

УДК 536.46

## МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ СВЯЗУЮЩИХ, СПОСОБНЫХ К САМОСТОЯТЕЛЬНОМУ ГОРЕНИЮ, С ИНЕРТНЫМИ И АКТИВНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

С. А. Рашковский<sup>1</sup>, Ю. М. Милёхин<sup>2</sup>, А. Н. Ключников<sup>2</sup>, А. В. Федорычев<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526 Москва, rash@hotmail.ru<sup>2</sup>Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский

Предложен единый механизм горения безметалльных смесей связующих, способных к самостоятельному горению, с инертными или активными наполнителями. Разработана математическая модель горения таких смесей, учитывающая искривление поверхности горения прослоек связующего и вызванное этим изменение его скорости горения. Выполнены параметрические исследования разработанной модели и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными по горению смесей активных связующих с SiO<sub>2</sub>, октогеном, ПХА и CL-20. Показано, что предложенный механизм горения и разработанная модель позволяют с единых позиций объяснить всю имеющуюся совокупность экспериментальных данных для рассматриваемого класса смесей.

Ключевые слова: конденсированные смеси, активное связующее, октоген, перхлорат аммония, CL-20, скорость горения.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние 40 лет достаточно подробно изучены и описаны (качественно и количественно) закономерности горения смесей неактивного связующего с перхлоратом аммония [1]. Вместе с тем, прогресс в области энергетических материалов в настоящее время в значительной степени связан с использованием смесей на основе энергетических (активных) связующих, способных к самостоятельному горению. В качестве наполнителей в таких смесях часто используются октоген (НМХ) и перхлорат аммония (ПХА). Накопленные в настоящее время экспериментальные данные по горению смесей активного связующего с октогеном [2–9] показывают принципиальное отличие этого процесса от закономерностей горения смесей ПХА с неактивным связующим, а механизмы и модели, лежащие в основе объяснения горения ПХА с неактивным связующим, не всегда могут быть использованы для объяснения закономерностей горения смесей активных связующих с активными или инертными наполнителями.

Для изучения горения смесевых систем часто используется энергетический подход, в

основе которого лежат представления об изменении теплового баланса на поверхности горения при добавлении в смесь различных дисперсных компонентов. При этом считается, что одни порошкообразные компоненты выделяют дополнительное тепло непосредственно в зоне горения, что приводит к повышению скорости горения смеси в целом, в то время как роль других дисперсных компонентов сводится к поглощению тепла в этой зоне и, как результат, к снижению скорости горения смеси. На основе таких рассуждений в большинстве случаев строится качественное объяснение процесса горения различных смесевых систем.

Вместе с тем существует класс смесей, горение которых, на наш взгляд, можно изучать без непосредственного привлечения энергетических рассуждений. К таким составам относятся, в первую очередь, смеси связующих, способных к самостоятельному горению, с порошкообразными компонентами разной природы, как инертными (SiO<sub>2</sub>), так и способными к самостоятельному горению (октоген, ПХА и др.).

Экспериментальные данные по горению таких смесей приведены в [2–9].

Установлено [8], что скорость горения смесей нитроглицерина (скорость горения которого  $u_b = 12.2$  мм/с при  $p = 8$  МПа) в качестве связующего с крупными (800 ÷ 1000 мкм) частицами SiO<sub>2</sub> практически не отличается

от скорости горения чистого нитроглицерина при массовом содержании частиц  $\text{SiO}_2$  в смеси вплоть до 70 %. Аналогичный результат получен и для смеси нитроглицерина с крупными (800 ÷ 1 000 мкм) частицами октогена.

Скорость горения смесей баллистического пороха А (скорость горения которого  $u_b = 15.0$  мм/с при  $p = 8$  МПа) в качестве связующего с крупными (1 000 мкм) частицами  $\text{SiO}_2$  незначительно (<5 %) ниже скорости горения чистого пороха А при массовом содержании  $\text{SiO}_2$  в смеси вплоть до 50 % [8].

Это означает, что и крупные частицы  $\text{SiO}_2$ , являющиеся инертными в интересующем нас температурном диапазоне, и крупные частицы октогена, разлагающиеся с экзотермическим эффектом, большим, чем у чистого связующего, оказывают незначительное влияние на процесс горения смеси.

Еще более поразительными и необъяснимыми с позиции энергетического подхода являются данные по горению смесей быстрогорящих ( $u_b = 21.2 \div 43.6$  мм/с при  $p = 8$  МПа) связующих на основе нитроглицерина (с различными пластификаторами) с мелкими (17 ÷ 20 мкм) частицами  $\text{SiO}_2$  и октогена. Установлено [8], что скорость горения таких смесей (с  $\text{SiO}_2$  и с октогеном) существенно снижается по сравнению со скоростью горения чистого связующего, причем тем сильнее, чем больше массовое содержание частиц в смеси. При этом скорости горения смесей и с  $\text{SiO}_2$ , и с октогеном практически совпадают во всем диапазоне массового содержания частиц в смеси (вплоть до 60 % по массе).

Аналогичные результаты получены в работах [2–7].

Из этих данных следует, что в некоторых смесях (с быстрогорящими активными связующими) частицы октогена и  $\text{SiO}_2$  одинакового размера (как крупные, так и мелкие) одинаково воздействуют на скорость горения смеси. Однако напрашивающийся вывод о том, что частицы октогена в к-фазе всегда ведут себя как инертный наполнитель, а потому их поведение в зоне горения не отличается от поведения истинно инертных частиц  $\text{SiO}_2$ , является несостоятельным. Это иллюстрируют экспериментальные данные [8] по горению смесей на основе нитроглицерина или пороха А в качестве связующего с мелкими (20 и 40 мкм) частицами октогена. Для этих смесей скорость горения также меньше скорости горения чистого свя-

зующего, но зависимость скорости горения от содержания наполнителя оказывается немонотонной: при малых концентрациях частиц октогена в смеси (до 40 % для смесей на основе пороха А и до 60 % для смесей на основе нитроглицерина) скорость горения падает с увеличением содержания частиц, в то время как при больших концентрациях частиц она увеличивается с ростом содержания октогена. Аналогичные результаты получены в работе [9]. Эти зависимости несовместимы с представлением о том, что октоген в смесях с активным связующим ведет себя как инертный наполнитель, тем более что совершенно иная закономерность наблюдается для смесей на основе этих же связующих с мелкими (17 мкм) частицами  $\text{SiO}_2$  [8]: монотонное снижение скорости горения во всем исследованном диапазоне массовых содержаний частиц (до 70 %).

Для рассмотренных выше смесей скорость горения чистого связующего была выше или близка к скорости горения чистого октогена.

Экспериментальные данные [8] показывают, что для смесей на основе октогена и медленногорящих связующих ( $u_b = 2.7 \div 2.9$  мм/с при  $p = 8$  МПа) закономерности горения принципиально отличаются от описанных выше.

В работе [8] приведены данные для трех смесей на основе разных медленногорящих связующих с мелким (20 мкм) октогеном. Оказалось, что скорость горения двух из них (соответственно  $u_b = 2.7$  и  $2.9$  мм/с при  $p = 8$  МПа) растет с ростом массового содержания октогена в смеси вплоть до  $\approx 20$  %, а далее остается практически постоянной вплоть до  $\approx 50$  %, в то время как для одного из медленногорящих связующих ( $u_b = 7$  мм/с при  $p = 8$  МПа) скорость горения смеси практически не зависит от содержания октогена, что аналогично свойствам смесей быстрогорящих связующих с крупными частицами. При этом скорости горения смесей этих же связующих с мелкими (20 мкм) частицами  $\text{SiO}_2$  монотонно падают с увеличением содержания частиц в смеси.

Даже если допустить, что октоген в определенных условиях ведет себя как инертный наполнитель, мы должны были бы, используя энергетический подход, принять во внимание тепло, отбираемое из зоны горения и идущее на нагрев инертных частиц, что должно привести к снижению скорости горения смесей как с мелкими, так и с крупными частицами (хотя и в разной степени). Более того, учитывая су-

ущественное различие теплофизических свойств  $\text{SiO}_2$  и октогена, тепловой эффект от действия этих частиц, даже если считать их инертными, должен быть разным.

Все это указывает на то, что в рамках энергетического подхода, в котором частицы наполнителя рассматриваются либо как источники, либо как поглотители тепла, действующие в зоне горения, появляются существенные трудности при объяснении закономерностей горения смесей на основе связующих, способных к самостоятельному горению.

