$ име-



Рис. 4. Функции отклика скорости горения ReU и ReV₁(ψ) октогена в зависимости от безразмерной круговой частоты пульсаций давления ω при различных сдвигах фаз ψ ($T_0 = 20$ °C):

линии — расчет при p = 2 МПа (a) и 10 МПа (b); точки — данные эксперимента в Т-камере при p = 1.4 и 3.5 МПа (a) и p = 7 МПа (b)

ют промежуточные значения. При этом безразмерные круговые частоты $\omega_m(3\pi/2)$, соответствующие максимумам амплитуд функций $\operatorname{Re}V_1(\omega, 3\pi/2)$, больше безразмерных круговых частот ω_n , соответствующих максимумам $\operatorname{Re}U(\omega)$. Круговые частоты $\omega_m(\pi/2)$ всегда меньше ω_n .

Вязкий тип отклика у гексогена и октогена. Полученные характеристики функций отклика горящего гексогена в зависимости от T_0 и p приведены в табл. 3, октогена — в табл. 4: амплитуды максимумов $\{\operatorname{Re} U(\omega)\}_{\max}$ и $\{\operatorname{Re} V_1(\omega, \psi)\}_{\max}$ и соответствующие круговые резонансные частоты ω_n и ω_m (последние — через косую). Обзор результатов показывает, что гексоген и октоген практически всегда имеют (по терминологии работы [29], посвященной нелинейным откликам баллиститных порохов) вязкий тип отклика (режим отклика № 1), поскольку амплитуды { $\operatorname{Re}V_1(\omega, 3\pi/2)$ }_{тах} почти всегда меньше 3ν . Исключение составляет один режим горения октогена при p = 0.5 МПа, $T_0 = 100$ °C, при котором { $\operatorname{Re}V_1(\omega, 3\pi/2)$ }_{тах} = 3.5ν . Это единственный вязконормальный режим отклика, № 2–1, причем близкий к вязкому (предел для режимов № 2–1 равен 5ν).

Перевод безразмерных круговых частот в размерные частоты колебаний (Гц). В табл. 3 и 4 даны безразмерные резонансные круговые частоты максимумов действительной части функций линейного отклика ω_n и (через косую) действительные частоты релаксации теплового слоя к-фазы $f_0 = 1/t_{rel} = r_b^2/\chi$. При получении решения в § 1 использовалась безразмерная круговая частота ω , которая соответствовала размерной ϖ , умноженной на t_{rel} . Поэтому все приведенные в табл. 3 и 4 частоты ω нетрудно перевести в размерный вид, если умножить на f_0 и поделить на 2π (поскольку круговая частота есть число колебаний за 2π секунд).

Размах биений функций нелинейного отклика. Как известно из [29], разность фаз ψ случайно изменяется от 0 до 2π за время, малое по сравнению со временем сгорания образца. Для значительных отрезков времени поправка на нелинейность получается интегрированием по ψ от 0 до 2π при фиксированных ω . В [29] показано, что результат интегрирования строго равен нулю. Это означает, что нелинейность в функциях отклика проявляется не в постоянно существующих поправках к линейной функции, а в возникающих и исчезающих «биениях» $\pm (\Delta \text{Re}V_1(\omega, \psi))$ отклика вокруг линейных значений $\operatorname{Re}U(\omega)$. Эти биения взаимно скомпенсированы вокруг линейных значений при каждой частоте ω . Вблизи резонансных частот ω_n и ω_m биения достигают максимальных значений $\pm \{\Delta \text{Re}V_1\}_{\text{max}}$. Таким образом, имеет место «размазывание» амплитуд отклика при нелинейном рассмотрении по сравнению с линейными амплитудами. В последней графе табл. 3 и 4 приведены значения максимальных биений $\pm \{\Delta \text{Re}V_1\}_{\text{max}}$ нелинейных функций откликов для круговой резонансной частоты ω_n и (через косую линию) для круговой резонансной часто-

