

К МЕХАНИЗМУ КАТАЛИЗА В ВОЛНАХ ГОРЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ

А. А. Зенин, С. В. Финяков, Н. Г. Ибрагимов, Е. К. Афиатулло

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва

Микротермопарной методикой изучено влияние 12 катализаторов, содержащих окислы железа, свинца и никеля, соединения кобальта, калия, меди, серы и свинца, добавки сажи, на структуру зон и параметры зон волны горения нитраминсодержащего баллиститного пороха при давлении 20, 50 и 100 атм. Описание многопараметрической трансформации волн горения катализаторами дано в виде матриц изменений основных параметров зон горения, внесенных катализатором. Показано, в каких зонах действуют эти катализаторы, и установлены величины воздействия. Полученные параметры зон позволяют выделить четыре режима каталитического действия в волне горения: нормальный, сдувания, компенсационный и газофазный. Установлено, что сильное увеличение скорости горения, как правило, вызывается увеличением k -фазного подповерхностного тепловыделения и тепловыделения на горячей поверхности. Дан ряд активности изученных катализаторов. Показана выполнимость единых законов для параметров волн горения катализированных нитраминсодержащих баллиститных порохов.

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения энергетики порохов используются добавки циклических нитраминов (октогена, гексогена). Известно, что для нитраминов и их смесей с полимерами трудно подобрать катализаторы горения [1–4]. Однако в случае использования баллиститных порохов как основы проблема подбора модификаторов скорости горения решается сравнительно просто, поскольку (см., например, [5]) скорость горения нитраминсодержащих баллиститных порохов контролируется баллиститными компонентами, для которых катализаторы известны.

Настоящая работа посвящена изучению действия группы катализаторов на горение нитраминсодержащего баллиститного пороха. Рассмотрены катализаторы, содержащие окислы железа, свинца и никеля, сложные соединения кобальта, калия, меди, серы и свинца, а также добавок ламповой сажи. Действие катализаторов изучается с помощью регистрации термической структуры волн горения пороха, что позволяет полно охарактеризовать это сложное действие, проявляющееся во всех зонах горения и изменяющееся при изменении условий горения.

Для описания влияния катализаторов удобно составить матричные таблицы, получаемые вычитанием матрицы параметров зон горения пороха без катализаторов из матрицы параметров пороха с катализатором. Получаемая

в результате почленного вычитания разностная матрица является характеристикой «работы» данного катализатора в порохе и названа «портретом» каталитической добавки. Подобный подход уже использовался в [6] для характеристики действия других добавок в пороха.

В работе также проведено исследование влияния взятых катализаторов на первые три объединенных закона для параметров волн горения простых (двуосновных) баллиститных порохов. Эти законы описаны в [5–7].

Изучены следующие каталитические добавки: Fe_2O_3 (частицы 5 мкм); ФМС — совместная соль фталата меди и свинца (частицы $2 \div 5$ мкм), без сажи и с сажой (частицы сажи $\approx 0,1$ мкм); ФНС — совместная соль фталата никеля и свинца (частицы $2 \div 5$ мкм), без сажи и с сажой; PbO_2 (частицы 5 мкм) с сажой; PbO (частицы 5 мкм) с сажой; PbO с сажой и с порошком NiO (частицы 5 мкм); PbO с сажой и с ГНКК — гексанитрокобальтатом калия (частицы $10 \div 20$ мкм). В некоторых опытах с PbO_2 для защиты от слипания порошков при их введении в порох использовалась добавка сульфорецината (СР). Добавка в базовый состав указана в процентах по массе сверх 100 % (см. табл. 2).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методы исследования описаны в статье [5]. Для получения профилей температуры исполь-

зовали микротермопары из сплавов вольфрама с рением ($W + 5 \% Re/W + 20 \% Re$), которые заделывались в шашки пороха с помощью ацетона, удалявшегося из шашек сушкой. Опыты проводили в среде азота при давлении $p = 20, 50$ и 100 атм в бомбе постоянного давления при нормальной температуре образцов. Скорость горения определяли фоторегистрацией горения по временному интервалу между термопарными сигналами. Стандартная ошибка (среднеквадратичное отклонение) определения массовой скорости горения m составляла $\delta m = \pm 5 \%$. Температуру горячей поверхности T_s измеряли методом «визуализации» и методом «излома» [8, 9], со стандартной ошибкой $\delta T_s = \pm 5 \%$. Большие градиенты температуры вблизи поверхности (см. табл. 1) позволяют с высокой точностью «привязывать» профиль температуры к поверхности горения.

Специальные исследования погасшей поверхности, проведенные различными методами (сбросом давления, гашением на металлической подложке, охлаждением горячей поверхности жидкостью), показали для изученных порохов отсутствие заметной агломерации частиц на горячей поверхности (размер частиц был, как правило, меньше 10 мкм). Под микроскопом получены линейные профили неровности погасших поверхностей (точность ± 1 мкм). Анализ вероятности (частоты) встречаемости вертикальных неровностей на этих профилях в зависимости от величин неровностей (включая частицы катализаторов) показал, что максимумы вероятности приходятся на неровности, величины которых примерно на порядок меньше толщины теплового слоя к-фазы (подробнее об этой процедуре см. [8, 9]). Полученный результат свидетельствует, во-первых, о малой вероятности встречи термоспая термопары с частицей катализатора на поверхности и, во-вторых, о справедливости проводимого ниже одномерного анализа результатов измерений. Для некоторых режимов горения (например, для добавки Fe_2O_3 при $p = 20$ атм) над поверхностью образуется мелкая объемная сажистая решетка (что отмечалось также многими исследователями, см., например, [10]), которая может улавливать летящие из поверхности частицы, усиливая таким образом катализ в основном объеме газовой фазы (подробнее см. ниже). Плотность этой решетки в исследованных режимах горения очень низкая (более чем на порядок меньше плотности к-фазы), и она практически не

препятствует прохождению сквозь нее микротермопар.