Более того, анализ экспериментальных данных [8] дает основание для вывода о том, что такие физические свойства наполнителей, как плотность, удельная теплоемкость, теплопроводная способность, теплопроводность и др., слабо влияют на горение таких смесей. Это означает, что влияние наполнителя носит скорее геометрический, чем физический характер, иными словами, обусловлено в первую очередь формированием внутренней структуры топлива, которая определяется взаимным расположением частиц, формой и толщиной прослоек связующего между частицами и т. д. По этой причине определяющим параметром системы является не массовое содержание наполнителя в смеси, а его объемное содержание, от которого зависит микроструктура смеси.

Отметим, что для объяснения столь отличающегося поведения смесей с разными связующими и разными (как по свойствам, так и по размерам частиц) наполнителями часто используют представления о существовании нескольких принципиально разных механизмов горения для различных смесей [8, 9]. Это относится к смесям с медленно- и быстрогорящими связующими, к смесям с крупными и мелкими частицами наполнителя и тем более к смесям с активным и инертным наполнителями [8, 9].

В настоящей работе предлагается модель, позволяющая с единых позиций объяснить всю совокупность имеющихся экспериментальных данных по горению смесей связующих, способных к самостоятельному горению, с дисперсными наполнителями, которые могут быть как способными к самостоятельному горению (октоген, ПХА, CL-20), так и инертными ( $\text{SiO}_2$ ).

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ЧАСТИЦАМИ

Основные допущения модели:

1) скорость горения смеси определяется выгоранием прослоек связующего между частицами наполнителя;

2) скорость горения связующего в прослойках между частицами наполнителя отличается от скорости горения чистого связующего;

3) изменение скорости горения прослоек связующего между частицами наполнителя обусловлено, главным образом, искривлением поверхности горения связующего [10];

4) скорость горения частиц дисперсных компонентов равна стационарной скорости горения этих компонентов как индивидуальных веществ.

Поясним эти допущения.

Схема распространения горения по прослойкам связующего в смеси связующего, способного к самостоятельному горению, с инертными частицами показана на рис. 1.

Как следует из рис. 1, скорость горения смеси на основе связующего, способного к самостоятельному горению, и инертного порошкообразного наполнителя должна определяться выражением

$$u = u_b^* f(\alpha), \quad (1)$$

где  $u_b^*$  — скорость горения связующего в прослойках между частицами наполнителя;  $f(\alpha)$  — функция, зависящая только от объемного содержания наполнителя в смеси ( $\alpha$ ),  $0 < f(\alpha) \leq 1$ .

Функция  $f(\alpha)$  имеет простой физический смысл. Пусть средняя поверхность горения

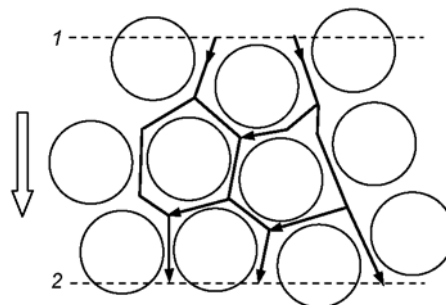


Рис. 1. Схема распространения горения в смеси по прослойкам связующего между частицами наполнителя:

толстой светлой стрелкой указано направление горения смеси в целом, темными стрелками — направления горения прослоек связующего; 1, 2 — начальное и конечное положения средней поверхности горения смеси в целом

смеси переместилась за некоторое время на расстояние  $w$ ; за это время поверхность горения прослоек связующего проходит искривленный путь между частицами наполнителя, равный  $L \geq w$ . В силу случайной структуры топлива, длина пути  $L$  различна для разных прослоек связующего. Поэтому

$$f(\alpha) = \frac{w}{\langle L \rangle},$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает осреднение по разным прослойкам.

Можно сказать, что выгорание прослоек связующего аналогично случайному блужданию некоторой точки с постоянной по модулю скоростью  $u_b^*$  в пространстве между частицами наполнителя. Функция  $f(\alpha)$  является чисто геометрической характеристикой дисперсной системы и может быть найдена, например, путем моделирования структуры смеси.

Анализ данных работы [8] (линии 1–3 на рис. 3 [8]) показывает, что

$$f(\alpha) \approx 1, \quad (2)$$

по крайней мере, при  $\alpha \leq 70\%$ . Можно ожидать, что заметное отклонение  $f(\alpha)$  от единицы будет только для смесей с содержанием наполнителя, близким к плотной упаковке. Отметим, что условие (2) необходимо для согласования с экспериментальными данными [8]; оно используется в настоящей работе в качестве одного из допущений модели.

В работе [10] показано, что скорость горения конденсированного энергетического материала (в данном случае связующего, способного к самостоятельному горению) существенно зависит от кривизны его поверхности горения. В частности, если поверхность горения выгнута в сторону к-фазы, то скорость горения энергетического материала меньше скорости его горения в тех же условиях, но с плоской поверхностью горения. Более того, существует критическое значение кривизны поверхности, выше которого горение становится невозможным.

Очевидно, при горении прослоек активного связующего между частицами наполнителя в смеси поверхность горения связующего не остается плоской; она искривляется, причем кривизна зависит как от размеров частиц, так и от толщины прослоек связующего, которая, в свою очередь, зависит от объемного содержания частиц в смеси. Таким образом, скорость

горения связующего в прослойках между частицами наполнителя  $u_b^*$  отличается от адiabатической скорости горения чистого связующего  $u_b$ .

В общем случае отношение

$$Z_b = \frac{u_b^*}{u_b} \quad (3)$$

определяется локальной кривизной поверхности горения связующего [10], а также изменением теплового баланса на поверхности его горения за счет теплообмена между зоной горения связующего и частицами наполнителя и выделения/поглощения тепла при горении (разложении, плавлении) частиц наполнителя.

Проведенный выше анализ экспериментальных данных [8] показывает, что, по крайней мере, в исследованных смесях физические и химические свойства частиц наполнителя слабо влияют на скорость горения смеси, так как инертные частицы  $\text{SiO}_2$  и способные к самостоятельному горению с существенным экзотермическим эффектом частицы октогена при одинаковых размерах в ряде случаев оказывают одинаковое влияние на скорость горения смеси [8]. Это указывает на то, что основным фактором, определяющим отношение  $Z_b$ , является геометрический — искривление поверхности горения прослоек связующего.

Как показано в [10], в асимптотическом приближении малой кривизны поверхности горения (которое мы используем ниже) безразмерная скорость  $Z_b$  удовлетворяет уравнению

$$Z_b = \exp\left(-\frac{2kK_0}{Z_b}\right), \quad (4)$$

которое позволяет объяснить критические условия горения энергетических материалов и аномально большие падения их скорости на пределе горения. Здесь  $k$  — безразмерная температурная чувствительность скорости горения связующего в феноменологической теории нестационарного горения [11, 12];  $K_0 = \kappa K / u_b$  — безразмерная средняя кривизна поверхности горения;  $\kappa$  — температуропроводность связующего;  $K$  — размерная средняя кривизна поверхности горения.

Уравнения (1)–(4) мы применяем как для инертных частиц наполнителя, так и для частиц, способных к самостоятельному горению. Как показано далее, различие между инертными и активными частицами наполнителя заключается в том, что они по-разному искривляют поверхность горения прослоек связующего.

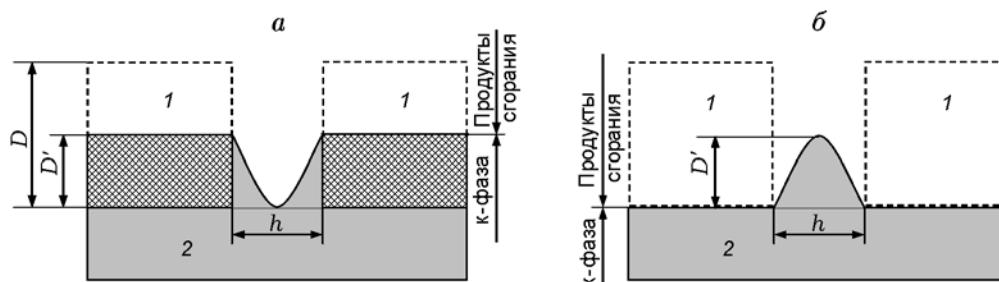


Рис. 2. Схема выгорания компонентов в смеси связующего и дисперсного наполнителя, способных к самостоятельному горению:

1 — частицы наполнителя, 2 — связующее; штриховой линией показана исходная частица, заштрихованная область — остаток частицы к рассматриваемому моменту времени; *a* — связующее выгорает быстрее частицы, *b* — связующее выгорает медленнее частицы

С учетом (2) приходим к выводу, что скорость горения смесей на основе связующих, способных к самостоятельному горению, равна скорости горения прослоек связующего между частицами наполнителя с учетом искривления их поверхности горения:

$$Z \equiv \frac{u}{u_b} = Z_b. \quad (5)$$

Далее это допущение позволит нам объяснить всю имеющуюся совокупность экспериментальных данных.