$p, M\Pi a$	T_0 , °C	$\omega_n/f_0,$ Гц	${\rm Re}U_{\rm max}$	$\{{ m Re}V_1(3\pi/2)\}_{ m max}/\ /\omega_m(3\pi/2)$	$\frac{\{\operatorname{Re}V_1(\pi/2)\}_{\max}}{/\omega_m(\pi/2)}$	$\frac{\{{\rm Re}V_1(0)\}_{\rm max}}{/\omega_m(0)}/$	$\pm \{\Delta \mathrm{Re}V_1\}_{\mathrm{max}}$
	20	5/20	1.24	1.53/6	1.04/2	1.26/11	0.29/0.32
0.5	100	3.5/20	1.20	1.54/4	1.0/2	1.29/7	0.29/0.32
	-100	6.5/18	1.50	2.14/9	1.21/2	1.73/17	0.53/0.62
1.0	20	5/52	1.40	1.90/6	1.12/2	1.58/9	0.48/0.49
	100	3.5/54	1.50	1.98/4	1.04/1	1.72/5	0.51/0.52
	-100	5/120	1.50	2.18/9	1.22/2	1.77/17	0.44/0.65
2.0	20	4.5/110	1.40	1.89/6	1.13/2	1.55/11	0.39/0.48
	100	3.5/140	1.25	1.65/5	1.04/2	1.38/8	0.33/0.37
	-100	14/430	1.71	2.40/17	1.25/3	2.00/35	0.69/0.87
5.0	20	11/450	1.50	1.99/14	1.16/3	1.60/28	0.47/0.60
	100	9/380	1.30	1.64/12	1.05/3	1.31/20	0.34/0.42
	-100	14/860	1.60	2.22/16	1.17/4	1.79/28	0.60/0.68
10.0	20	11/1000	1.27	1.58/14	1.04/3	1.30/22	0.30/0.38
	100	9/930	1.04	1.27/13	0.93/3	1.02/15	0.17/0.24

Характеристики функций отклика горящего гексогена

Таблица 4

Таблица З

Характеристики функций отклика горящего октогена

p, МПа	T_0 , °C	$\omega_n/f_0,$ Гц	${\rm Re}U{\rm max}$	$\{ {\rm Re}V_1(3\pi/2) \}_{\rm max} / / \omega_m(3\pi/2) \}$	$\frac{\{\operatorname{Re}V_1(\pi/2)\}_{\max}}{/\omega_m(\pi/2)}$	$\frac{\{\operatorname{Re}V_1(0)\}_{\max}}{/\omega_m(0)}$	$\pm \{\Delta \mathrm{Re}V_1\}_{\mathrm{max}}$
	-170	8/12	1.76	2.44/8	1.25/2	2.0/12	0.78/0.78
0.5	20	5/20	1.56	2.04/5	1.14/2	1.74/8	0.56/0.56
	100	3.5/30	1.79	2.90/4	1.2/1.25 и 8	2.57/5.5	1.02/1.03
	-170	8/38	1.71	2.18/7	1.2/2	1.80/10	0.64/0.63
1.0	20	4.5/60	1.50	2.14/5	1.13/1.75	1.80/8	0.55/0.61
	100	3.5/70	1.30	1.78/4.5	1.02/1.75	1.50/6	0.42/0.47
2.0	-170	6/100	1.58	2.16/7	1.20/2.25	1.80/12	0.53/0.60
	20	4.5/160	1.18	1.45/6	1.0/2	1.20/8	0.27/0.30
	100	3.5/170	1.08	1.39/5	0.92/2	1.15/7	0.22/0.29
	-170	15/320	1.19	1.32/18	0.99/3.25	1.08/28	0.22/0.26
5.0	20	11/400	1.13	1.02/9	0.88/3	1.00/12	0.23/0.23
	100	9/430	1.22	1.35/7	0.88/2.5	1.11/10	0.30/0.30
	-170	15/650	0.86	0.30/17	0.80/4	1.78/10	0.20/0.30
10.0	20	11/700	1.00	1.20/15	0.85/4	1.00/28	0.18/0.24
	100	10/720	0.78	0.85/12	0.70/3.5	0.72/12	0.08/0.11

ты $\omega_m(3\pi/2)$, соответствующей максимальным величинам $\operatorname{Re}V_1$. Значения этих биений близки между собой при $p \leq 2$ МПа, но при больших давлениях вторые становятся несколько больше. При этом следует отметить низкие абсолютные величины максимальных биений для гексогена и октогена.