Термические параметры зон горения определяли обработкой осредненных температурных профилей (процедура осреднения позволяет избежать случайных ошибок). Теплоподвод из газа в к-фазу теплопроводностью находили по формуле

$$q = -\lambda_1(T) \frac{\varphi}{m}. \quad (1)$$

Здесь λ_1 — коэффициент теплопроводности газа; $\varphi = dT/dx$ — градиент температуры в газе у горячей поверхности; m — массовая скорость горения. Стандартная ошибка градиентов φ , определяемых по наклонам температурных профилей в газе у поверхности, составляет $\delta\varphi = \pm 10 \%$. Тепловыделение в реакционном слое к-фазы определяли из уравнения

$$Q = c(T_s - T_0) - q + q'_m, \quad (2)$$

где T_s, T_0 — температура горячей поверхности и начальная температура пороха соответственно, c — средняя по температурному интервалу $(T_s - T_0)$ удельная теплоемкость к-фазы, q'_m — удельная теплота плавления нитраминов, введенных в порох. В формуле (2) теплоподвод из газа в к-фазу излучением не учитывался ввиду его малости. Стандартная ошибка вычисления по формуле (1) равна $\delta q = \pm 15 \%$, по формуле (2) — $\delta Q = \pm 5 \%$.

Скорость тепловыделения в газе вблизи поверхности определяли по приближенному выражению

$$\Phi = c_p \varphi m, \quad (3)$$

где c_p — текущая теплоемкость газовой фазы вблизи поверхности. Стандартная ошибка вычисления $\delta\Phi = \pm 15 \%$.

Уточним понятие «теповыделение в реакционном слое к-фазы». Под величиной Q будем понимать как собственно к-фазное, т. е. подповерхностное тепловыделение, связанное с реакциями к-фазного окисления полупродуктов распада нитроэфиров группой NO_2 , образованной в первой стадии распада (см. [8, 11]), так и тепловыделение непосредственно на горячей поверхности в результате гетерогенных газовых реакций. Разделить эти два вида тепловыделения в рамках существующих методик исследования пока удастся. Возможно, значительная часть тепловыделения Q при катализе связана со вторым типом тепловыделения.

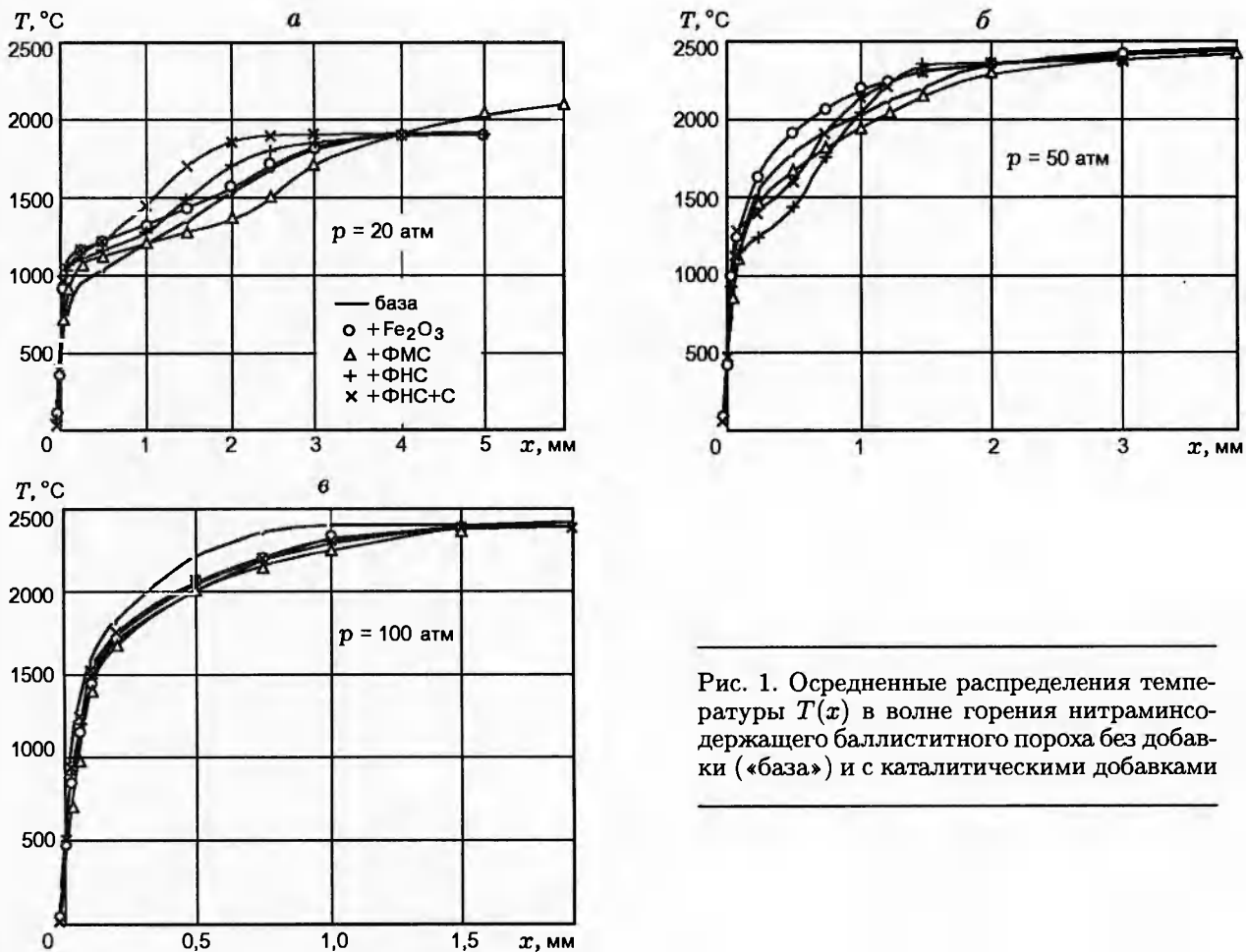


Рис. 1. Осредненные распределения температуры $T(x)$ в волне горения нитраминсодержащего баллиститного пороха без добавки («база») и с каталитическими добавками