### КРИВИЗНА ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕНИЯ ПРОСЛОЕК СВЯЗУЮЩЕГО

Для того чтобы воспользоваться уравнением (4), определим вначале кривизну поверхности горения прослоек связующего, которая зависит от объемного содержания наполнителя и закономерностей горения частиц и связующего.

Рассмотрим простейшую модель, связывающую кривизну поверхности горения прослоек связующего с толщиной прослойки  $h$  и особенностями горения компонентов смеси (рис. 2). В модели используются следующие допущения.

1. Частицы наполнителя имеют форму куба и расположены в узлах кубической решетки. Отличие формы реальных частиц от кубической и случайное расположение частиц в смеси учтены введением коэффициентов согласования. Можно ожидать, что в более сложных моделях, например в воспроизводящих случайное размещение сферических частиц в смеси, удастся существенно уменьшить диапазон коэффициентов согласования или даже сделать их постоянными.

2. В центральной части прослойки связующего скорость горения равна  $u_b^*$  и зависит от кривизны поверхности горения связующего в этой части.

3. Перемещение поверхности горения связующего на границе с частицей наполнителя равно перемещению поверхности горения частицы наполнителя. В частности, если наполнитель инертный ( $\text{SiO}_2$ ), точка пересечения поверхности горения связующего и частицы остается неподвижной. Таким образом, считается, что форма поверхности горения прослойки связующего определяется перемещением двух ее точек — в центре прослойки и на границе с частицей.

4. Поверхность горения прослойки связующего имеет параболическую форму. Таким образом, ее кривизна определяется соотношением (см. рис. 2)

$$K = \pm 8bD'/h^2, \quad (6)$$

где знак «+» берется, если поверхность горения выгнута в сторону к-фазы (рис. 2, *a*), и знак «-», если поверхность выгнута в сторону продуктов сгорания (рис. 2, *b*);  $b$  — коэффициент, учитывающий пространственную геометрию поверхности горения прослойки связующего [10]:  $b = 0.5$  соответствует цилиндрической поверхности,  $b = 1$  — сферической поверхности, в общем случае  $0.5 \leq b \leq 1$ . Величина  $D'$  является результатом взаимного перемещения поверхности горения прослойки связующего в ее центральной части и поверхности горения частицы за счет горения последней (см. рис. 2). Рассмотрим это более подробно.

Произвольную частицу (как инертную, так и способную к самостоятельному горению)

можно характеризовать временем задержки воспламенения  $t_{ign}$  и средней скоростью горения  $u_p$ . Для инертной частицы  $t_{ign} = \infty$ . Как будет доказано далее, время задержки воспламенения играет решающую роль в формировании закономерностей горения рассматриваемых систем. Возможны три ситуации.

1. За время сгорания (вертикальной) прослойки связующего между частицами наполнителя  $D/u_b^*$  частица не успевает воспламениться:

$$t_{ign} \geq D/u_b^*. \quad (7)$$

В этом случае

$$D' = D. \quad (8)$$

2. За время сгорания  $D/u_b^*$  частица успевает воспламениться, но не успевает полностью сгореть (см. рис. 2, а):

$$t_{ign} < D/u_b^* < t_{ign} + D/u_p. \quad (9)$$

В этом случае

$$D/u_b^* = t_{ign} + (D - D')/u_p$$

или

$$D' = u_p t_{ign} + D(1 - u_p/u_b^*). \quad (10)$$

3. Частица успевает воспламениться и полностью сгореть раньше, чем выгорит прослойка связующего между частицами (см. рис. 2, б):

$$D/u_b^* \geq t_{ign} + D/u_p. \quad (11)$$

В этом случае

$$(D - D')/u_b^* = t_{ign} + D/u_p$$

или

$$D' = D(1 - u_b^*/u_p) - u_b^* t_{ign}. \quad (12)$$

Введем безразмерные параметры:

$$\delta = \frac{D'}{D}, \quad \tau_{ign} = \frac{u_b t_{ign}}{D}, \quad (13)$$

$$\eta = \frac{u_b h}{\alpha}, \quad \xi = \frac{u_b D}{\alpha}, \quad \beta = \frac{u_b}{u_p}.$$

Собирая соотношения (7)–(12), получаем

$$\delta = \begin{cases} 1, & Z_b \tau_{ign} \geq 1, \\ 1 + (Z_b \tau_{ign} - 1) \frac{1}{\beta Z_b}, & (1 - \beta Z_b) < Z_b \tau_{ign} < 1, \\ -(1 - \beta Z_b) + Z_b \tau_{ign}, & Z_b \tau_{ign} \leq (1 - \beta Z_b). \end{cases} \quad (14)$$

Здесь принято, что  $\delta > 0$ , если поверхность горения выгнута в сторону к-фазы (см. рис. 2, а), и  $\delta < 0$ , если поверхность горения выгнута в сторону продуктов сгорания (см. рис. 2, б).

Соотношение (14) с единых позиций описывает влияние и инертных ( $\text{SiO}_2$ ), и активных (октоген, ПХА и др.) частиц на скорость горения смесей на основе активного связующего.

Учитывая (4), скорость горения прослоек связующего определяется решением уравнения

$$Z_b = \exp\left(-\frac{k_0 \delta \xi}{\eta^2 Z_b}\right), \quad (15)$$

где  $k_0 = 16bk$ ;  $\delta$  определяется соотношением (14).

### ВРЕМЯ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

Далее рассматриваются только бинарные смеси, т. е. смеси активного связующего и одного порошкообразного наполнителя.

Рассмотрим подробнее время задержки воспламенения частиц, способных к самостоятельному горению (октогена и ПХА), в смеси с активным связующим. Обозначим через  $t_{ign}^\infty$  время задержки воспламенения одиночной частицы, помещенной в активное связующее.

Проанализируем физическую причину задержки воспламенения частиц на примере октогена.

Экспериментальные исследования [9] неизотермического термораспада нитроглицеринуретанового связующего и октогена как индивидуальных веществ, выполненные на дифференциально-сканирующем калориметре при скорости нагрева  $80^\circ\text{C}/\text{мин}$ , показали, что термораспад связующего начинается при температуре  $160^\circ\text{C}$ , имеет максимальную скорость при  $230^\circ\text{C}$  и полностью завершается к  $280^\circ\text{C}$ . Термораспад же октогена начинается при  $290^\circ\text{C}$ , протекает с максимальной скоростью при  $305^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $320^\circ\text{C}$ .

Аналогичные результаты имеются и для частиц ПХА [13].

Выход частицы на поверхность горения связан с выгоранием прослойки связующего, покрывающей частицу. Так как связующее разлагается при более низких температурах, чем октоген и ПХА, можно утверждать, что в момент выхода на поверхность горения температура этих частиц существенно меньше температуры начала их термического разложения.

Таким образом, при распространении волны горения по смеси активного связующего с активными частицами горение «передается» от вещества с одними свойствами волны горения (связующего) к веществу с другими свойствами волны (октогену, ПХА). При этом происходит перестройка волны горения (ее структуры, температуры поверхности горения, плавления и т. д.), которая занимает определенное время — период задержки воспламенения. В случае активного связующего задержка воспламенения отсутствует, так как его горение происходит непрерывно вдоль прослоек между частицами.

С ростом объемного содержания активных частиц в смеси среднее расстояние между ними уменьшается и частицы начинают влиять друг на друга в процессе горения смеси. В частности, варьирование толщины прослоек между частицами приводит к изменению условий нагрева частиц в волне горения. Очевидно, чем меньше толщина прослоек связующего между частицами октогена/ПХА (т. е. чем выше их объемное содержание в смеси), тем ближе структура волны горения смеси к структуре волны горения в чистом октогене/ПХА. На это указывает тот экспериментальный факт [8], что скорости горения смесей с высоким содержанием октогена приближаются к скорости горения чистого октогена, в котором отсутствует задержка воспламенения при переходе горения от одних слоев к другим.