Зависимости амплитуды биений $\pm \{\Delta \operatorname{Re}V_1\}_{\max}$ от p и T_0 . Приведенные в табл. З и 4 для гексогена и октогена биения $\pm \{\Delta \text{Re}V_1\}_{\text{max}}$ при ω_n по-разному зависят от давления. Это хорошо видно при $T_0 = 20$ °C. Для гексогена эти величины с ростом давления слабо и немонотонно варьируют вблизи 0.38, а для октогена монотонно уменьшаются от 0.56 до 0.2. По-разному ведут себя биения и при варьировании T₀ при разных давлениях. У гексогена они слабо изменяются при p = $0.5 \div 2$ МПа, а при $p = 5 \div 10$ МПа существенно возрастают при снижении T_0 и, наоборот, уменьшаются при увеличении T_0 . У октогена эти величины при вариации T₀ слабо изменяются в диапазоне $p = 5 \div 10$ МПа, несколько сильнее при $p = 1 \div 2$ МПа и существенно при р = 0.5 МПа. Как правило, и здесь значения $\pm \{\Delta \mathrm{Re}V_1\}_{\mathrm{max}}$ увеличиваются при падении T_0 и уменьшаются при росте T_0 (исключение при p = 0.5 МПа, где рост биений значителен при $T_0 = 100 \,^{\circ}\mathrm{C}$).

«Размазывание» резонансных частот и их интервал для каждого режима при нелинейном анали**зе**. Обратим внимание на «размазывание» резонансных частот при учете нелинейности колебаний. Если в линейном рассмотрении каждый режим имеет фиксированную резонансную частоту ω_n , то в нелинейном рассмотрении получается большой интервал круговых резонансных частот при вариации ψ (см. табл. 3 и 4). Так, для гексогена при p = 1 МПа, $T_0 = 20$ °С круговая резонансная частота в линейном анализе равна $\omega_n = 5$, а нелинейный анализ дает их интервал от 2 при $\psi = \pi/2$ до 9 при $\psi = 0$. При p = 2 МПа, $T_0 = 20$ °С получается соответственно $\omega_n = 4.5, \ \omega_m(\pi/2) = 2$ и $\omega_m(0) = 11,$ а при p = 5 МПа — $\omega_n = 11, \ \omega_m(\pi/2) = 3$ и $\omega_m(0) = 28$. Для октогена при p = 1 МПа, $T_0 = 20$ °C имеем $\omega_n = 4.5, \ \omega_m(\pi/2) = 1.75$ и $\omega_m(0) = 8$, при p = 2 МПа, $T_0 = 20$ °C — $\omega_n = 4.5, \, \omega_m(\pi/2) = 2$ и $\omega_m(0) = 8, \, \text{а при } p = 1$ 5 МПа — $\omega_n = 11, \, \omega_m(\pi/2) = 3$ и $\omega_m(0) = 12.$ Видно, что значения ω_n всегда находятся внутри интервала значений $\omega_m(\pi/2)$ и $\omega_m(0)$.

Сравнение с баллиститными порохами. Ве-

личины $\pm \{\Delta \text{Re}V_1\}_{\text{max}}$ при ω_n для изученных циклических нитраминов в большинстве случаев оказались существенно меньше, чем для баллиститных порохов, исследованных в [29]. Но не для всех. Для некоторых порохов есть режимы, в которых $\pm \{\Delta \text{Re}V_1\}_{\text{max}}$ меньше (см. [29]), чем у гексогена и октогена. Так, при p =2 и 5 МПа и всех изученных T_0 меньшие значения $\pm \{\Delta \text{ReV}_1\}_{\text{max}}$ имеют порох II (20 % нитроглицерина, добавка 10 % октогена с размером частиц $30 \div 40$ мкм, 2 % катализатора Ni—Zn), порох IV (20 % нитроглицерина, добавка 10 % октогена с размером частиц 8÷14 мкм) и порох VI (34 % нитроглицерина, добавка 15 % октогена с размером частиц $50 \div 300$ мкм). Но при p = 10 МПа только у пороха II биения меньше, чем у гексогена и октогена, а у пороха IV меньше только по сравнению с гексогеном.

