

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ НИТРАМИНОВ И ГЛИЦИДИЛАЗИДПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ЗОНДОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 МПа

Е. Н. Волков, А. А. Палецкий, А. Г. Терещенко, О. П. Коробейничев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

Исследована химическая и тепловая структура пламен смесевых модельных топлив на основе циклических нитраминов (гексогена и октогена) и активного связующего (глицидилазидполимера) при давлении 1 МПа. Измерены скорости горения топлив. Химическая структура пламени исследована методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, который раньше не применялся при таком высоком давлении. Идентифицировано 11 веществ (H_2 , H_2O , HCN , N_2 , CO , CH_2O , NO , N_2O , CO_2 , NO_2 и пары нитраминов), и измерены профили их концентраций, включая состав вблизи поверхности горения. Выделено две зоны химических реакций. Показано, что в пламенах топлив нитрамин/глицидилазидполимер ведущую роль играют те же реакции, что и в пламенах чистых нитраминов.

Ключевые слова: структура пламени, смесевые твердые топлива, нитрамины, глицидилазидполимер, зондовая масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизма горения энергетических материалов представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Знание реальных физико-химических процессов, сопровождающих горение конденсированных систем, необходимо для решения фундаментальной научной проблемы, состоящей в разработке модели горения конденсированных систем, базирующейся на детальной кинетике. Современное состояние средств и методов проведения расчетов позволяет моделировать горение энергетических материалов на молекулярном уровне, но для этого требуется знание химии горения этих материалов. Основным источником информации о механизме и кинетике химических реакций при горении энергетических материалов являются исследования структуры пламени. Анализ данных по структуре пламени конденсированных систем дает информацию о составе продуктов реакций, протекающих в конденсированной фазе. Это, в свою очередь, позволяет понять, какие реакции протекают в конденсированной фазе и каков их механизм. Кроме того, состав продуктов вблизи поверхности горения энергетических материалов является граничным условием при моделировании горения. Химическая структура пламен энергетических

материалов предоставляет также информацию о механизме и кинетике дальнейших химических превращений продуктов газификации, ответственных за тепловыделение в газовой фазе. Для создания модели горения энергетических материалов необходима информация о реакциях как в конденсированной, так и в газовой фазе. Без такой информации нельзя создать достоверную модель горения, которая бы позволяла предсказывать скорость горения и другие баллистические характеристики энергетических материалов.

Топлива на основе циклических нитраминов (гексоген, октоген) и азидополимеров (таких, как глицидилазидполимер (ГАП), 3,3'-дiazидометилноксетанполимер (ДАМО), 3-азидометил-3-метилноксетанполимер (АММО)) характеризуются достаточно высокими значениями удельного импульса и при этом выделяют мало дыма. Поэтому их исследование вызывает значительный интерес. В литературе представлено достаточно много работ по горению топлив нитрамин/ГАП. Данные по тепловой структуре волны горения топлива октоген/ГАП опубликованы в работах [1–3], гексоген/ГАП — в работах [1, 2]. Химическая структура пламен топлив нитрамин/азидополимер при горении под действием лазерного излучения исследовалась в работе [4] методом микрозондовой масс-спектрометрии при атмо-

сферном давлении. Изучались топлива гексоген/ДАМО, гексоген/ГАП и октоген/ГАП. Обобщая полученные результаты, авторы работы [4] пришли к выводу, что в пламенах топлив нитрамин/азидополимер при горении под действием лазерного излучения доминируют химические реакции, характерные для нитраминов. Азидополимеры также оказывали влияние на структуру пламени, например, на длину первой реакционной зоны и положение начала второй реакционной зоны. Однако наблюдаемые тенденции отличались для трех исследованных топлив. Поэтому авторы работы [4] пришли к выводу, что для понимания и объяснения обнаруженных закономерностей необходимо детальное численное моделирование горения этих топлив. Модели горения топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП представлены в работах [5, 6]. В целом согласие между рассчитанной [5] и экспериментальной [4] структурами пламени топлива октоген/ГАП при атмосферном давлении под действием лазерного излучения можно считать удовлетворительным. В случае топлива гексоген/ГАП результаты расчета [6] и эксперимента [4] согласуются значительно хуже. Отчасти это связано с тем, что элементный баланс, рассчитанный по экспериментальным профилям концентраций веществ в пламени, выполняется хуже, чем для топлива октоген/ГАП [4]. Таким образом, модели горения топлива нитрамин/ГАП, представленные в работах [5, 6], пока не могут предсказывать характеристики горения с необходимой точностью. В работе [7] предложена альтернативная модель горения топлива гексоген/ГАП, хорошо описывающая экспериментальный профиль температуры, полученный в работе [4] при горении под действием лазерного излучения (100 Вт/см^2) при атмосферном давлении. Авторы работы [7] не приводят химическую структуру пламени, рассчитанную для этих условий, но утверждают, что она согласуется с тенденциями, наблюдавшимися в эксперименте. Стоит отдельно отметить, что в работе [4] не обнаружено паров нитрамин в пламенах топлив нитрамин/азидополимер, что может быть связано с их разложением или осаждением на внутренних стенках микрозонда, тогда как модели горения [5–7] предсказывают существование паров нитрамин вблизи поверхности горения топлив.