Таким образом, мы приходим к выводу, что время задержки воспламенения активных частиц в смеси должно зависеть от толщины прослоек связующего  $h$ , а следовательно, от объемного содержания частиц в смеси  $\alpha$ :  $t_{ign} = t_{ign}(h)$ . При  $h \rightarrow 0$  смесь связующего с октогеном/ПХА приближается по своим свойствам к чистому октогену/ПХА и  $t_{ign}(0) = 0$ . При  $\alpha \rightarrow 0$  толщина прослоек  $h \rightarrow \infty$ , что соответствует воспламенению одиночных частиц в связующем:  $t_{ign}(\infty) = t_{ign}^\infty$ . Таким образом,

функция  $t_{ign}(h)$  должна быть монотонно убывающей с указанными выше пределами.

Простейшая функция, удовлетворяющая этим условиям, имеет вид

$$t_{ign}(h) = t_{ign}^\infty(1 - \exp(-\gamma h)), \quad (16)$$

где  $\gamma$  — параметр смеси, не зависящий от  $h$ ; из общих соображений  $\gamma^{-1}$  имеет порядок толщины прогретого слоя топлива, т. е.  $\gamma \sim u_b^*/\alpha$ . Соотношение (16) учитывает коллективные эффекты на поверхности горения.

В безразмерном виде

$$\tau_{ign}(\eta) = \tau_{ign}^\infty(1 - \exp(-\gamma_0 Z_b \eta)), \quad (17)$$

где  $\tau_{ign}^\infty = u_b t_{ign}^\infty / D$  является функцией безразмерного диаметра частиц  $\xi$  и физико-химических свойств связующего и частиц;

$$\gamma_0 = \gamma \alpha / u_b^* \quad (18)$$

— постоянная характеристика смеси.

В общем случае время воспламенения  $t_{ign}^\infty$  одиночной частицы, помещенной в связующее, зависит от ее размера, скорости горения связующего и свойств связующего и частицы.

Для частиц ПХА в полимерном неактивном связующем в работе [14] получена зависимость (см. также [1])

$$t_{ign}^\infty = C \frac{D^{n+1}}{u_b^*}, \quad (19)$$

где  $n = 0.7$ ,

$$C = C_0 \frac{T_m - T_0}{T_r - T_0}, \quad (20)$$

$T_m$  — температура плавления частицы,  $T_0$  — начальная температура заряда,  $C_0$ ,  $T_r$  — постоянные.

Примем, что зависимость (19) справедлива и для других активных частиц, в частности для октогена и СЛ-20, при этом параметры  $n$  и  $C$  подбираются в процессе идентификации модели. Отметим, что в работе [7] зависимость (19) при  $n = 0.7$  использовалась для расчета скорости горения смесей на основе октогена и неактивного связующего НТРВ.

В безразмерном виде

$$\tau_{ign}^\infty = \tau_0^\infty \frac{\xi^n}{Z_b}, \quad (21)$$

где  $\tau_0^\infty$  — безразмерная постоянная характеристика смеси, для инертных частиц  $\tau_0^\infty = \infty$ .

Система уравнений (14), (15), (17), (21) полностью определяет зависимость скорости горения прослойки связующего между частицами наполнителя (как инертного, так и активного) от безразмерной толщины прослойки  $\eta$  при заданных параметрах системы  $\beta$ ,  $k_0$ ,  $\gamma_0$ ,  $\tau_0^\infty$ ,  $n$ ,  $\xi$ .

### ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОСЛОЕК СВЯЗУЮЩЕГО

В реальных смесевых системах толщина прослоек связующего  $h$  зависит от объемного содержания частиц наполнителя в смеси  $\alpha$ .

Для монодисперсных порошков средний объем смеси, приходящийся на одну частицу, составляет  $V_1 = \pi D^3/6\alpha$  для сферических частиц и  $V_1 = D^3/\alpha$  для кубических частиц. В общем случае  $V_1 = \sigma^3 D^3/\alpha$ , где  $\sigma$  — коэффициент порядка единицы, зависящий от формы частиц. Характерный размер ячейки, приходящейся на одну частицу,  $L_1 = V_1^{1/3} = (\sigma/\alpha^{1/3})D$ . Характерная толщина прослойки связующего между частицами  $h = L_1 - \chi D$ , где  $\chi$  — коэффициент порядка единицы, зависящий от формы частиц.

Таким образом,

$$h = \left( \frac{\sigma}{\alpha^{1/3}} - \chi \right) D \quad (22)$$

или в безразмерном виде

$$\eta = \left( \frac{\sigma}{\alpha^{1/3}} - \chi \right) \xi. \quad (23)$$

Между параметрами  $\alpha$  и  $\chi$  существует определенная связь, так как оба зависят только от формы частиц. Очевидно, при любых допустимых  $\alpha$  должно быть  $h \geq 0$ . Если ввести  $\alpha_{\max}$  — объемное содержание порошка в смеси при плотной упаковке, то должно быть

$$\frac{\sigma}{\alpha_{\max}^{1/3}} \geq \chi. \quad (24)$$

Теоретически для одинаковых сферических частиц  $\alpha_{\max} = 0.74$  (отметим, что во всех приведенных выше формулах  $\alpha$  выражено в долях, т. е.  $0 \leq \alpha \leq 1$ ). Реальные порошки не являются монодисперсными, поэтому параметр  $\alpha_{\max}$  может заметно отличаться от значения 0.74, однако должен быть порядка единицы.

Можно записать

$$\chi = k_\chi \frac{\sigma}{\alpha_{\max}^{1/3}},$$

где  $k_\chi \leq 1$ .

Рассматривая  $\alpha_{\max}$  в качестве коэффициента согласования, примем  $k_\chi = 1$ , тогда

$$\chi = \frac{\sigma}{\alpha_{\max}^{1/3}}. \quad (25)$$

В этом случае под  $\alpha_{\max}$  следует понимать не содержание порошка в смеси при плотной упаковке, а некоторое предельное (эффективное) содержание порошка, при котором толщина прослойки между частицами  $\eta = 0$ . Для реальных смесей формулу (23) следует рассматривать как некоторую аппроксимацию, поэтому коэффициент согласования  $\alpha_{\max}$  не обязательно будет меньше единицы (см. далее).

Отметим, что наибольшую ошибку зависимость (23), (25) дает для смесей, близких к плотной упаковке частиц наполнителя. Для смесей, далеких от плотной упаковки, неточность задания параметра  $\chi$  менее ощутима. Учитывая, что смеси, близкие к плотной упаковке частиц наполнителя, не представляют практического интереса ввиду плохих физико-механических характеристик, а некоторые из них (особенно с инертным наполнителем) не способны к самостоятельному горению уже при объемном содержании наполнителя  $\alpha$ , существенно меньшем  $\alpha_{\max}$ , аппроксимация (23), (25) может считаться вполне приемлемой для практических расчетов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость горения смеси на основе активного связующего при заданном объемном содержании наполнителя определялась решением системы уравнений (14), (15), (17), (21), (23), (25). Решение этой системы позволяет найти зависимость  $Z_b(\alpha)$  при заданных значениях параметров модели  $\beta$ ,  $k_0$ ,  $\gamma_0$ ,  $\tau_0^\infty$ ,  $\xi$ ,  $\sigma$ ,  $n$ ,  $\alpha_{\max}$ .

Во всех расчетах параметры  $\beta$  и  $\xi$  приняты равными их теоретическим значениям, определенным по адиабатическим скоростям горения связующего ( $u_b$ ) и октогена или ПХА ( $u_p$ ), как индивидуальных веществ, и по среднемассовому размеру частиц; температуропроводность связующих во всех расчетах принята равной  $\varkappa = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Остальные параметры подбирали в процессе идентификации модели,



исходя из условия наилучшего совпадения расчета с соответствующими экспериментальными данными.

Оказалось, что практически для всех экспериментальных данных для смесей связующих с октогеном можно принять

$$\tau_0^\infty = 1, \quad n = -0.4, \quad \gamma_0 = 1.2. \quad (26)$$

Для смесей с  $\text{SiO}_2$ , очевидно,

$$\tau_0^\infty = \infty. \quad (27)$$

Наиболее сильно варьировались от опыта к опыту параметры  $\sigma$ ,  $\alpha_{\text{max}}$ , в меньшей степени — параметр  $k_0$ .

Результаты расчетов для смесей, исследованных в работе [8], и соответствующие экспериментальные данные [8] представлены на рис. 3 и 4. Экспериментальные данные [8] были обработаны в координатах  $(Z, \alpha)$ , где объемное содержание частиц в смеси  $\alpha$  связано с их массовым содержанием  $m$  очевидным соотношением  $\alpha = 1 / \left( 1 + \frac{\rho_p}{\rho_b} \frac{1-m}{m} \right)$ , где  $\rho_b$ ,  $\rho_p$  — плотности связующего и частиц наполнителя соответственно. Отметим, что во всех вышеприведенных формулах  $\alpha$  измеряется в долях; на графиках  $\alpha$  дано в процентах.