Точность расчета нелинейных откликов гексогена и октогена. Как и в [29], ошибки вычисления значений $\operatorname{Re}U$, $\operatorname{Re}V_1$ и $\operatorname{Re}V_2$ находили в численных экспериментах, в которых определялись отклонения этих функций при изменении исходных параметров на величину указанных выше доверительных ошибок. Было установлено, что на максимальные значения функций отклика влияет лишь параметр k. Его изменение в указанных пределах $\pm \varepsilon_k$ дало средние относительные ошибки вычисления ReU, равные $\pm 3 \div 5$ %, для ReV_1 и ReV_2 они составили ±5 ÷ 7 %. Это означает, что 1 % ошибки параметра k дает меньше 1 % ошибки указанных функций отклика. Этот результат совпадает с оценкой ошибок расчета нелинейных функций отклика в работе [29]. Малые ошибки вычислений функций нелинейного отклика следствие вязкого типа отклика.

Сравнение результатов расчета нелинейных откликов гексогена и октогена с экспериментальными данными. Для сравнения с нелинейными функциями отклика гексогена и октогена, вычисленными в настоящей работе, взяты экспериментально полученные в Т-камере [8, 9] значения функций отклика этих веществ. При обработке экспериментальных данных безразмерная круговая частота ω рассчитана так же, как и частота Ω в [8, 9]: $\Omega = 2\pi f t_{rel} (f$ частота колебаний, с⁻¹, $t_{rel} = \chi/r_b^2$). В работах [8, 9] значения температуропроводности χ взяты из лабораторных измерений [32], выполненных для образцов гексогена и октогена, которые отличаются от найденных нами по измеренной толщине теплового слоя. Для согласования с нашими данными по величине χ проведен расчет значений ω по соотношению $\omega = k_1 \Omega$. При указанных давлениях коэффициенты пересчета k_1 для октогена составляют $k_1 = 1.03, 1.5$ и 2.22, а для гексогена соответственно $k_1 = 1.43, 1.85$ и 2.45. Впрочем, точнее было бы представлять результаты измерения амплитуд функций отклика, изображенных на рисунках в [8, 9], в зависимости от частоты f. Результаты экспериментов и расчетов приведены на рис. 3 и 4. Точки при p = 1.4 и 3.5 МПа на расчетных графиках $\operatorname{Re}U$ и $\operatorname{Re}V_1$ соответствуют промежуточному давлению 2 МПа, а точки при p = 7 МПа — давлению 10 МПа. Представленные на рис. 3, 4 экспериментальные точки имеют большой разброс. Сравнение показывает серьезное расхождение результатов расчетов функций отклика скорости горения на пульсации давления (pressure-driven burn rate response functions) с данными экспериментов в Т-камере. Этот вывод не зависит от того, какие значения χ берутся для сравнения с экспериментами (наши или работ [8, 9]). Не изменяет вывод о сильном расхождении результатов расчетов и экспериментов в Т-камере даже учет «размазывания» резонансных частот и амплитуд отклика при учете нелинейности. Действительно, значения круговых безразмерных резонансных частот в экспериментах при $p = 1.4 \div 3.5$ МПа для гексогена и октогена составляют $\approx 30 \div 40$ (см. рис. 3), тогда как расчет дает 2÷12 (см. табл. 3, 4). При p = 7 MIIa в экспериментах не получено значений резонансных частот, видно лишь, что они больше $30 \div 25$. В расчетах линейные резонансы $\omega_n = 11$, нелинейные — $\omega_m = 2 \div 20$. Экспериментальные амплитуды отклика, несмотря на большой разброс, в среднем заметно превышают расчетные при равных ω . Так, на рис. 4, *a* при $\omega = 30 \div 40$ и на рис. 4,6 при $\omega = 20 \div 25$ расхождение расчета и эксперимента примерно двукратное. Совпадение для гексогена при p = 1.4 MIIa экспериментально полученной амплитуды 0.3 при $\omega = 150$ с расчетной ReU =0.31 (не показано на рис. 3,a) является, скорее, исключением. Здесь следует указать, что Т-камера использовалась в США с 60-х годов прошлого века для определения отклика скорости горения разных порохов на пульсации давления (см., например, [33, 34]) и для проверки демпфирующего действия конденсированных частиц в газовой фазе металлизированных порохов. Уже тогда было обнаружено, что мак-

симумы отклика скорости горения находятся при более высоких частотах, чем дают оценки в линейном приближении (QSHOD model). В работах [35-39] численными методами исследовалась роль инерционности газовой фазы в пульсирующем горении, однако при этом не рассматривалось тепловыделение в к-фазе. В [38] рассчитывалось влияние поверхностного слоя разной плотности. В [39] влияние инерционности газовой фазы на функцию отклика рассмотрено наиболее точно. Однако для численных оценок брали модель А. Ф. Беляева, в которой, как известно, газовая фаза узкая, ее размер близок к кондуктивному, а скорость горения в ней определяется температурой пламени. Такая структура газовой зоны не соответствует действительности (см. [26, 27, 40, 41]). Впрочем, выполненная в [39] оценка влияния инерционности газовой фазы на функцию отклика показала, что частотный сдвиг максимума действительной части отклика незначителен.