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ПОРОХА БАЗОВОГО СОСТАВА

В качестве базового состава взят типичный современный порох, содержащий 34 % нитроклетчатки, 33 % нитроглицерина, 30 % нитраминов (15 % октогена и 15 % нитрозоамина — 1,4,5,8-тетранитрозотетразамин) и 3 % технологических добавок. Калорийность пороха $Q_v = 1085$ кал/г, адиабатическая температура пламени $T_f = 2450$ °С. Шашки пороха имели цилиндрическую форму, диаметр шашек 8 мм, длина 30 мм. Боковая поверхность бронировалась ПХВ-лаком. Полученные осредненные температурные профили приведены на рис. 1. Видно, что волна горения этого пороха при $p = 20$ атм имеет в газовой фазе типичную для баллиститных порохов двухзонную структуру — темную зону и светящуюся пламя. При $p = 50$ атм оба пламени уже трудно разделить, а при $p = 100$ атм они полностью слиты. Полученные обработкой темпера-

турных профилей параметры зон представлены в табл. 1. Были использованы следующие значения термических коэффициентов и констант: $c = 0,36$ кал/(г·К), $\rho = 1,65$ г/см³, $q'_m = 4$ кал/г, $c_p = 0,465 - 83,33/T$ [кал/(г·К)] (T в К); температуропроводность к-фазы $\chi = 10^{-3}$ см²/с; $\lambda_1 = (0,167\sqrt{T} - 2,67) \cdot 10^{-4}$ [кал/(см·К·с)] (T в К). Из табл. 1 видно, что с ростом давления величины m , T_s , φ , q и Q монотонно растут. Увеличивается и зафиксированная температура пламени T_f , достигающая максимального значения при давлении между 50 и 100 атм. Размеры L и L_1 в $20 \div 200$ раз превышают кондуктивные размеры газовой фазы (см. значения Ω), что свидетельствует о существовании огромного теплового сопротивления между реагирующей поверхностью и высокотемпературными зонами газовой фазы (в том числе и темной зоной). Это означает, что решающее влияние на скорость горения пороха оказывает лишь процессы в реакционном слое к-фазы и

Таблица 1

Параметры зон горения базовой системы

p, атм	u, см/с	m, г/(см ² с)	T _s , °С	φ, 10 ⁴ К/см	q	Q	T ₁	T _f	l _t	l _{mt}	δ	l _g	l _{mg}	Ω	L ₁	L	Φ, ккал/(см ³ с)
					кал/г		°С		мкм			мкм			мм		
20	0,43	0,71	365	4,6	10	115	1200	190	44	23	1,9	200	10	20	1,2	—	12
50	1,0	1,65	442	11	12	140	—	2400	28	10	2,8	1000	5	200	—	1,5	68
100	1,4	2,31	478	16,6	13,7	151	—	2450	20	7	2,8	480	3	166	—	0,5	150

Примечание. u — линейная скорость горения; l_t — толщина теплового слоя к-фазы, определяется как расстояние между точками с температурами T_s и T^* , $T^* = (T_s - T_0)/2,72 + T_0$; l_{mt} — характеристический размер температурного профиля в к-фазе, $l_{mt} = \chi/u$; δ — относительная толщина теплового слоя в к-фазе, $\delta = l_t/l_{mt}$; l_g — толщина зоны переменной температуры в газовой фазе, определяется как расстояние от горячей поверхности до $0,9 T_1$, когда есть первое пламя, или до $0,9 T_f$, когда зоны газовой фазы неразделимы; l_{mg} — характеристический размер температурного профиля в газовой фазе, $l_{mg} = \lambda_1/c_p m$; Ω — относительная толщина зоны переменной температуры в газовой фазе, $\Omega = l_g/l_{mg}$; L_1 — протяженность темной зоны; L — расстояние от поверхности до второго пламени (до $0,95 T_f$).

непосредственно на поверхности к-фазы (дающие в сумме тепловыделение Q), а также процессы в узкой низкотемпературной зоне газовой фазы, примыкающей к этой поверхности и имеющей протяженность порядка l_{mg} . Таким образом, рассматриваемый порошок (как и многие другие изученные баллистические пороха) имеет широкую реакционную зону в газовой фазе. Что же касается к-фазы, то здесь имеют место узкие реакционные зоны, так как параметр δ можно считать близким к единице. Действительно, взятая для его оценок величина χ получена экспериментально при комнатной температуре и должна существенно (в несколько раз) увеличиться с ростом температуры до T_s , что и даст реальные значения δ . По существу, проведенные измерения l_t следует считать определением реальных значений χ для теплового слоя к-фазы, т. е. должно быть $\chi = (2 \div 3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Величина Φ имеет большие значения, быстро увеличивающиеся с ростом давления.