Скорости горения связующих и их плотности приведены в табл. 1. Данные по связующим 1–9 взяты из работы [8], номера этих связующих в табл. 1 соответствуют их номерам в работе [8].

Параметры  $k_0$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha_{\text{max}}$ , использованные в разных расчетах, представлены в табл. 2. Номер варианта расчета совпадает с номером смеси и с номером линии на рисунках.

Из рис. 3 и 4 следует, что расчеты по предложенной модели качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными работы [8].

Для более полной идентификации модели рассмотрим зависимости скорости горения смесей, состоящих из нитроглицеринуретанового связующего АГСВЗ и октогена, от содержания частиц октогена в широком диапазоне размеров частиц [9]. В смесях использовались порошки октогена со среднемассовыми размерами 8, 40, 80 и 140 мкм. Смеси сжигали при давлениях 4 и 10 МПа. В этом диапазоне давлений скорости горения связующего и октогена, как индивидуальных веществ, близки (см. табл. 1, связующее 10 и октоген). Скорость горения смесей определялась в установке постоянного объема

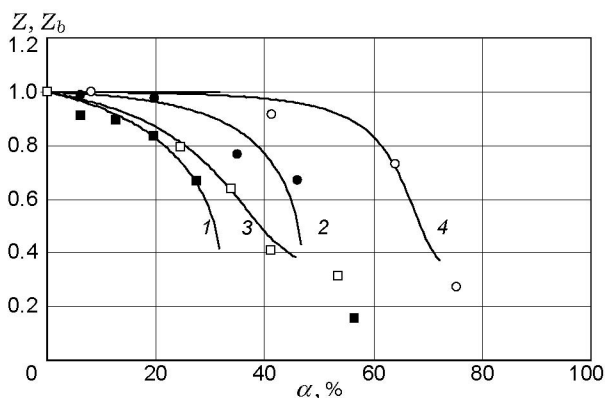


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные [8] зависимости скорости горения смесей от объемного содержания наполнителя:

варианты расчетов — линии 1–4, варианты смесей: ■ — 1, ● — 2, □ — 3, ○ — 4 (см. табл. 2)

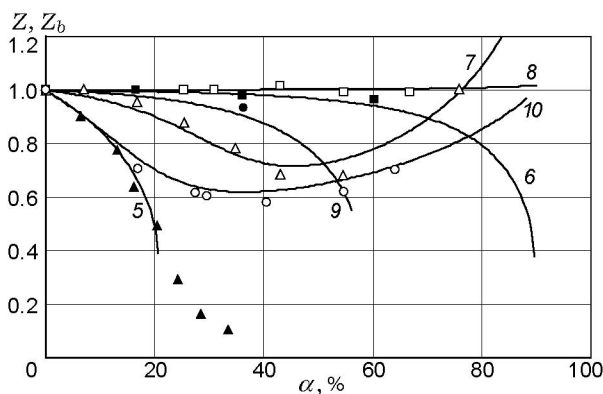


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные [8] зависимости скорости горения смесей от объемного содержания наполнителя:

варианты расчетов — линии 5–10, варианты смесей: ▲ — 5, ■ — 6, △ — 7, □ — 8, ● — 9, ○ — 10 (см. табл. 2)

СВЧ-методом на отвержденных образцах диаметром 50 мм.

На рис. 5, 6 показаны результаты экспериментов [9]. Видно, что почти во всем диапазоне объемного содержания октогена скорость горения смеси меньше скорости горения связующего как монотоплива. Зависимость скорости горения смеси от объемного содержания октогена немонотонна: она имеет минимум при объемном содержании октогена в смеси 40 ÷ 60 % при давлении 4 МПа и 30 ÷ 50 % при давлении 10 МПа. При этом минимальное значение скорости горения смеси уменьшается с уменьшением размеров частиц октогена и сдвигается в сторону меньшего содержания наполнителя.

Таблица 1

Параметры связующих, использованных в смесях

Номер связующего	Состав связующего	$u_b$ , мм/с	$\rho_b$ , г/см <sup>3</sup>
1	НГЦ + АП (1:1)	43.6 ( $p = 8$ МПа)	1.500
4	Порох А	15.0 ( $p = 8$ МПа)	1.600
5	НГЦ	12.2 ( $p = 8$ МПа)	1.560
6	НГЛ	7.0 ( $p = 8$ МПа)	1.472
8	НГЛ + ДБФ (4:1)	2.9 ( $p = 8$ МПа)	1.379
9	ДНДЭГ + ДБФ (9:1)	2.7 ( $p = 8$ МПа)	1.353
10	АГСВ3	7.3 ( $p = 4$ МПа) 13.2 ( $p = 10$ МПа)	1.520
11	АГС [15]	$0.159p^{0.513}$ ( $p \leq 21.5$ атм) $0.0784p^{0.748}$ ( $p \geq 21.5$ атм)	1.360
12	АГСВ1 [16]	16.9 ( $p = 10$ МПа)	1.460
—	Октоген	8.0 ( $p = 4$ МПа) 14.7 ( $p = 8$ МПа) 17.7 ( $p = 10$ МПа)	1.960
—	Частицы ПХА [1]	$3.8p^{0.45}/D^{0.15}$ ( $p$ — в атм, $D$ — в мкм)	1.950
—	CL-20	30.5 ( $p = 10$ МПа)	2.04

Примечание. НГЦ — нитроглицерин, АП — азидопластификатор, НГЛ — нитроглицоль, ДБФ — дибутилфталат, ДНДЭГ — динитрат диэтиленгликоля, АГСВ — нитроглицеринуретановое связующее, АГС — полдиуретановый каучук и пластификатор, являющийся смесью нитроэфиров.

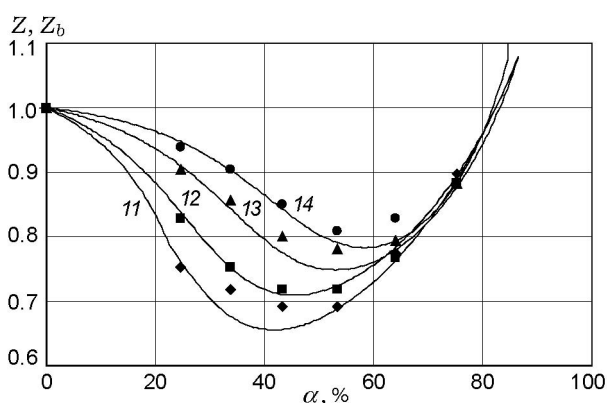


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные [9] зависимости скорости горения смесей на основе связующего АГСВ3 (связующее 10) от объемного содержания наполнителя при  $p = 4$  МПа: варианты расчетов — линии 11–14, варианты смесей:  $\blacklozenge$  — 11,  $\blacksquare$  — 12,  $\blacktriangle$  — 13,  $\bullet$  — 14 (см. табл. 2)

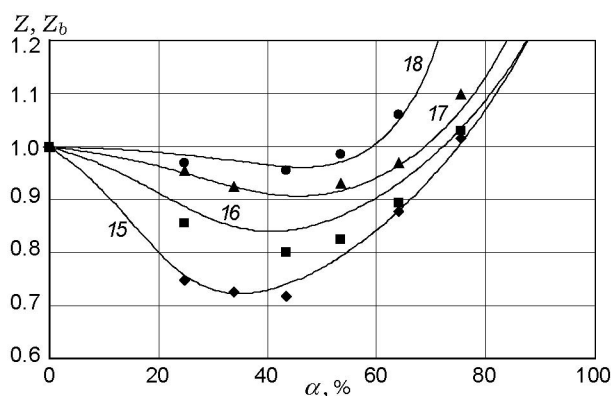


Рис. 6. Расчетные (линии) и экспериментальные [9] зависимости скорости горения смесей на основе связующего АГСВ3 (связующее 10) от объемного содержания наполнителя при  $p = 10$  МПа: варианты расчетов — линии 15–18, варианты смесей:  $\blacklozenge$  — 15,  $\blacksquare$  — 16,  $\blacktriangle$  — 17,  $\bullet$  — 18 (см. табл. 2)