Укажем другие возможные причины столь существенных расхождений результатов расчета и эксперимента. Обращает на себя внимание отсутствие прямого измерения скорости горения в опытах в Т-камере. Поэтому при обработке измерений авторы [8, 9] пользовались литературными данными для стационарного горения. Но нужно иметь в виду, что эксперименты в Т-камере могут регистрировать не только влияние пульсаций давления на скорость горения испытываемых образцов. Устройство Т-камеры создает также периодический обдув горящей поверхности горячими пороховыми газами, которые в каждом периоде колебаний втекают и вытекают в основную камеру из отверстия в центре исследуемого образца, связанного с резонансной трубкой. При анализе результатов экспериментов этот обдув не рассматривался. Но периодический обдув поверхности может вызывать эрозионное горение. К сожалению, в настоящее время это пульсационное горение не изучено. Не известны работы по расчету соответствующих функций отклика скорости горения на периодический обдув горящей поверхности. Однако известно (см., например, [41–43]), что стационарный эрозионный эффект может в несколько раз увеличить скорость горения. В этом случае (при действительно более высоких скоростях горения r_b в T-камере) при переводе экспериментальных размерных частот f в безразмерные получаются существенно меньшие значения Ω , в том числе и для резонансных амплитуд, так как $\Omega \sim 1/r_b^2$. Это может значительно сократить разрыв между результатами расчета и экспериментов. Более высокие скорости горения в Т-камере возможны также вследствие растрескивания образцов. На это явление (в некоторых опытах) указывали авторы [8, 9]. Увеличение поверхности горения из-за частичного растрескивания образцов (что трудно контролировать) не только уменьшает получаемые Ω , но и дает завышенные амплитуды отклика. Возможно, поэтому в [8, 9] не удалось достичь максимумов амплитуд при повышенных давлениях, где влияние на скорость горения даже частичного растрескивания образцов увеличено.

Гипотеза об увеличении энергии активации в законах газификации энергетических материалов при высоком давлении. Приведенные в § 2 данные по скорости горения и температуре горящей поверхности гексогена при $p = 0.5 \div 30$ МПа и октогена при $p \leq 50$ МПа предоставили редкую возможность проследить изменение эффективной энергии активации в законах газификации этих веществ в таком широком интервале давлений. Выше было показано, что при *p* > 10 МПа энергия активации увеличивается с 28 до 63 ккал/моль. Причины этого, повидимому, лежат в природе связей функциональных групп в молекулах исследуемых веществ. Дело в том, что при рассмотрении влияния давления на активированный комплекс (для лимитирующих реакций) в [44, 45] указывалось, что возможен рост энергии активации при высоком давлении. В настоящее время этот рост замечен для гексогена и октогена. Возможно, увеличение энергии активации закона газификации при высоком давлении есть характерная черта многих энергетических материалов. При этом следует обратить внимание на то, что с ростом Е обязательно увеличивается предэкспонент А в законе газификации. Так, для гексогена и октогена выше показано, что при E = 28 ккал/моль $A = 1.096 \cdot 10^4 \ r/(cm^2 \cdot c)$, в то время как при E = 63 ккал/моль $A = 6.76 \cdot 10^8$ г/(см² · с). Возможно, при еще более высоком давлении величины E и A также возрастут.

Литературные данные о физике горения гексогена и октогена. Интересно сравнить значения T_s для чистого октогена из этой статьи с данными работ [6, 46–48]. Литературные значения T_s не сильно отличаются от измеренных нами, особенно если учесть, что в [6, 46–48] изучалось горение октогена в основном с добавками (флегматизаторов, парафина) или с дополнительным облучением горящей поверхности. Добавки и облучение должны немного (на $\approx 20 \div 40$ °C) повышать значения T_s , что и наблюдается при сравнении.