Для удобства дальнейшей работы выделим шесть основных параметров волн горения, а именно: m , T_s , q , Q , Φ и L (поскольку выводы, полученные при анализе величин l_t , l_{mt} , l_g , l_{mg} и δ и Ω оказываются одинаковыми для всех рассматриваемых катализированных систем и совпадают с выводами, сделанными выше для базового состава). Представим эти параметры в виде следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} p_1 & m_1 & T_{s,1} & q_1 & Q_1 & \Phi_1 & L_1 \\ p_2 & m_2 & T_{s,2} & q_2 & Q_2 & \Phi_2 & L_2 \\ p_3 & m_3 & T_{s,3} & q_3 & Q_3 & \Phi_1 & L_3 \end{pmatrix}.$$

Тогда матрица базового пороха приобретает следующий вид (размерности см. в табл. 1):

$$\begin{pmatrix} 20 & 0,71 & 365 & 10 & 115 & 12 & - \\ 50 & 1,65 & 442 & 11 & 140 & 68 & 1,5 \\ 100 & 2,31 & 478 & 13,7 & 151 & 150 & 0,5 \end{pmatrix}.$$

Точности определения параметров зон m , T_s , q , Q и Φ указаны выше, стандартная ошибка определения L составляет $\delta L = \pm 15\%$.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Fe_2O_3 . Калорийность пороха $Q_v = 1054$ кал/г. Полученные осредненные профили температуры приведены на рис. 1. Видно, что качественные характеристики волны горения сохраняются: двухзонная газовая фаза при $p = 20$ атм, высокие градиенты температуры у поверхности, тот же порядок размеров

зон. Оценки показывают, что приведенный выше анализ механизма горения базового состава применим и к рассматриваемому составу: здесь также наблюдается узкая зона химических реакций в к-фазе и широкая — в газе с низкотемпературными реакциями, влияющими на скорость горения. Влияние добавок на параметры зон горения проанализируем, как уже указывалось, с использованием разностных матриц, полученных почленным вычитанием из матрицы пороха с катализатором матрицы базового состава. Полученный таким образом портрет Fe_2O_3 представлен в табл. 2 (разности параметров, значения которых меньше стандартных ошибок для этих параметров (помечены звездочкой), не рассматривались при анализе). Видно, что действие Fe_2O_3 зависит от давления. При $p = 20$ атм m практически не изменяется, при $p = 50$ атм уменьшается, а при $p = 100$ атм — растет. При $p = 20$ атм величина Q падает, а q растет, причем почти на одно и то же значение, что и дает неизменность m . Из рис. 1,а видно, что температурная кривая в газе при $p = 20$ атм после введения добавки идет значительно круче, чем для базового состава, темная зона ближе к поверхности и имеет более высокую температуру. Введение Fe_2O_3 сильно увеличивает Φ при $p = 20$ атм. Причиной, по-видимому, является наблюдаемая объемная решетка из углеродных волокон над поверхностью: частицы Fe_2O_3 , вылетающие из поверхности, могут задерживаться решеткой и сравнительно длительное время катализировать реакции в газе (что неоднократно отмечалось в литературе). Итак, при $p = 20$ атм частицы Fe_2O_3 катализируют реакции в газе и ингибируют реакции в к-фазе. При $p = 100$ атм наблюдается противоположная картина: при введении Fe_2O_3 увеличивается Q и уменьшается q . Причина уменьшения q , по-видимому, заключается в увеличении полноты сгорания пороха, что приводит к наблюдаемому уменьшению количества углеродных волокон в приповерхностном слое газа, которые уже не могут удерживать частицы Fe_2O_3 , быстро пролетающие этот слой и катализирующие реакции лишь малой части газа (см. [9]). Это соображение подтверждается сильным уменьшением Φ . Давление 50 атм представляет собой промежуточный случай. Здесь введение Fe_2O_3 уменьшает Q , как и при $p = 20$ атм, а q растет слабо и Φ уменьшается; в итоге скорость горения даже падает. Особенностью этого ре-

Таблица 2

Портреты катализаторов

№ п/п	Катализаторы	p , атм	Δt , г/(см ² ·с)	ΔT_s , °С	Δq , кал/г	ΔQ , кал/г	$\Delta \Phi$, ккал/(см ³ ·с)	ΔL , мм
1	Fe ₂ O ₃ (3 %)	20	0,03*	3*	15,7	-14,6	20	—
		50	-0,33	-20*	5,2	-12,3	-4*	-0,5
		100	0,33	15	-4,1	9,4	-22	0,15
2	ФМС (2 %)	20	0,45	42	2,5	12,2	24	—
		50	1,07	55	-5,5	24,8	22	0,1*
		100	0,66	29	-7,3	17,4	-43	0,25
3	1 % ФМС + 1 % С	20	0,03*	3*	-0,1*	1,2*	0,5*	—
		50	0,16	9*	0,8*	2,3*	18	0,1*
		100	0,16	7*	1,4*	1,0*	35	0,1
4	ФНС (2 %)	20	0,64	57	9	11	60	—
		50	0,66	36	9,1	3,5*	150	-0,35
		100	0,49	22*	-3,1	10,8	10*	0,15
5	1 % ФНС + 1 % С	20	0,69	60	7,9	13,1	61	—
		50	0,66	36	8,7	3,9*	148	-0,45
		100	0,99	42	-4,6	19,3	36	0,15
6	1 % PbO ₂ + 1 % С	20	0,12	12*	-0,76*	5*	2	—
		50	0,41	23	-3	11,2	7*	0,25
		100	0	0	18	-18	187	0,2
7	0,7 % PbO ₂ + 1 % С + 0,15 % СР	20	0,12	12*	2,3	1,9*	179	—
		50	0,16	10*	7,2	-4,1*	60	0,15
		100	0,99	55	5,3	9,4	234	0,2
8	9,1 % PbO ₂ + 1 % С	20	0,78	66	12,2	10,9	88	—
		50	0,99	51	4,1	13,8	138	0,4
		100	0,99	42	5,3	9,4	220	0,1
9	1 % PbO + 1 % С	20	0,03*	3*	5,1	-4*	7	—
		50	-0,17	-11*	2,2	-6,5*	-2*	0,05*
		100	1,82	72	0,5*	24,7	276	0,3
10	1 % PbO + 1 % С + 1 % NiO	20	0,66	58	13,2	7,1	80	—
		50	1,65	78	5	22,2	271	-0,02*
		100	2,65	97	6,1	27,8	690	1,0
11	0,37 % PbO + 0,45 % С + 1,5 % ГНKK	20	0,45	42	0,3*	14,4	17	—
		50	0	1*	6,7	-6,8*	35	-0,35
		100	0,99	42	2,7	12	176	0,38
12	1,5 % PbO + 2 % С + 5,5 % ГНKK	20	1,1	87	20,3	10,2	187	—
		50	3,8	147	1,0*	50,2	575	-0,75
		100	4,3	140	-4,0	53,0	533	0,3