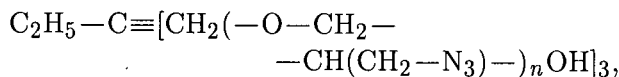
Ранее мы изучили структуру пламени топлива октоген/ГАП в случае его самоподдер-

живающегося горения при давлении 0.5 МПа методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии [8, 9]. Тщательный анализ приповерхностной зоны пламени и проведенные калибровки показали, что в узкой зоне шириной $\approx 100 \text{ мкм}$ вблизи поверхности горения топлива октоген/ГАП присутствуют пары октогена. Для дальнейшей проверки достоверности моделей топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП и их улучшения необходимо большее количество экспериментальных данных (особенно по структуре пламени). В данной работе исследовалось самоподдерживающееся горение смесевых неотвержденных топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 1 МПа. Изучались прежде всего тепловая и химическая структуры пламен этих топлив. Особое внимание уделено изучению узкой приповерхностной зоны горения с целью определения состава продуктов и установления присутствия паров нитрамин в этой зоне.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе использовался ГАП, который был синтезирован и сертифицирован в Санкт-Петербургском технологическом университете. ГАП представляет собой вязкую жидкость желтого цвета. Его основные характеристики:

структурная формула:



элементный состав: $\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{N}_{54}\text{O}_{21}$,

средняя молекулярная масса: 1976,

плотность: 1.275 г/см^3 ,

энтальпия образования: 611 кДж/кг .

Основные характеристики октогена и гексогена представлены в табл. 1.

Образцы топлива готовились путем перемешивания кристаллического порошка нитрамина (массовая доля 80 %) и ГАП (20 %). Порошок нитрамина состоял из частиц двух фракций ($150 \div 250 \text{ мкм}$ и $\leq 20 \text{ мкм}$), взятых в массовом соотношении 1 : 1. Смесь готовилась в сухом воздухе. В конечном виде она представляла собой вязкую пластичную массу. Перед использованием смесь помещалась в стеклянную колбу, которую затем откачивали до давления $10^{-1} \div 10^{-2} \text{ Торр}$. Использовались образцы топлив диаметром 6 мм. Плотность образцов октоген/ГАП равнялась 1.69 г/см^3 , гексоген/ГАП — 1.64 г/см^3 , что составляет $\approx 98 \%$

Таблица 1
Основные характеристики октогена и гексогена

Характеристики	Октоген ($C_4H_8N_8O_8$)	Гексоген ($C_3H_6N_6O_6$)
Молекулярная масса, г/моль	296	222
Плотность, г/см ³	1.9	1.81
Энтальпия образования, кДж/кг	297.0	320.6
Баланс по кислороду, O ₂ /CO ₂ , H ₂ O, %	-21.6	-21.6

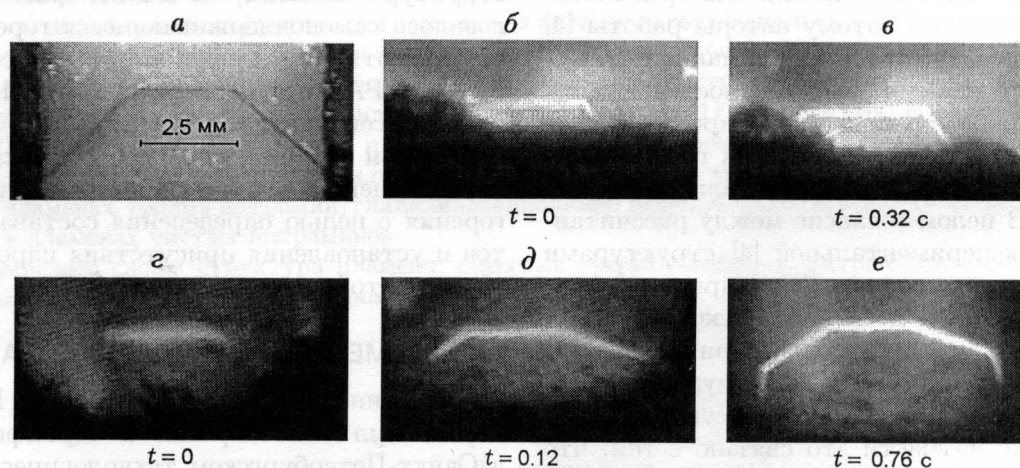


Рис. 1. Кадры видеозаписи выхода термопары, расположенной внутри образца топлива октоген/ГАП, в газовую фазу при давлении 1 МПа:

a — схема расположения термопары в образце; *б, в* — наблюдение в проходящем свете параллельно поверхности горения; *г-е* — наблюдение в отраженном свете под углом 30° к поверхности горения

от соответствующей расчетной максимальной плотности топлив.

Измерение скорости горения смесевых топлив проводилось по видеозаписи процесса, точность определения скорости $\pm 5\%$.