Обращают на себя внимание некоторые утверждения авторов [48]. Первое — о возможности погружения прижатых к поверхности термопар при измерении температуры T_s в работе [26]. Такое погружение было исключено специальными исследованиями: измерения проводились при разных силах прижатия вплоть до очень слабых (когда термопара даже начинала парашютировать). К тому же измеренные таким способом значения T_s (прижатием к поверхности) полностью соответствовали полученным другим способом — по излому на профилях T(x). Второе: вызывает сомнение фраза из работы [48]: «При p > 1 МПа размеры зон в пламени HMX становятся сопоставимыми с размерами термопары». Существуют прямые измерения распределения температуры T(x) в газовой фазе при p = 1 МПа (см. [26]), показывающие, что расстояние от T_s до T_f много больше и составляет 1.3 мм. Но важно здесь другое: эта фраза авторов [48] эквивалентна утверждению о наличии узкой зоны газовой фазы при p > 1 МПа и соответствует утверждению об эндотермическом эффекте в к-фазе горящего октогена при p = 1 МПа. Это нетрудно показать, рассмотрев тепловой баланс к-фазы горящего октогена при p = 1 МПа. Действительно, при толщине термопары 25 мкм и температуре пламени 2500 °C (цифры взяты из [26]) градиент температуры у поверхности горения со стороны газа равен φ_0 = $(dT/dx)_0 = 8 \cdot 10^5$ К/см. Это соответствует величине подвода тепла теплопроводностью из газа в к-фазу $q_0 = \lambda_1 \varphi_0 / m = 220$ кал/г, $\lambda_1 =$ $1.35 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · K · c).

Теплосодержание к-фазы $c_s(T_s - T_0)$ складывается, очевидно, из теплового эффекта в к-фазе Q и теплоподвода из газа q_0 :

$$Q+q_0=c_s(T_s-T_0);$$

получается, что $Q = c_s(T_s - T_0) - q_0 = 0.35 \cdot 400 - 220 = -80$ кал/г, т. е. реакция в к-фазе эндотермическая. Учет плавления в к-фазе (24 кал/г) и испарения 30 % октогена (30 кал/г — см. [26]) сохранит величину Q отрицательной. Очевидно, этот результат, следующий из процитированного утверждения, про-

тиворечит в общем верной позиции авторов об экзотермичности процессов в к-фазе при горении октогена. К сожалению, авторы [48] не видят противоречия.

Очевидно, для экзотермичности процесса в к-фазе необходима достаточно протяженная газовая фаза. На это указывают зарегистрированные распределения температур в волнах горения конденсированных веществ, в том числе октогена. В технике при использовании температурных датчиков для измерения быстро меняющейся температуры в газовых потоках широко применяется корректировка показаний датчиков на их тепловую инерционность. Именно такой подход используют авторы настоящей работы вот уже несколько десятков лет. Подробности такой корректировки на примере измерения профилей температуры в волнах горящих нитраминов даны в [49]. Там показано, что получение надежных профилей T(x) соответствующими термопарами возможно при давлениях, много больших 1 МПа.

Вернемся к физике горения октогена и гексогена. Анализ зависимостей для скорости горения октогена в [48] строится на предположении, что газификация в волне горения происходит обычным испарением. Поэтому считается, что значение T_s не зависит от начальной температуры T_0 . Это предположение не соответствует экспериментальным данным, приведенным в [26, 27] и в настоящей работе. Показано, что T_s увеличивается с ростом T_0 при всех изученных давлениях, причем этот рост систематически больше доверительной ошибки измерений (по крайней мере при p < 5 МПа). Требование постоянства Т_s при фиксированном давлении привело в [48] к сильному различию результатов расчета температурной чувствительности скорости горения октогена с экспериментальными данными всех цитированных авторов (см. рис. 7, 8 в [48]). Известные к настоящему времени данные позволяют утверждать, что переход конденсированной части нитраминов в газ при горении осуществляется за счет особого кипения, которое имеет смысл назвать «реакционное кипение». Обычные закономерности кипения здесь, по-видимому, неприменимы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены значения скоростей горения и температур поверхности гексогена и октогена при вариации давления и начальной темпе-

ратуры. Уточнены чувствительности скорости горения и температуры горящей поверхности к давлению и начальной температуре и законы газификации. Рассчитаны нелинейные функции отклика скорости горения гексогена и октогена. Они представляют взаимодействие первой и второй гармоник и самовзаимодействие первой гармоники. Проанализированы особенности этих функций и отличия от нелинейных функций для двуосновных порохов. Показано, что расчетные функции нелинейного отклика при взаимодействии первой и второй гармоник существенно отличаются от экспериментальных функций отклика, полученных в Т-камере. Проанализированы возможные причины отличий. Проведен статистический анализ ошибок измерений и расчетов. Отмечено увеличение энергий активации и предэкспоненциального множителя в законах газификации гексогена и октогена при высоком давлении. Дан краткий анализ опубликованных данных по физике горения нитраминов.

