



21. Фогельзанг, А.Е. Влияние начальной температуры на скорость горения взрывчатых соединений/ А.Е.Фогельзанг, В.Я.Аджемян, С.М.Колясов, Б.С.Светлов//Мат. IV Всесоюз. Симпозиума по горению и взрыву, Черногоровка, 1974.- С.210-214.
22. Зельдович, Я.Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ. //Ж. exper. и теор. физики, 1942, Т. 12, No. 11-12.- С.498-524.
23. Sinditskii, V.P. Chemical Peculiarities of Combustion of Solid Propellant Oxidizers/ Sinditskii V.P., Egorshv V.Yu., Serushkin V.V., Levshenkov A.I.//Proc. 8th Inter. Workshop on Rocket Propulsion: Present and Future, Pozzuoli, Na, Italy, 16-20 June 2002, paper 34, P.1-20.
24. Sorensen, S. P. L. //Z. anorg. Chem., 1894, Vol.7, P.40.
25. Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. //J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, P. 1-1951.

УДК 662.311.1

А.В. Кузьмина, А.С. Ефремов, М.В. Березин, В.Ю. Егоршев, В.П. Синдицкий

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ НИТРАМИНОВ

The literary and obtained in the work data on HMX burning at various initial temperatures have been analyzed. It has been shown that at pressure of 0.1-6 MPa the temperature sensitivity of HMX combustion grows with increase of initial temperature that is characteristic for combustion of substance with leading reaction in the condensed phase. The experimental values of temperature sensitivity in the interval of 0.1-2 MPa surpass theoretical ones calculated by condensed-phase model, but it connects with transition to other combustion mode rather than testifies a presence of combustion instability.

Проанализированы полученные в работе и литературные данные по горению октогена при различных начальных температурах. Показано, что при давлениях 0.1-6 МПа температурная чувствительность октогена растёт с ростом начальной температуры, что характерно для горения вещества с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Экспериментальные значения температурной чувствительности в области 0.1-2 МПа превосходят рассчитанные по к-фазной модели величины, что свидетельствует не о наличии в этой области неустойчивости горения, а о переходе на другой режим горения.

Горение циклических нитраминов стало предметом интенсивных исследований в течение трех последних десятилетий, когда нитрамины нашли практическое применение в качестве компонентов современных ракетных топлив. Как компоненты ТРТ нитрамины обладают рядом полезных свойств: высокие плотность и энергетические характеристики, оптически прозрачные продукты горения.

Следует отметить, что относительная простота химического строения нитраминов обуславливает значительный интерес к их исследованию с точки зрения фундаментальной науки, поскольку существует надежда решить задачу создания детального физико-химического механизма горения и установить поддающуюся теоретическому анализу корреляцию между химическим строением вещества и характеристиками горения.

Построение адекватных физико-математических моделей горения нитраминов должно происходить на основе критического анализа накопленной информации и совместного применения экспериментальных и теоретических подходов для лучшего понимания механизма физико-химических превращений в волне горения. Большую помощь в понимании механизма горения энергетических материалов дает изучение горения нитраминов при различных начальных температурах. Дело в том, что зависимость скорости горения от начальной температуры  $\ln U(T_0)$  и зависимость температурой чув-



ствительности скорости горения от начальной температуры  $\beta(T_0)$  значительно различаются в двух основных моделях горения. Согласно газофазной модели горения Беляева – Зельдовича [1] скорость горения от  $T_0$  описывается зависимостью  $U = A \cdot \exp(-E/2RT_f)$ , которая в координатах  $\ln U(T_0)$  имеет вид кривой, выпуклостью вверх. В к-фазном горении [2] эта зависимость  $U = A/(T_s - T_0)$  имеет выпуклость вниз. Еще более заметны различия в зависимостях  $\beta(T_0)$ : в газофазной модели температурная чувствительность описывается формулой  $\beta = E/2RT_f$ , а в к-фазной модели -  $\beta = 1/(T_s - T_0)$ . При увеличении начальной температуры в случае газофазной модели  $\beta$  падает, а в случае к-фазной модели — растет.