жима является каталитический эффект в газе при $T = 1200 \div 2300$ °С, который увеличивает температуру на $100 \div 200$ °С (см. рис. 1, в) и уменьшает L . Но на скорость горения это не влияет. В работе [10] для баллиститных порохов не обнаружено влияние добавки Fe_2O_3 на скорость горения, хотя и отмечалось указанное выше увеличение температуры в темной зоне. Впрочем, количество добавки в [10] было меньше ($1 \div 1,5$ %), и пороха не содержали нитрамино.

2. ФМС. $Q_v = 1025$ кал/г. Полученные осредненные профили температуры даны на рис. 1, а портрет — в табл. 2. Видно, что введение 2 % ФМС увеличивает u , T_s и Q при всех давлениях. При $p = 20$ атм вместе с Q растет также q и отчетливее выделена темная зона, первая половина которой (на расстоянии до 1 мм) имеет более высокую по сравнению с базой температуру. При повышенных давлениях ФМС снижает q и это не компенсируется увеличением Q , что и дает рост m при $p = 50$ и 100 атм. Высокотемпературные газовые реакции при $p = 50$ атм сдвигаются на большие расстояния от горячей поверхности увеличившимся оттоком продуктов (профиль температуры отодвигается от поверхности), а при $p = 100$ атм сдвиг распространяется и на низкотемпературные газовые реакции. Так, при $p = 50$ атм сдвиг профиля начинается при $T = 1300$ °С, а при $p = 100$ атм вся газофазная часть профиля оказывается ниже профиля базы. При введении ФМС значение Φ сильно увеличивается при $p = 20$ атм, заметно растет при $p = 50$ атм и сильно падает при $p = 100$ атм. Это означает, что каталитическое действие ФМС в первом случае проявляется в к-фазе и значительной части газовой фазы, во втором — в к-фазе и очень узкой части приповерхностной области газовой фазы, а в третьем — локализуется в к-фазе.

3. ФМС + С. $Q_v = 1063$ кал/г. Замещение 1 % ФМС сажей почти полностью уничтожает каталитический эффект оставшейся добавки ФМС, что можно видеть из портрета. Наиболее сильное ингибирующее действие оказывает сажа на действие ФМС на горячей поверхности, что приводит к снижению Q и m практически до значений базового состава. И лишь в газе при $p = 50$ и 100 атм остается слабый каталитический эффект, дающий небольшое увеличение Φ , которое незначительно увеличивает m . Ингибирующий эффект 1 % са-

жи в медно-свинцовом катализаторе обнаружен, по-видимому, впервые. В [12] указывается на возможность такого ингибирования только при большом количестве сажи, малые же количества лишь усиливали катализ, препятствуя агломерации частиц PbO . Впрочем, баллиститный порох в [12] не имел нитрамино, которые и могут быть причиной обнаруженного эффекта.

4. ФНС. $Q_v = 1025$ кал/г. Профили даны на рис. 1, а портрет в табл. 2. Видно, что ФНС всюду увеличивает m , особенно при $p = 20$ атм, когда скорость почти удваивается. Причиной такого увеличения является рост Q и q при $p = 20$ атм, Q — при $p = 50$ атм, а при $p = 100$ атм — значительный рост Q , компенсирующий некоторое падение q . ФНС трансформирует газофазную часть профиля сильнее, чем ФМС. Это выражается в более быстром росте температуры вблизи поверхности при всех давлениях, что приводит к увеличению Φ , в более быстром росте температуре второго пламени при $p = 20$ атм и в выделении темной зоны при $p = 50$ атм, где в случае с ФМС пламена слиты. Порох с ФНС имеет более короткую газофазную реакционную зону, чем с ФМС. При $p = 100$ атм обе добавки удлиняют реакционную зону газа вследствие того, что реакции газификации к-фазы ускоряются этими катализаторами сильнее, чем чисто газофазные реакции. Сопоставление значений Q и Φ для порохов с ФМС и ФНС позволяет сделать заключение, что ФМС в целом более активна в реакционном слое к-фазы, а ФНС — в приповерхностном газовом слое.

5. ФНС + С. $Q_v = 1053$ кал/г. Замещение 1 % ФНС сажей не ослабляет действие ФНС при $p = 20$ и 50 атм и заметно стимулирует его при $p = 100$ атм. Об этом свидетельствуют рис. 1 и портрет добавки в табл. 2. Действительно, сопоставление портретов 4 и 5 показывает, что при $p = 20$ и 50 атм m не уменьшилась, а при $p = 100$ атм — заметно возросла. Это следствие роста Q при $p = 100$ атм у смеси с катализатором 5. При этом давлении растет также Φ , что дает неизменность значения L , несмотря на увеличившееся сдувание газовой фазы.

Заключение по катализаторам ФМС и ФНС

- ФМС и ФНС ускоряют горение базового нитраминсодержащего баллиститного пороха, причем при $p = 20$ атм сильнее дей-

ствуется ФНС, а при $p = 50 \div 100$ атм — ФМС;

- в целом, ФМС сильнее катализирует низкотемпературные (на горячей поверхности) процессы, а ФНС — высокотемпературные газофазные процессы;
- замена 1 % добавки тем же количеством сажи по преимуществу тормозит действие ФМС и стимулирует действие ФНС.