Таблица 2  
 Параметры модели, использованные в расчетах

Номер варианта	Состав смеси (размер частиц)	$k_0$	$\sigma$	$\alpha_{\max}$
1	Св. 1 + SiO <sub>2</sub> (17 мкм)	1	1.3	1
2	Св. 1 + SiO <sub>2</sub> (1 000 мкм)	1	0.4	0.77
3	Св. 1 + HMX (20 мкм)	1	1.2	1
4	Св. 1 + HMX (1 000 мкм)	1	0.9	0.8
5	Св. 5 + SiO <sub>2</sub> (17 мкм)	1.5	1.9	1.2
6	Св. 5 + SiO <sub>2</sub> (900 мкм)	1.5	1.9	1.2
7	Св. 5 + HMX (20 мкм)	1.5	2.9	0.85
8	Св. 5 + HMX (900 мкм)	1.5	1.9	1.2
9	Порох А + SiO <sub>2</sub> (1 000 мкм)	5	1.5	1
10	Порох А + HMX (40 мкм)	5	1.4	0.9
11	Св. 10 + HMX (8 мкм)	1	5	0.87
12	Св. 10 + HMX (40 мкм)	1	2	0.87
13	Св. 10 + HMX (80 мкм)	1	1.6	0.87
14	Св. 10 + HMX (140 мкм)	1	1.4	0.83
15	Св. 10 + HMX (8 мкм)	1	3	0.95
16	Св. 10 + HMX (40 мкм)	1	1.15	0.95
17	Св. 10 + HMX (80 мкм)	1	0.9	0.9
18	Св. 10 + HMX (140 мкм)	1	0.9	0.75
19	Св. 9 + HMX (20 мкм)	1	1.4	1
20	Св. 8 + HMX (20 мкм)	1	1.4	1
21*	Св. 6 + HMX (20 мкм)	0.8	2.8	1.1
22	Св. 8 + SiO <sub>2</sub> (20 мкм)	1	1.7	1
23	Св. 9 + SiO <sub>2</sub> (20 мкм)	1	1.8	1.1
24	Св. 11 + ПХА (10 мкм)	1.2	0.7	0.7
25	Св. 11 + ПХА (30 мкм)	1.2	0.9	0.9
26	Св. 11 + ПХА (200 мкм)	1.2	0.75	0.75
27	Св. 12 + CL-20 (35 мкм)	32	1.0	0.9
28	Св. 12 + CL-20 (350 мкм)	32	0.9	0.8

Примечание. Номера связующих (Св.) соответствуют табл. 1. \*В этом варианте расчета принято  $\tau_0^\infty = 0.8$ .

При давлении 10 МПа и больших объемных содержаниях октогена (>60 %) скорость горения смеси несколько превышает скорость горения связующего как монотоплива. Эти результаты согласуются с данными работы [8] по горению смесей связующего 5 и пороха А с мелкими ча-

стицами октогена (см. рис. 4, смеси 8 и 9).

На рис. 5 и 6 приведены результаты расчетов по разработанной модели. В этих расчетах, как и ранее, использовались фактические значения параметров  $\beta$ ,  $\xi$  и параметры (26). Остальные исходные данные содержатся

в табл. 2.

Видно, что предложенная модель позволяет качественно и количественно объяснить закономерности горения всех рассмотренных выше смесей на основе связующих, способных к самостоятельному горению.

Для всех рассмотренных выше смесей скорость горения чистого связующего была порядка или выше скорости горения октогена.

На рис. 7 представлены экспериментальные данные [8] по горению смесей на основе медленногорящих связующих 6, 8 и 9 (см. табл. 1) и соответствующие им расчетные зависимости. Видно, что предложенная модель позволяет качественно и количественно описать закономерности горения смесей медленногорящих связующих с частицами  $\text{SiO}_2$  (варианты 22 и 23), а также смеси связующего 6 с мелкими (20 мкм) частицами октогена (вариант 21).

В то же время для смесей связующих 8 и 9 с мелкими (20 мкм) частицами октогена (варианты 19, 20) модель лишь предсказывает качественную картину явления: скорость горения смесей растет с увеличением содержания в них частиц октогена и (при  $\alpha > 10\%$ ) превышает скорость горения чистого связующего. Количественного согласия теории с экспериментом для этих смесей получить не удалось. Объясняется это следующими причинами.

1. В модели не учитывается искривление поверхности горения частиц октогена и связанное с этим изменение скорости его горения (это,

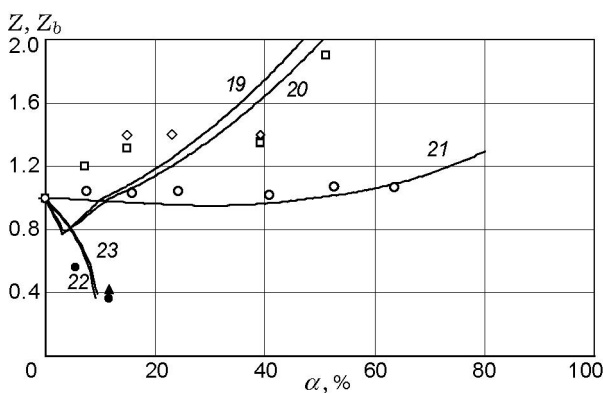


Рис. 7. Расчетные и экспериментальные [8] зависимости скорости горения смесей от объемного содержания наполнителя:

варианты расчетов — линии 19–23, варианты смесей:  $\diamond$  — 19,  $\square$  — 20,  $\circ$  — 21,  $\bullet$  — 22,  $\blacktriangle$  — 23 (см. табл. 2)

возможно, наиболее важная причина расхождения теории с экспериментом).

2. Для медленногорящих связующих 8 и 9 отношение толщины прогретого слоя к радиусу кривизны поверхности горения уже не может считаться малым, т. е. нарушается главное допущение теории [10]; поэтому для таких смесей зависимость скорости горения от кривизны поверхности горения, полученная в [10], будет давать заметную погрешность.

Отметим, что модель, несмотря на указанные ограничения, позволяет правильно предсказать направление изменения скорости горения смесей на основе связующих 8 и 9, которая растет с увеличением содержания октогена и всегда выше скорости горения чистого связующего, в то время как для других связующих, рассмотренных в [8], скорость горения смеси обычно ниже скорости горения чистого связующего.

Для проверки разработанной модели горения на смесях активного связующего с ПХА в ФЦДТ «Союз» были изготовлены образцы смесей связующего АГС (см. табл. 1, связующее 11) с ПХА различной дисперсности: 10, 30 и 200 мкм (см. табл. 2). Объемное содержание ПХА во всех смесях было одинаковым:  $\alpha = 29\%$ . Зависимость скорости горения от

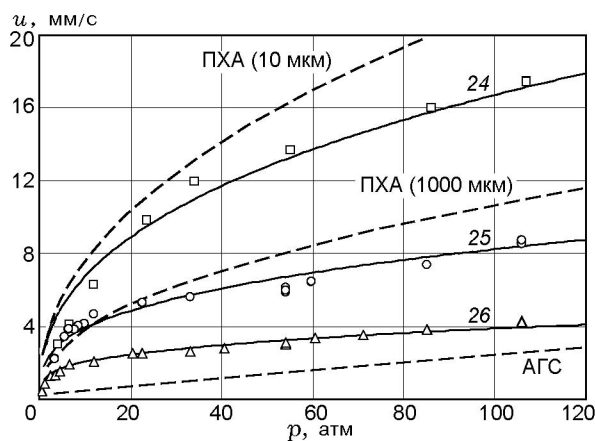


Рис. 8. Расчетные и экспериментальные зависимости скорости горения смесей на основе связующего АГС (связующее 11) от давления при объемном содержании наполнителя в смеси  $\alpha = 29\%$ :

варианты расчетов — сплошные линии 24–26, варианты смесей:  $\square$  — 24,  $\circ$  — 25,  $\triangle$  — 26 (см. табл. 2); штриховые линии — горение чистого связующего или индивидуальных частиц ПХА разного размера

давления для этих смесей была определена по просьбе авторов в РХТУ им. Д. И. Менделеева. Экспериментальные данные по скоростям горения смесей связующего АГС с ПХА разной дисперсности показаны на рис. 8.

Расчет скорости горения смесей связующего АГС с частицами ПХА проведен по модели (14), (15), (17), (21), (23), (25). Во всех вариантах расчетов для рассмотренных смесей принято

$$\tau_0^\infty = 0.15, \quad n = 0.7, \quad \gamma_0 = 1.2. \quad (28)$$

В расчетах учитывалась эмпирическая зависимость скорости горения частиц ПХА от их диаметра в виде [1]

$$u_p = 3.8p^{0.45}/D^{0.15}, \quad (29)$$

где  $u$  — в мм/с,  $p$  — атм,  $D$  — мкм.