В связи с этим целью данной работы является анализ существующих данных о температурной чувствительности скорости горения октогена (НМХ) и исследование его горения при различных начальных температурах.

Исследование горения октогена проводилось в бомбе постоянного давления БПД400, объемом 1,5 л. Давление создавалось азотом. Эксперименты проводились при давлениях 0,1, 0,5 и 1,0 МПа. Процесс горения фиксировался на видеокамеру. Для исследований использовались цилиндрические прессованные образцы диаметром 7 (1 и 0,5 МПа) и 10 мм (0,1 МПа) с плотностью 1,76 г/см<sup>3</sup>.

Термостат представлял из себя массивный медный блок с окном для наблюдения за горением и с цилиндрическим каналом, в который помещался заряд. Нагрев медного блока проводился элементом Пельтье, контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-копелевой термопары.

*Горение октогена при различных начальных температурах.* Наиболее подробно влияние начальной температуры на скорость горения октогена в широком диапазоне давлений исследовалось в работах российских [3-4] и американских [5] ученых. В работе А.А. Зенина с сотрудниками горение октогена было изучено в прессованных зарядах 15x15x10 мм плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> в интервале давлений 0,1-10 МПа при температурах -170, 20 и 100°C (рис. 1). В работе А. Атвуд с сотрудниками основные измерения были сделаны в интервале 0,79-6,2 МПа при температурах -75, 0, 20, 100 и 150°C. В последнем случае обращает на себя внимание сильное изменение закона горения при начальной температуре 150°C: показатель степени в законе горения  $\nu$  меняется с 0,8-0,9 до 0,6 (рис. 2). Работа [1] единственная, в которой приведены все экспериментальные точки, в остальных работах приводятся лишь средние значения. Наши данные, полученные при давлениях 0,1, 0,5 и 1 МПа и температурах 150 и 20°C, неплохо согласуются с данными американских авторов (рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости скорости горения октогена при атмосферном давлении, полученные различными авторами. Поскольку чистый октоген имеет нижний предел горения в области около 1 атм, в работе [6] исследовалось горение октогена с добавкой сажи, а в нашей работе с добавкой 5% гексогена, который, как было показано ранее, также увеличивает нижний предел горения НМХ. Нет никакой информации о добавках в работах [2-3], однако известно, что исследуемый образец НМХ способен гореть в вакууме [4]. Данные [5] получены экстраполяцией по законам  $U(P)$  на атмосферное давление. Данные работы [6] дополнены точкой при 100°C, полученной экстраполяцией с высоких давлений [7]. Как видно из рис. 3, наблюдается значительный разброс в скоростях горения НМХ, достигающий 25%, что значительно превышает обычную ошибку измерения 5%. Кроме того, значения скоростей горения НМХ, полученные разными авторами, также значительно различаются. Диаметры исследуемых образцов близки, так что различия в скоростях горения нельзя объяснить влиянием критического диаметра горения.

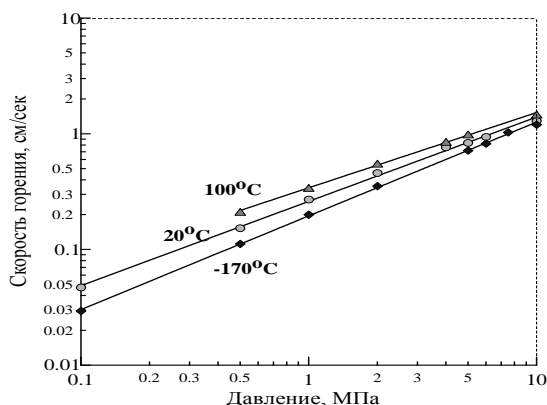


Рис. 1. Зависимость скорости горения октогена от давления при различных начальных температурах [3-4].