6. 1 % $PbO_2 + 1$ % С. $Q_v = 1053$ кал/г. Профили температуры пороха с этой добавкой (как и с последующими) качественно имеют тот же характер, что и на рис. 1 (подробнее см. [13]), портрет добавки дан в табл. 2. Видно, что добавка влияет на скорость горения лишь при $p = 50$ атм. Существенное увеличение m при $p = 50$ атм осуществляется за счет Q , а теплоподвод из газа даже падает. При $p = 100$ атм значения m и T_s остаются неизменными, хотя введение добавки дает существенное увеличение q . Это вызвано компенсацией противоположных изменений Q и q (эффект тепловой компенсации). Добавка сильно трансформирует профиль в газе, особенно при $p = 20$ и 50 атм. При $p = 20$ атм температура приповерхностной области (несмотря на падение q) повышается до расстояния 1,5 мм и понижается на больших расстояниях, что более резко выделяет темную зону и несколько отдаляет пламя. При $p = 50$ атм температура газовой фазы всюду снижается, что более четко выделяет темную зону. При $p = 100$ атм увеличивается температура тонкого приповерхностного слоя газа из-за сильного роста Φ , которое и дает указанный рост q . Высокотемпературные реакции газовой фазы ($T > 1600$ °С) при $p = 100$ атм не катализируются.

7. 0,7 % $PbO_2 + 1$ % С + 0,15 % СР. $Q_v = 1007$ кал/г. Видно, что введение СР существенно улучшило каталитическое действие частиц PbO_2 в газе, что выразилось в резком усилении приповерхностных газофазных реакций (см. рост Φ). Увеличение Φ привело к росту q , заметному при $p = 20$ и 50 атм, причем в первом случае растет и температура в газе на значительном расстоянии от поверхности (до 2,5 мм), а во втором — на протяжении всей газовой фазы. Сильное влияние СР оказал на скорость m при $p = 100$ атм из-за увеличения Q . В результате m и T_s увеличились. Причина отмеченных явлений, по видимому, заключается в более равномерном

размещении частиц катализатора на горячей поверхности.

8. 9,1 % $PbO_2 + 1$ % С. $Q_v = 874$ кал/г. Видно, что при увеличении содержания PbO_2 скорость горения растет при всех давлениях, но особенно сильно — при $p = 20$ атм. Здесь это наиболее сильнодействующая добавка. Причиной роста m является совместное увеличение q и Q . С ростом давления роль к-фазных реакций возрастает: если при $p = 20$ атм q и Q возрастают примерно одинаково, то при $p = 100$ атм Q увеличивается на вдвое большую величину. Сильно возрастает Φ , особенно при низком давлении. При $p = 20$ атм указанная добавка сильнее других повышает температуру первого пламени (с $1100 \div 1200$ до $1500 \div 1600$ °С), но уже при $p = 50$ атм она уступает предыдущей добавке (с СР). Сильный рост q и Q с добавкой 9 % $PbO_2 + 1$ % С при $p = 50$ атм приводит к рекордному для этих катализаторов росту m . Интересно, что при $p = 100$ атм величины m , q и Q для этой добавки возрастают в той же степени, что и для добавки 0,7 % $PbO_2 + 1$ % С + 0,15 % СР. Это показывает важность равномерного размещения частиц катализатора.

Заключение по действию $PbO_2 + C$

- Небольшие количества добавки PbO_2 действуют в основном в к-фазе при $p = 20 \div 50$ атм и в приповерхностном газовом слое — при более высоком давлении.
- Поверхностно-активные добавки, обеспечивающие равномерное размещение частиц катализатора (PbO_2) в порохе, улучшают каталитическое действие небольших количеств PbO_2 как в к-фазе, так и в приповерхностном слое, причем особенно существенно — при повышенном давлении.
- Большие количества добавки PbO_2 (9 %) сильно катализируют к-фазные и приповерхностные газофазные процессы, что приводит к росту скоростей горения во всем исследованном интервале давлений.

9. 1 % $PbO + 1$ % С. $Q_v = 1033$ кал/г. Видно, что при $p = 20$ и 50 атм катализатор не «работает», а при $p = 100$ атм «включаются» как к-фазный, так и газофазный механизм сильного катализа. Сильный рост m при $p = 100$ атм обусловлен, прежде всего, ростом Q , а q увеличивается слабо, несмотря на большой рост Φ .

Налицо сдувание газовой фазы на значительные расстояния от поверхности за счет увеличившейся скорости оттока газа.

10. 1 % PbO + 1 % NiO + 1 % C. $Q_v = 1023$ кал/г. Добавка удваивает скорость горения при всех давлениях, что обусловлено сильным ростом Q . Интенсивность реакций в приповерхностном слое газовой фазы также резко возрастает, но q растет слабо из-за сдувания газовых реакций. Сдувание приводит даже к уменьшению температуры в области высокотемпературных реакций при $p = 50$ и 100 атм; только при $p = 20$ атм температура катализированного состава превышает температуру базы.

11. 0,37 % PbO + 1,5 % ГНКК + 0,45 % C. $Q_v = 1190$ кал/г. При $p = 20$ атм каталитический эффект обязан росту лишь к-фазного тепловыделения, а при $p = 50$ атм, несмотря на трансформацию структуры волны, m не изменяется. При $p = 100$ атм совместное действие Q и q существенно увеличивает m . В области высоких температур при $p = 20$ и 50 атм катализатор приводит к росту температуры по сравнению с базой, а при $p = 100$ атм, несмотря на сильный рост Φ , температура газовой фазы катализированного состава ниже из-за сдувания газа.