Зависимость скорости горения связующего АГС от давления взята из работы [15] (см. табл. 1). Остальные параметры модели ( $k_0$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha_{\max}$ ), использованные в расчетах для этих смесей, приведены в табл. 2. Результаты расчетов представлены на рис. 8 (сплошные линии). Для сравнения на рисунке показаны (штриховые линии) зависимости скорости горения от давления для чистого связующего АГС [15] и отдельных частиц ПХА разного диаметра, рассчитанные по формуле (29). Видно, что разработанная модель горения правильно описывает экспериментальные данные для смесей активного связующего с ПХА разной дисперсности.

В заключение рассмотрим горение смеси активного нитроглицеринуретанового связующего АГСВ1 (связующее 12, табл. 1) с частицами СЛ-20. Экспериментальные данные для таких смесей с частицами СЛ-20 разных размеров и разным их содержанием в смеси приведены в [16]. Эксперименты [16] показали, что зависимости скорости горения от содержания частиц в смеси принципиально отличаются для крупных (350 мкм) и мелких (35 мкм) частиц СЛ-20. Для мелких частиц зависимость немонотонная и имеет минимум при  $\alpha = 20 \div 25$  %; при  $\alpha < 45$  % скорость горения смеси меньше скорости горения чистого связующего ( $Z < 1$ ), а при  $\alpha > 45$  % — больше ( $Z > 1$ ). Для крупных частиц СЛ-20 скорость горения смеси больше скорости горения чистого связующего при любых содержаниях СЛ-20 в смеси и монотонно возрастает с увеличением содержания наполнителя  $\alpha$  (рис. 9).

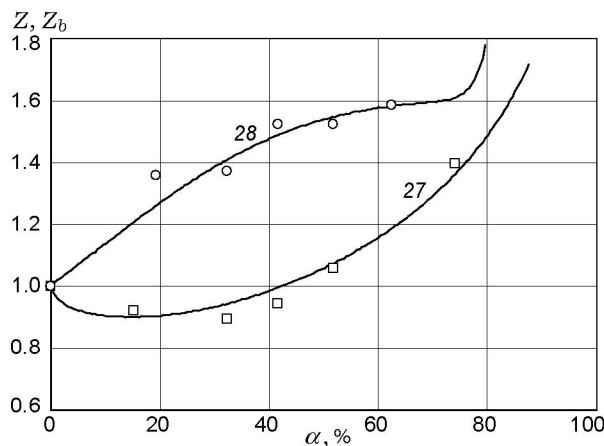


Рис. 9. Расчетные и экспериментальные [16] зависимости скорости горения смесей связующего АГСВ1 (связующее 12) с СЛ-20 от объемного содержания наполнителя при  $p = 10$  МПа: варианты расчетов — линии 27–28, варианты смесей:  $\square$  — 27,  $\circ$  — 28 (см. табл. 2)

Расчет скорости горения смесей связующего АГСВ1 с частицами СЛ-20 выполнен по модели (14), (15), (17), (21), (23), (25). Во всех вариантах расчетов для рассмотренных смесей принято

$$\tau_0^\infty = 1.57, \quad n = -0.63, \quad \gamma_0 = 1.2. \quad (30)$$

Параметры  $k_0$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha_{\max}$  приведены в табл. 2. Остальные параметры вычисляли по фактическим значениям скоростей горения связующего и СЛ-20 (см. табл. 1) и фактическим средним размерам частиц СЛ-20 в смеси. Результаты расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными [16] (см. рис. 9).

Параметрические исследования модели показали, что, если параметры  $k_0$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha_{\max}$  выбрать одинаковыми для всех вариантов расчета, разработанная модель будет правильно описывать качественное поведение зависимости  $Z_b(\alpha)$ , отражающее поведение соответствующей экспериментальной зависимости  $Z(\alpha)$ . Однако, чтобы получить количественное соответствие расчета с экспериментом, необходимо подбирать параметры  $k_0$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha_{\max}$  отдельно для каждого варианта расчета. Это связано с тем, что данные параметры зависят от формы частиц и функции распределения частиц по размерам. Порошки с разными среднемассовыми размерами частиц могут иметь разные функции распределения частиц по размерам, кото-

рые также могут отличаться от одной партии порошка к другой. Как показывает анализ, даже при одинаковых среднemasовых размерах частиц функции распределения для порошков SiO<sub>2</sub>, октогена и ПХА существенно различаются. Более того, частицы разных порошков имеют разную форму, и даже для одного и того же вещества форма частиц может заметно изменяться с изменением дисперсности порошка [8]. Это связано с особенностями приготовления порошков. Способ смешения порошков со связующим, а также технология и длительность перемешивания топливной массы также существенно влияют на распределение частиц в объеме смеси за счет разрушения конгломератов частиц или даже дробления самих частиц. Все это влияет на размеры прослоек связующего между частицами наполнителя и, соответственно, на параметры  $\sigma$ ,  $\alpha_{\max}$  (см. табл. 2).

В ряде вариантов расчета (7, 11, 15, 21 в табл. 2) для количественного согласования с экспериментом параметр  $\sigma$  принимался аномально высоким по сравнению с остальными. Если исключить эти варианты, то между параметрами  $\sigma$  и  $\alpha_{\max}$  наблюдается линейная корреляция  $\alpha_{\max} = 0.62 + 0.25\sigma$  с коэффициентом корреляции 0.6, что указывает на общую причину изменения этих параметров.

По данным табл. 2 поведение параметра  $k_0$  также имеет определенную закономерность: для смесей с одинаковым связующим значения  $k_0$  всегда одинаковы и изменяются при переходе на другое связующее. Это объясняется тем, что параметр  $k_0$  пропорционален температурной чувствительности скорости горения связующего  $k$ , которая для разных связующих может быть разной.

Время задержки воспламенения одиночной частицы ПХА с учетом подобранных значений (28) определяется соотношением

$$t_{ign}^{\infty} = 0.15 \frac{\alpha}{Z_b u_b^2} \left( \frac{u_b D}{\alpha} \right)^{1.7}.$$

Полученные по результатам расчетов значения параметров (26) показывают, что время задержки воспламенения одиночной частицы октогена зависит от ее диаметра как  $D^{0.6}$ , т. е. значительно слабее, чем для ПХА [14]. Используя (21) и (26), запишем

$$t_{ign}^{\infty} = \tau_0^{\infty} \frac{\alpha}{Z_b u_b^2} \left( \frac{u_b D}{\alpha} \right)^{0.6}, \quad (31)$$

где  $\tau_0^{\infty} \approx 1$ . Зависимость (31) справедлива для всех рассмотренных бинарных смесей, содержащих октоген.

С учетом подобранных параметров (30) зависимость (21) для одиночных частиц CL-20 в смеси принимает вид

$$t_{ign}^{\infty} = 1.57 \frac{\alpha}{Z_b u_b^2} \left( \frac{u_b D}{\alpha} \right)^{0.37}. \quad (32)$$

По-видимому, зависимости (31), (32) следует рассматривать как некие эффективные зависимости времени задержки воспламенения частиц октогена и CL-20 от размера, ввиду того что в проведенных расчетах мы не учитывали зависимость скорости горения данных частиц  $u_p$  от размера, как это было сделано для частиц ПХА. Это связано с тем, что для октогена и CL-20 такие зависимости неизвестны, но, несомненно, размер частицы должен влиять на скорость ее горения. Этот эффект, как и другие неучтенные эффекты, неявно включен в зависимости (31), (32). Учет зависимости скорости горения частиц октогена и CL-20 от их размера может несколько изменить значения соответствующих показателей  $n$  в зависимости (21).

Отметим принципиальную роль кривизны поверхности горения прослоек связующего, которая даже на качественном уровне позволяет объяснить закономерности горения рассмотренных смесей.

Действительно, уменьшение размеров инертных частиц SiO<sub>2</sub> или толщины прослойки связующего за счет роста содержания наполнителя приводит к увеличению кривизны поверхности горения прослоек связующего и к монотонному падению скорости горения.