ЛИТЕРАТУРА

- Culick F. T. C. Combustion instabilities: mating dance of chemical, combustion, and combustors dynamics // AIAA Paper N 2000-3178. — 2000.
- 2. Mihlfeith C. M., Baer A. D., Ryan N. W. The response of a burning propellant surface to thermal radiation // AIAA Journal. — 1972. — V. 10, N 10. — P. 1280–1285.
- Finlinson J. C., Hanson-Parr D., Son S. F., Brewster M. Q. Measurement of propellant combustion response to sinusoidal radiant heat flux // AIAA Paper N 91-0204. — 1991.
- Zarko V. E., Simonenko V. N., Kiskin A. B. Radiation driven transient burning // Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid-Propellants / L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). — Washington: AIAA, 1992. — P. 363–398. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143).
- Litzinger T. A., Tang C. J., Kudra G., Lee Y. J. A study of the combustion response of HMX monopropellant to sinusoidal laser heating // 33rd JANNAF Combustion Meeting. — CPIA Publ. 653. — 1996. — V. II. — P. 159–168.
- Brewster M. Q., Schroeder T. B. Laser-recoil combustion response of RDX // Combust. Sci. Technol. — 1997. — V. 122. — P. 363–381.
- Hickman S. R., Brewster M. Q. Laser-recoil response of AP-HPTB propellants // AIAA Paper N 99-0592. — 1999.
- 8. Finlinson J. C., Stalnaker R. A., Blomshield F. S. HMX and RDX T-burner pressure cou-

pled response from 200 to 1000 psi // AIAA Paper N 98-0556. — 1998.

- Finlinson J. C., Blomshield F. S. HMX T-burner pressure coupled response at 200, 500, and 1000 psi // Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds). — N.Y.: Begell House, Inc., 2002. — P. 854–866.
- Cauty F. Solid propellant response functions from direct measurement methods: A review of ONERA experience // Materials of Intern. Workshop on Combustion Instability of Solid Propellants and Rocket Motors, Milan, 1997.
- Новожилов Б. В. Теория нестационарного горения гомогенного пороха // Физика горения и взрыва. — 1968. — Т. 4, № 4. — С. 482–493.
- 12. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
- Novozhilov B. V., Kohno M., Maruizumi H., Shimara T. Solid propellant burning rate response functions of higher orders // The Inst. of Space and Astronaut. Sci. Report N 661. — Kanagava, 1996. http://ci.nii.ac.jp/naid/110000029174/en/.
- Culick F. E. C., Yang V. Prediction of the stability of nonsteady motions in solid-propellant rocket motor // Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid-Propellants / L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). — Washington: AIAA, 1992. — P. 719–780. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143).
- 15. **De Luca L.** Theory of nonsteady burning and combustion stability of solid propellants by flame model // Ibid. P. 519–600.
- King M. K. Composite propellant combustion modeling: pressure coupled response functions // Joint Propulsion Conf., Hartford, CN, 1980. — AIAA Paper N 80-1124.
- Price E. W. Experimental observations of combustion instability // Fundamentals of Solid-Propellant Combustion / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). N.Y.: AIAA, 1984. P. 733–790. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90).
- T'ien J. S. Theoretical analysis of combustion instability // Ibid. — P. 791–840.
- Beckstead M. W., Erikson W. W. Combustion instability of solid monopropellant // 33rd JANNAF Combustion Meeting. — CPIA Publ. 653. — 1996. — V. II. — P. 145–157.
- Prasad K., Tanoff M. A., Smooke M. D., Yetter R. A. Modelling of deflagration of HMX at high pressures // Ibid. — P. 557–568.
- Erikson W. W., Beckstead M. W. Modeling unsteady monopropellant combustion with full chemical kinetics // AIAA Paper N 98-0804. — 1998.
- 22. Зенин А. А., Финяков С. В. Функции отклика скорости горения нитраминсодержащих порохов и октогена по данным микротермопарных измерений // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 1. — С. 12–22.