12. 1,5 % PbO + 5,5 % ГНКК + 2 % C. $Q_v = 1117$ кал/г. Эта добавка является сильнейшим катализатором. Действительно, скорость горения при всех давлениях возрастает примерно в три раза, температура поверхности — на $90 \div 150$ °С, значение Φ — примерно на порядок. При $p = 50$ и 100 атм скорость растет исключительно за счет к-фазных реакций, и лишь при $p = 20$ атм существенно увеличивается теплоподвод из газа. Как и в ряде предыдущих добавок, здесь сильное увеличение Φ при $p = 100$ атм не дает роста q из-за сдувания высокотемпературных реакций газовой фазы. Поэтому резко сократившиеся размеры газовой фазы при $p = 20$ и 50 атм становятся при $p = 100$ атм даже больше, чем у базы, несмотря на очень большие значения Φ .

Заключения по действию PbO + C, NiO и ГНКК

- Добавки 1 % PbO + 1 % C и 0,37 % PbO + 1,5 % ГНКК + 0,45 % C катализируют к-фазные и газофазные процессы лишь при $p = 100$ атм.
- Включение 1 % NiO в систему 1 % PbO + 1 % C образует сильнодействующую каталитическую добавку, удваивающую ско-

рость горения за счет ускорения к-фазных и газофазных реакций.

- Включение в систему 1,5 % PbO + 2 % C добавки 5,5 % ГНКК образует сильнодействующий катализатор — за счет исключительно резкого ускорения к-фазных и газофазных реакций.

ТИПЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ В ВОЛНАХ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ

Полученные результаты позволяют выделить четыре типа каталитического действия в волне горения пороха, создающие характерные изменения структуры волны, которые, как правило, увеличивают скорость горения. Ниже они приведены в порядке их распространенности.

I. Нормальный тип каталитического действия, при котором довольно сильный рост скорости горения осуществляется за счет значительного роста Q , причем q растет, но слабо, как правило, в 2–4 раза слабее, чем Q . Этот тип действия назван «нормальным» из того очевидного соображения, что наиболее эффективный способ дополнительного подвода тепла в к-фазу — это контактный теплоподвод в горящую поверхность от гетерогенных процессов на самой поверхности или за счет подповерхностного тепловыделения. Именно этим эффективным способом, увеличивающим Q , и осуществляется рост m в этом режиме-моде. Из 36 рассмотренных режимов горения нормальный тип катализа наблюдается в 12 режимах (номер катализатора дан в фигурных скобках): {2} 20 атм; {4} 20 атм; {5} 20 атм; {7} 100 атм; {8} 50, 100 атм; {9} 100 атм; {10} 50, 100 атм; {11} 20, 100 атм; {12} 50 атм.

II. Тип сдувания газовой фазы — случай особо сильного увеличения скорости горения, которое вызвано исключительно ростом Q . При этом q даже падает из-за того, что ускорение чисто газофазных процессов оказалось слабее, чем к-фазных. Сильно ускорившиеся реакции газификации к-фазы приводят к сдуванию газофазных реакций на большие расстояния от поверхности и к падению q . Из 36 режимов горения в 8 режимах каталитическое действие осуществляется по типу сдувания: {1} 100 атм; {2} 50, 100 атм; {4} 100 атм; {5} 100 атм; {6} 20, 50 атм; {12} 100 атм.

III. Тип «компенсации». Здесь наблюдается падение Q при введении добавки, но существенного падения скорости горения при этом

не происходит из-за сильного роста q , что компенсирует недостающее (из-за падения Q) тепло в к-фазе. Существование компенсационного типа свидетельствует о наличии сложного взаимодействия зон горения, которое в ряде случаев как бы стремится поддерживать "status quo" в волне горения. Компенсационный тип каталитического действия наблюдается в 7 из 36 режимов горения: {1} 20, 50 атм; {6} 100 атм; {7} 50 атм; {9} 20, 50 атм; {11} 50 атм.

IV. Газофазный тип, при котором ускорение горения обязано в большей степени теплоподводу q из ближней приповерхностной газофазной зоны, Q также растет, но остается все же меньше q (в два и менее раз). Этот режим реализуется, как правило, при $p = 20$ атм и, реже, 50 атм, когда существует углеродная сетка над поверхностью горения, удерживающая частицы катализаторов и обеспечивающая этим частицам достаточное время для катализа в приповерхностной зоне газовой фазы. Газофазный тип катализа наблюдается в 5 из 36 режимов горения; {4} 50 атм; {5} 50 атм; {8} 20 атм; {10} 20 атм; {12} 20 атм.

Очевидно, что приведенная классификация универсальна в рамках данного подхода, поскольку она, по существу, использовала все возможные качественные комбинации основных параметров волны.

Приведем ряд эффективности действия катализаторов по увеличению скорости горения:

$p = 20$ атм: {12} > {8} > {5} > {10} > {4} > {11} > {2} > {6}, {7} > {1}, {3} > {9};

$p = 50$ атм: {12} > {10} > {2} > {8} > {4}, {5} > {6} > {7}, {3}; отсутствует влияние у {11}, ингибирование у {1} > {9};

$p = 100$ атм: {12} > {10} > {9} > {8}, {11}, {7}, {5} > {2} > {4} > {1} > {3}; отсутствует влияние у {6}.

Нетрудно убедиться в том, что нет корреляции между m и рассмотренными выше параметрами волны горения в отдельности. Это свидетельствует о необходимости рассмотрения комплексного воздействия всех параметров волны на скорость горения.

О ЕДИНЫХ ЗАКОНАХ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ ВОЛН ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ С КАТАЛИЗАТОРАМИ

В работах [5–7] было показано существование шести объединенных законов для параметров зон горения баллиститных порохов, вклю-



Рис. 2. Объединенная зависимость температуры горячей поверхности T_s от массовой скорости горения m для простых и нитраминсодержащих баллиститных порохов:

сплошная линия — усредненная функция, штриховая — стандартное отклонение

чая нитраминсодержащие: законы газификации и тепловыделения в к-фазе, теплоподвода из газа в к-фазу и для темной зоны, для скорости тепловыделения в газе и для температурного профиля (при $p > 100$ атм).