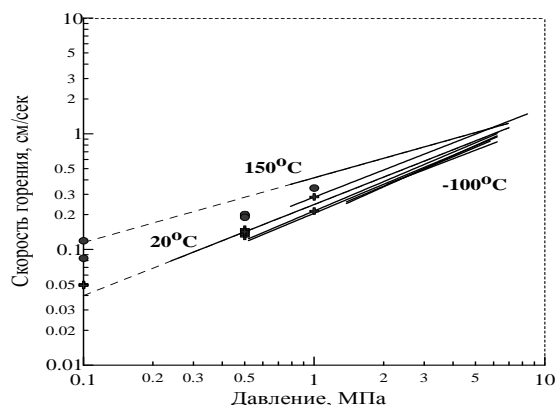


Рис. 2. Зависимость скорости горения октогена от давления при различных начальных температурах [5]. Точки – наши данные при 150°C, кресты – при 20°C.

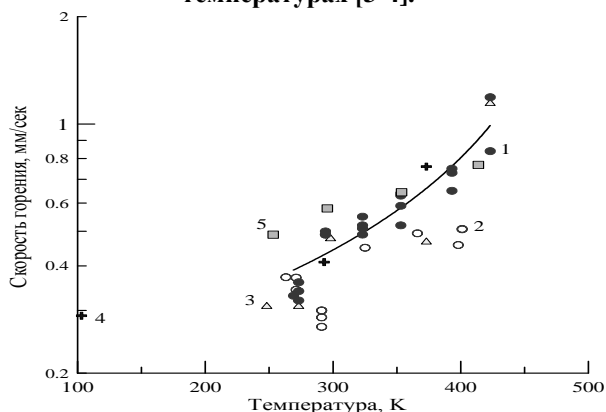


Рис. 3. Зависимость скорости горения октогена от начальной температуры при атмосферном давлении. 1-шашка  $\varnothing 10$  мм в трубке, 2- шашка  $\varnothing 10$  мм бронированная скотчем; 3 – шашки 5x6 мм экстраполяция [6], 4 – шашки 15x15 мм [2,3], 5 - шашка  $\varnothing 10$  мм в трубке [7]. Линия – описание данных 1.

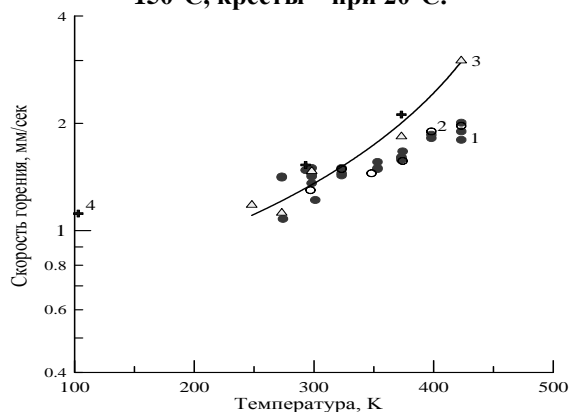


Рис. 4. Зависимость скорости горения октогена от начальной температуры при давлении 0.5 МПа. 1-шашка  $\varnothing 10$  мм в трубке, 2- шашка  $\varnothing 10$  мм бронированная скотчем; 3 – шашки 5x6 мм экстраполяция [5], 4 – шашки 15x15 мм [6], 5- шашка  $\varnothing 10$  мм в трубке [7]. Линия – описание данных 3.

На рис.3 представлено так же горение НМХ в зарядах диаметром 10 мм, но с различной внешней оболочкой: прессованные заряды в трубке из оргстекла и заряды, бронированные клейкой лентой. Как видно, способ бронирования сильно влияет на скорость горения НМХ, что может объяснить разницу в скоростях горения, полученных разными авторами. Другой важнейшей причиной различий является наличие примесей или специальных добавок. С повышением давления различия становятся значительно меньшими (рис. 4).

На рис. 5 представлены все данные  $U(T_0)$ , полученные в работе [8] в интервале 0.79-6.2 МПа, и наши данные, полученные при 0.1 МПа. Как видно из рисунка экспериментальные точки при всех давлениях имеют четкую выпуклость вверх, что свидетельствует о ведущей реакции в конденсированной фазе. Все экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью  $U=A/(B-T_0)$ . Зная температуру поверхности октогена при различных давлениях можно описать изменение  $U(T_0)$  согласно к-фазной модели горения  $U=A/(T_s-T_0)$ . Однако, в этом случае хорошо описываются экспериментальные точки только при давлениях выше 1.38 МПа, скорости горения при более низких давлениях не могут быть описаны зависимостью с фиксированной температурой



поверхности - экспериментальные данные более чувствительны к изменению температуры, чем это предполагает к-фазная модель. Очевидно, что эти отличия связаны не с тепловой неустойчивостью, поскольку выпадают не точки при низких температурах, а точки при высоких температурах. По всей видимости, столь резкая температурная зависимость при низких давлениях связана с переходом горения на другой режим.