Для октогена закономерности более сложные. Так, мелкие частицы октогена при относительно малом его содержании в смеси не успевают воспламениться за время сгорания прослойки связующего или воспламеняются слишком поздно, поэтому их действие близко к действию инертных частиц SiO<sub>2</sub> (см. рис. 3, линии 1 и 3) и скорость горения смеси падает с ростом  $\alpha$ . С уменьшением толщины прослойки связующего за счет увеличения  $\alpha$  (при прочих неизменных условиях) время задержки воспламенения частиц октогена сокращается и частицы успевают воспламениться раньше. В результате различие уровней поверхностей горения прослойки связующего и

октогена уменьшается (см. рис. 2, *a*). Вследствие этого уменьшается кривизна поверхности горения связующего и в ряде случаев растет скорость горения (линии 7, 10 на рис. 4, а также рис. 5 и 6). Аналогичная ситуация наблюдается с увеличением размеров частиц октогена для связующих, имеющих скорость горения, несколько меньшую, чем у октогена ( $\beta$  незначительно меньше 1). В этом случае частицы октогена успевают не только воспламениться, но и частично сгореть за время сгорания прослойки связующего; это ведет к уменьшению кривизны поверхности горения прослойки связующего и увеличению скорости его горения. В результате скорость увеличивается с ростом размеров частиц октогена (см. рис. 5, 6). Это же объясняет и очень слабую зависимость  $Z(\alpha)$  для крупных частиц октогена (см. рис. 4, линия 8).

Для мелких частиц октогена и медленногорящих связующих 8 и 9 частицы октогена успевают воспламениться и сгореть до выгорания прослойки связующего (см. рис. 2, *b*). В результате поверхность горения прослойки связующего оказывается выпуклой в сторону продуктов сгорания, и, следовательно, увеличивается скорость горения, причем этот эффект усиливается с уменьшением толщины прослоек за счет увеличения абсолютного значения кривизны поверхности горения (см. рис. 7, смеси 19 и 20).

Отметим, что в экспериментах [8] наблюдаются значительно большие падения скорости горения смеси при разбавлении ее наполнителями (и  $\text{SiO}_2$ , и октогеном), чем предсказывает уравнение (4): асимптотическая теория [10] предсказывает скорость горения на пределе горения, равную  $e^{-1} \approx 0.37$  от адиабатической скорости горения чистого связующего  $u_b$ , в то время как, например, смесь 5 (см. рис. 4) на пределе горения имеет скорость  $\approx 0.1u_b$ . Одна из причин этого подробно обсуждалась в [10], где показано, что применение точной, а не асимптотической, как в данной работе, зависимости скорости горения от кривизны поверхности горения и точной в широком температурном диапазоне зависимости скорости горения связующего от начальной температуры позволяет частично объяснить anomalously высокие (более чем в  $e$  раз) падения скорости горения смеси на пределе горения. Однако основной причиной наблюдаемого в экспериментах [8] anomalously большого падения скорости горения

сильно разбавленных смесей, на наш взгляд, является горение прослоек связующего в этих условиях в нестационарном режиме, когда одни прослойки гаснут за счет сверхкритического искривления их поверхности горения, в то время как соседние прослойки продолжают гореть, подогревая (через газовую и конденсированную фазы) погасшие, которые через определенное время могут снова воспламениться. Таким образом, горение прослоек связующего при большой степени разбавления смеси наполнителем может происходить в пульсирующем режиме, в то время как наблюдаемый процесс горения смеси на макроуровне происходит в квазистационарном режиме. При этом скорость горения смеси может быть оценена соотношением  $u = u_b e^{-1} \tau_b$ , где  $\tau_b \leq 1$  — относительное время непрерывного горения прослойки, т. е. отношение времени, в течение которого прослойка горела, к общему времени сгорания смеси. Так, для смеси 1 (см. рис. 3) при  $\alpha = 57\%$  получаем  $\tau_b = 0.4$ , а для смеси 5 (см. рис. 4) при  $\alpha = 35\%$  —  $\tau_b = 0.27$ .

Авторы выражают благодарность проф. В. П. Синдицкому и его сотрудникам за помощь в измерении скоростей горения смесей связующего АГС с ПХА.

## ВЫВОДЫ

- Предложен единый механизм горения смесей на основе связующих, способных к самостоятельному горению, с инертными и активными дисперсными наполнителями, заключающийся в распространении горения по прослойкам связующего между частицами. Показано, что роль частиц различной природы и разных размеров сводится к искривлению поверхности горения прослоек связующего, что ведет к изменению скорости горения прослоек.

- Разработана модель горения смесей связующих, способных к самостоятельному горению с инертными и активными наполнителями, учитывающая искривление поверхности горения прослоек связующего и связанное с этим изменение его скорости горения.

- Выполнено параметрическое исследование предложенной модели в широком диапазоне размеров частиц наполнителя, его содержания в смеси и скоростей горения связующего.

- Проведено сравнение результатов модели с экспериментальными данными разных авторов для смесей различных активных связующих с  $\text{SiO}_2$  и с октогеном, для смесей нитрогли-

церинуретанового связующего с CL-20, а также для смесей связующего АГС с ПХА. Вся имеющаяся совокупность экспериментальных данных может быть описана в рамках предложенной модели, при этом скорость горения смесей совпадает со скоростью горения прослоек связующего между частицами наполнителя с учетом искривления поверхности горения прослоек связующего.

• Показано, что время задержки воспламенения частиц октогена, ПХА и CL-20 в смесях со связующими, способными к самостоятельному горению, играет решающую роль в формировании скорости горения смесей.

• Предложена единая для всех рассмотренных смесей форма зависимости времени задержки воспламенения частиц октогена, ПХА и CL-20 от их размера, скорости горения смеси и толщины прослоек связующего, учитывающая коллективные эффекты на поверхности горения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Моделирование** процессов горения твердых топлив / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов, В. П. Бобрышев. — Новосибирск: Наука, 1985.
2. **Sumi K., Kubota N., Andoh E., Shiromoto K.** Gas-phase details of HMX based CMDB propellants // Proc. 12th Intern. Symp. Space Technol. and Sci. — Tokyo, 1977. — P. 483–488.
3. **Kubota N., Okuhara H.** Burning rate temperature sensitivity of HMX propellants // Chem. Abstr. — 1989. — V. 111. — P. 152 (117793n).
4. **Lengelle G., Bizot A.** Combustion des differents propergols solides // Memorial de l'Artillerie francaise. — 1986. — Т. 60, N 232. — P. 157–211.
5. **Kubota N.** Role of additives in combustion waves and effect on stable combustion limit of double-base propellants // Propellants and Explosives. — 1978. — V. 3, N 6. — P. 163–168.
6. **Kubota N.** Physicochemical processes of HMX propellant combustion // 19th Symp. (Intern.) Combustion, Haifa, Aug. 8–13, 1982. — Pittsburgh, Pa, 1982. — P. 777–784.
7. **Beckstead M. W., McCarty K. P.** Modeling calculations for HMX composite propellants // AIAA Journal. — 1982. — V. 20, N 1. — P. 106–115. (Перевод: Бекстед М. В., Маккарти К. П. Модельные расчеты для смесевых топлив на основе октогена // Ракетная техника и космонавтика. — 1982. — Т. 20, № 2. — С. 115–126).
8. **Денисюк А. П., Шабалин В. С., Шепелев Ю. Г.** Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 59–69.
9. **Якимцев И. В., Милехин Ю. М., Шишов Н. И., Заболотная М. М., Бестужева Т. А., Синдицкий В. П.** Термическое разложение и баллистические характеристики бинарных смесевых композиций октоген — «активное» связующее в зависимости от дисперсности и содержания октогена // Успехи в специальной химии и химической технологии: тр. Всерос. науч.-техн. конф., посвященной 70-летию основания инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. — Ч. 2. — С. 114.
10. **Рашковский С. А.** Влияние кривизны поверхности горения конденсированных энергетических материалов на скорость горения // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 6. — С. 80–90.
11. **Новожилов Б. В.** Нестационарное горение твердых ракетных топлив. — М.: Наука, 1973.
12. **Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б.** Теория нестационарного горения пороха. — М.: Наука, 1975.
13. **Kubota N.** Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. — Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
14. **Shannon L. J., Peterson E. E.** Deflagration characteristics of ammonium perchlorate strands // AIAA Journal. — 1964. — V. 2, Jan. — P. 168–169. (Перевод: Шеннон Л. И., Питерсен Е. Е. Характеристика горения образцов из перхлората аммония // Ракетная техника и космонавтика. — 1964. — № 1. — С. 214–216).
15. **Серушкин В. В., Синдицкий В. П., Филатов С. А.** Механизм горения и температурная чувствительность скорости горения ТРТ на активном связующем // Успехи в специальной химии и химической технологии: тр. Всерос. науч.-техн. конф., посвященной 75-летию основания инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. — С. 292–299.
16. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Левшенков А. И., Серушкин В. В., Филатов С. А., Черный А. Н.** Механизм горения высокоэнергетических композиций нитроэфирных связующих с нитраминами // Там же. — С. 285–291.

*Поступила в редакцию 10/III 2011 г.,  
в окончательном варианте — 14/VI 2011 г.*