На примере рассмотренных выше каталитических добавок можно показать, что по крайней мере три первых объединенных закона выполняются также и для катализированных нитраминсодержащих баллиститных порохов: 1) закон газификации, т. е. единая для баллиститных порохов зависимость $T_s = f(m)$, 2) закон тепловыделения в к-фазе, т. е. единая для баллиститных порохов зависимость $Q/Q_v = f(p/\sqrt{m})$, и 3) единая для баллиститных порохов функция для q . Действительно, полученные в этой работе данные по параметрам зон горения катализированных порохов, добавленные в виде соответствующих точек в существующие экспериментальные зависимости $T_s = f(m)$ и $Q/Q_v = f(p/\sqrt{m})$, позволяют убедиться в справедливости двух первых объединенных законов для катализированных нитраминсодержащих баллиститных порохов (рис. 2, 3). Из рис. 2 видно, что зависимость $T_s = f(m)$ выполняется очень хорошо. Рис. 3 также демонстрирует выполнимость закона $Q/Q_v = f(p/\sqrt{m})$, по крайней мере на фоне существующего разброса точек для некатализированных нитраминсодержащих баллиститных порохов.

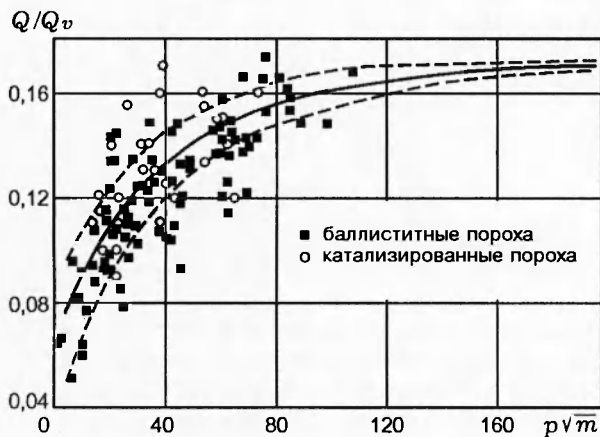


Рис. 3. Объединенная зависимость относительного тепловыделения в к-фазе Q/Q_v от параметра p/\sqrt{m} для простых и нитраминсодержащих баллиститных порохов:

сплошная линия — осредненная функция, штриховая — стандартное отклонение для простых баллиститных порохов

Штриховые линии доверительных интервалов построены для простых баллиститных порохов. Третий объединенный закон для баллиститных порохов является следствием двух первых, что видно из уравнения $q = c(T_s - T_0) - Q + q'_m$, полученного из (2), и из того факта, что входящие в это уравнение параметры T_s и Q являются обобщенными функциями.

Выполнение закона газификации $T_s = f(m)$ для катализированных порохов означает, что энергия активации лимитирующей стадии в к-фазе для этих порохов равна энергии активации в к-фазе некатализированных баллиститных порохов. Этот факт, по-видимому, может быть объяснен тем, что влияние катализаторов здесь сводится лишь к трансформации тепловыделения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32076а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Boggs T. L. The thermal behaviour of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) // *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion* / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). New York: Acad. Press, 1984. P. 121-175. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90).
2. Fifer R. A. Chemistry of nitrate esters and nitramine propellants // *Ibid.* P. 177-237.

3. Raman K. V., Singh H. Ballistic modification of RDX-based CMDB propellants // *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. 1988. V. 13. P. 149-151.
4. Fong C. W., Smith R. F. The effect of binder, particle size and catalysts on the burning rates of PETN and RDX composite propellants // *Combust. Sci. Technol.* 1988. V. 57, N 1. P. 1-15.
5. Зенин А. А., Финяков С. В., Пучков В. М. и др. Влияние октогена на механизм горения баллиститных порохов // *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32, № 3. С. 42-52.
6. Zenin A. A., Puchkov V. M., Finjakov S. V. Combustion mechanism of nitramines as monopropellants and as additives to double-base propellants // *Aerotecnica Missili e Spazio. Rivista Dell'Associazione Italiana Di Aeronautica e Astronautica*. Luglio-December 1995. V. 74, N 3-4. P. 80-92.
7. Zenin A. A. HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // *J. Propulsion and Power*. 1995. V. 11, N 4. P. 752-758.
8. Zenin A. A. Thermophysics of stable combustion waves of solid propellants // *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants* / L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). New York: Acad. Press. Ch. 6. P. 197-231. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143).
9. Лейпунский О. И., Зенин А. А., Пучков В. М. Влияние катализатора на характеристики зоны горения конденсированного вещества // *Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву*. М., 1972. С. 1357-1359.
10. Денисюк А. П., Жевлаков А. Ф. Влияние окиси железа и кобальта на горения порохов // *Физика горения и взрыва*. 1974. Т. 10, № 2. С. 197-201.
11. Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллиститных порохов // *Физические процессы при горении и взрыве*. Сб. статей. М.: Атомиздат, 1980. С. 68-104.
12. Денисюк А. П., Марголин А. Д. и др. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // *Физика горения и взрыва*. 1977. Т. 13, № 4. С. 576-584.
13. Zenin A. A., Finjakov S. V., Ibragimov N. G., Afiatulloev E. K. Catalysis of modern solid propellant combustion // *Energetic Materials: Production, Processing and Characterisation*. 29th Intern. Annual Conference of ICT, June 30 - July 3, 1998. Karlsruhe, FRG. P. 166-1-166-14.

Поступила в редакцию 14/V 1997 г.,
в окончательном варианте — 13/IV 1999 г.