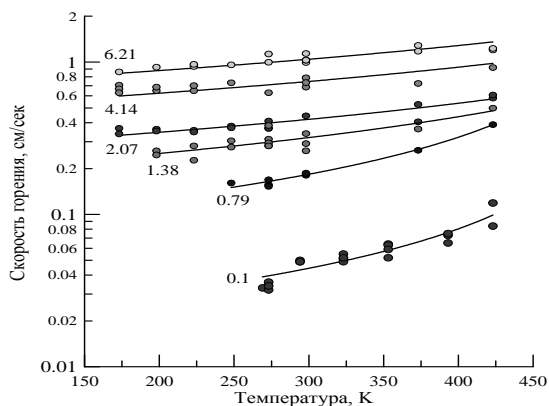


Рис. 5. Зависимость скорости горения октогена от начальной температуры при различных давлениях. Цифры у кривых – давление в МПа.

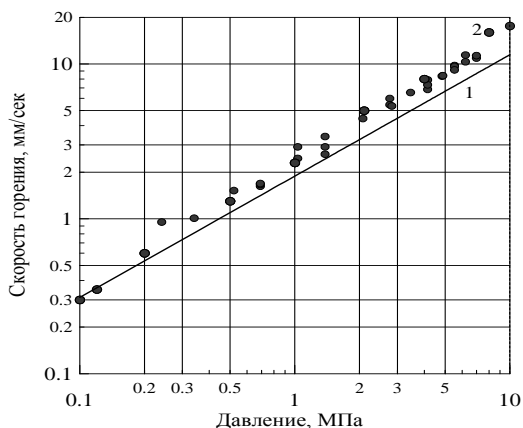


Рис. 6. Сравнение экспериментальной скорости горения октогена (2) с расчетными значениями по к-фазной модели (1) при различных давлениях.

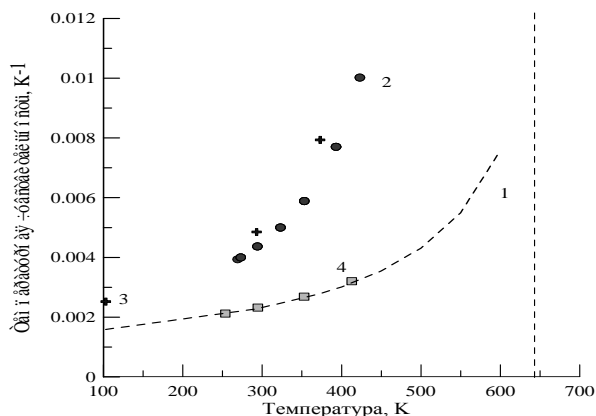


Рис. 7. Сравнение температурной чувствительности октогена при атмосферном давлении, рассчитанной по к-фазной модели (1), с экспериментальными данными: 2 – наши данные, 3- данные [2,3], 4- данные [4].

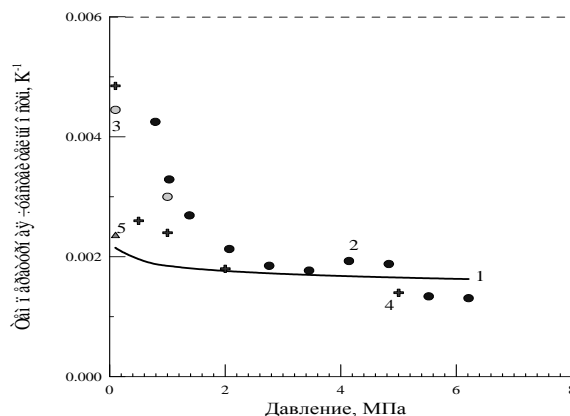


Рис. 8. Сравнение температурной чувствительности октогена при различных давлениях, рассчитанной по к-фазной модели (1), с экспериментальными данными: 2 – данные [7], 3 – наши данные, 4- данные [2,3], 5- данные [4].