- Финяков С. В. Функции отклика скорости горения с учетом плавления горящей поверхности // Хим. физика. — 2003. — Т. 22, № 9. — С. 59–66.
- Зенин А. А., Финяков С. В. Функции отклика скорости горения октогена и гексогена с учетом плавления // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 72–82.
- Zenin A. A., Finjakov S. V. Characteristic features of burning-rate response functions: a review // Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. De Luca (Eds). N.Y.: Begell House, Inc., 2002. P. 837–853.
- 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.
- 27. Зенин А. А., Финяков С. В. Характеристики волн горения гексогена при разных давлениях и начальных температурах // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 32–45.
- Zenin A. A., Finjakov S. V., Puchkov V. M., Ibragimov N. G. Temperature and pressure sensitivities of burning wave parameters of nitramine containing propellants and HMX // J. Propulsion and Power. — 1999. — V. 15, N 6. — P. 753–759.
- 29. Зенин А. А., Финяков С. В. Нелинейные функции отклика скорости горения баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 44–59.
- Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. — М.: Гос. изд-во физ-мат. лит., 1962.
- Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука, 1986.
- Parr T., Hanson-Parr D. // JANNAF Prop. Syst. Hazard. Meet. Florida, Oct. 1997.
- **T-burner** Manual. CPIA Publ. N 191. Nov., 1969.
- T-burner Testing of Metalized Solid Propellats / F. E. C. Culick (Ed.). — AFPRL-TR-74-28. — 1974.
- T'ien J. S. Oscillatory burning of of solid propellants including gas phase time lag // Combust. Sci. Technol. — 1972. — V. 5. — P. 47–54.
- Clavin P., Lazmi D. Theretical analysis of oscillatory burning of homogeneous solid propellants including gas phase effects // Combust. Sci. Technol. 1992. V. 83. P. 1–32.
- Culick F. E. C., Isella G. C., Seywert C. Influences of combustion dynamics on linear and nonlinear unsteady motions in solid propellan rockets // AIAA Paper N 98-3704. — 1998.
- 38. Culick F. E. C., Isella G. C. Modelling the combustion response function with surface and gas phase dynamics // AIAA Paper N 2000-0310. 2000.

- 39. Новожилов Б. В. Горение энергетических материалов в акустическом поле (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 116–136.
- 40. Финяков С. В. Исследование физики стационарного и нестационарного горения энергоемких веществ: дис.... д-ра физ.-мат. наук / ИХФ РАН. — М., 2008.
- Зенин А. А. Экспериментальное исследование механизма горения ТРТ и течения продуктов их сгорания: дис.... д-ра физ.-мат. наук / ИХФ РАН. — М., 1978.
- 42. Зенин А. А., Финяков С. В. Влияние обдува на физику горения баллиститных порохов // Проблемы горения и взрыва: материалы 9-го Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, Суздаль. — Черноголовка, 1989. — С. 21–27.
- Zenin A. A., Finjakov S. V. Erosive burning wave structure of double-base propellants // Joint Meeting of Sovjet and Italian Sections of Combustion Institute, Pisa, Italy, 1990. — P. 7.2.
- Химическая энциклопедия. Т. 1., Давление. М.: Сов. энцикл., 1988. — С. 620–621.
- 45. **Манелис Г. Б.** Некоторые особенности механизма реакций в твердой фазе // Кинетика

элементарных химических реакций: сб. статей к 70-летию акад. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1973. — С. 93–105.

- 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, Wu-Zhen Ren (Eds). — N.Y.: AIAA, 1984. — P. 121–175. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90).
- Sinditskii V. P., Egorshev V. Y., Beresin M. V. Study of combustion of new energetics nitramines // Energetic Materials: 32nd Intern. Annu. Conf. of ICT, July 2001, Karlsrhue, FRG. — P. 59-1–59-13.
- Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В. Механика горения октогена в широком интервале давлений // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 128–146.
- 49. Зенин А. А., Финяков С. В. Исследование механизма горения гексогена и октогена различными экспериментальными методиками // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 60–81.

Поступила в редакцию 21/VI 2011 г., в окончательном варианте — 15/IV 2013 г.