Поскольку  $U(T_0)$  описывается к-фазной моделью во всем исследованном интервале давлений, можно, зная  $T_s$  и кинетику распада октогена, рассчитать скорость горения при различных давлениях. Как видно из рис. 6, экспериментальные данные начинают превышать расчетную линию при давлениях выше 0.1-0.2 МПа. По всей видимости, это связано с увеличением вклада тепла из газовой фазы в общий тепловой баланс на поверхности.

*Температурная чувствительность скорости горения октогена.* Дифференцирование зависимости  $U(T_0)$  позволяет получить зависимость температурной чувствительности скорости горения от начальной температуры. На рис. 7 приведено сравнение



температурной чувствительности НМХ при атмосферном давлении, рассчитанной по к-фазной модели, с экспериментальными данными. Как следует из рис. 7, все данные имеют вид, типичный для горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Однако температурная чувствительность, посчитанная по нашим данным и данным [8,9] (а также  $\beta$ , оцененная по экстраполированным данным [10]) довольно сильно отличается от расчетной, в то время как  $\beta$ , рассчитанная по данным [11] близка к экспериментальной.

На рис. 8 приведено сравнение температурной чувствительности октогена при различных давлениях, рассчитанной по к-фазной модели, с экспериментальными данными. Как видно из рис. 8 экспериментальные значения  $\beta$  при комнатной температуре близки к расчетной по к-фазной модели горения температурной чувствительности при давлениях выше 2 МПа. При более низких давлениях наши данные и данные, полученные в работах [12,13] превышают расчетные значения. Повышение величины температурной чувствительности при приближении к нижнему пределу горения вещества обычно связывают с тепловой неустойчивостью, обусловленной увеличением теплопотерь. Однако, по-видимому, в случае НМХ увеличение  $\beta$  при уменьшении давления связано с переходом горения на другой режим горения.

Таким образом, анализ полученных в работе и литературных данных по горению октогена при различных начальных температурах показывает, что различия в скоростях горения НМХ разных авторов значительны и превышают обычные ошибки эксперимента. По всей видимости, эти различия связаны с различными способами бронирования образцов, а также обусловлены наличием добавок различной природы. Температурная чувствительность октогена растёт с ростом начальной температуры при давлениях 0.1-6 МПа, что характерно для горения вещества с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Экспериментальные значения температурной чувствительности в области 0.1-2 МПа превосходят рассчитанные по к-фазной модели величины, что свидетельствует не о наличии в этой области неустойчивости горения, а о переходе на другой режим горения.

#### Список литературы

1. Зельдович, Я.Б. Теория термического распространения пламени/ Я.Б.Зельдович, Д.А.Франк-Каменецкий // Журн. физической химии, 1938, Т. 12, No.1.- С. 100-105.
2. Зельдович, Я.Б. // Ж. эксп.-теорет. физики, 1942, Т.12, No.11-12.- С.498-523.
3. Зенин, А.А. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах/ А.А.Зенин, В.М.Пучков, С.В.Финяков // Физика горения и взрыва. 1998. Т.34, No.2.- С.59-66.
4. Zenin, A. Characteristics of Octogen and Hexogen Combustion: A Comparison/ Zenin A., Finjakov S.// Proc. 37th Inter. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, June 27 - 30, 2006, paper 118.- P.1-18.
5. Atwood, A.I. Burning rate of Solid Propellant Ingredients, Part 1: Pressure and Initial Temperature Effects/ A.I.Atwood, T.L.Boggs, P.O.Curran, D.M.Hanson-Parr//Journal of Propulsion and Power, 1999, Vol. 15, No. 6.-P. 740-742.
6. Simonenko, V.N. Characterization of self-sustaining combustion of cyclic nitramines/ V.N.Simonenko, V.E.Zarko, A.B.Kiskin //Proc. 29 Inter. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, 1998, June 30 - July 3, paper 169.- P.1-14.