Профили температуры в волне горения топлив измерялись ленточными термопарами WRe(5%)–WRe(20%) (толщиной $13 \div 15$ мкм, шириной $\approx 140 \div 150$ мкм), помещенными в образец по специальной технологии. Использовались П-образные термопары с длиной плеча $\approx 2.5 \div 3.0$ мм (рис. 1). Образцы бронировались папиросной бумагой, которую предварительно пропитывали раствором перхлората аммония и высушивали. Образцы диаметром $\approx 6 \div 8$ мм с расположенной внутри них термопарой сжигались в бомбе при постоянном давлении. Проводилась видеосъемка выхода термопары из горящего образца (см. рис. 1), которая использовалась для определения корректности измерения

профиля температуры. Профиль принимался в рассмотрение только в том случае, если во время выхода термопары в газовую фазу ее плечи были параллельны поверхности горения и на поверхности термопары не наблюдалось никаких частиц.

Структура пламен топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 1 МПа изучалась на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Для отбора продуктов горения из пламени использовались кварцевые «звуковые» зонды (угол раствора внутреннего конуса зонда $\approx 40^\circ$). Зондовая масс-спектрометрия является универсальной и одной из наиболее эффективных экспериментальных методик исследования химической структуры пламен твердых топлив. Однако применение зондовой методики для отбора продуктов горения из пламени неизбежно

приводит к возмущению пламени, что требует сведения этих возмущений к минимуму. В каждом конкретном случае необходимо обосновывать применимость методики и корректность полученных данных. Одним из критериев малости возмущений, вносимых зондом в пламя, является подобие профилей концентраций, полученных с помощью зонда, и профиля температуры, измеренного с помощью микротермопарной методики в отсутствие зонда. Возможность применения методики зондовой масс-спектрометрии при высоких давлениях ранее была обоснована для случая горения топлива октоген/ГАП при давлении 0.5 МПа [8, 9]. При повышении давления с 0.5 до 1 МПа анализ структуры пламени топлива октоген/ГАП усложняется. Во-первых, с ростом давления уменьшается ширина зоны пламени. Это значит, что при давлении 1 МПа необходимы зонды с меньшей толщиной стенок, чтобы избежать искажения структуры пламени за счет теплового возмущения зондом. Поэтому использовались зонды с толщиной стенок вблизи отверстия 0.15 мм. В данной работе было использовано три идентичных зонда, так как после проведения 3–4 экспериментов зонд становился непригодным из-за заплавления или забивания входного отверстия. Во-вторых, с ростом давления от 0.5 до 1 МПа увеличивается скорость горения (для топлива октоген/ГАП с 0.96 до ≈ 1.6 мм/с), что приводит к уменьшению времени зондирования пламени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость горения

Гексоген и октоген представляют собой монотоплива с небольшим отрицательным кислородным балансом, что обуславливает высокое значение адиабатической температуры пламени, превышающей 3000 К. Тем не менее и гексоген, и октоген сами по себе горят с не очень высокой скоростью и характеризуются достаточно большим барическим показателем (≈ 0.8). Отрицательный кислородный баланс означает, что имеющегося кислорода в молекулах гексогена и октогена не хватает на то, чтобы окислить весь углерод и водород до CO_2 и H_2O соответственно. Добавление к гексогену или октогену полимерного связующего с целью получения топлива приводит к еще более сильной нехватке кислорода. Это вызывает умень-

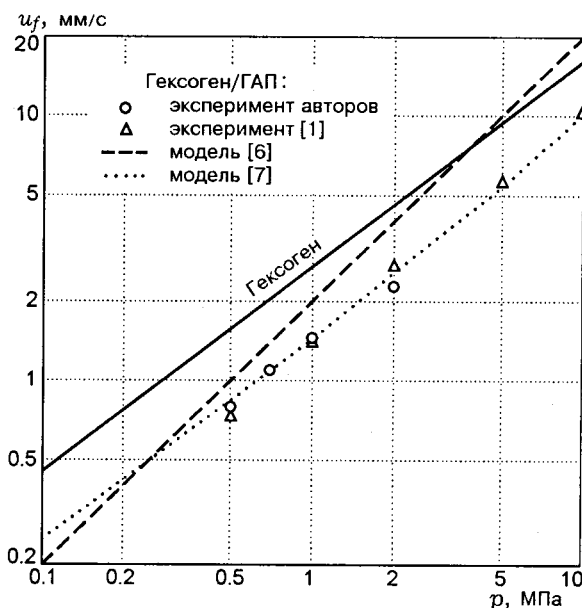


Рис. 2. Скорость горения топлива гексоген/ГАП в сравнении со скоростью горения чистого гексогена

шение температуры конечных продуктов горения и, как следствие, уменьшение теплоподвода из газовой фазы в конденсированную, что проявляется в снижении скорости горения. На рис. 2 представлены скорости горения топлива на основе гексогена с 20 % ГАП в сравнении со скоростью горения чистого гексогена. Видно, что скорость горения топлива ниже, чем скорость горения чистого гексогена. Сравнение наших данных по скорости горения топлива гексоген/ГАП с данными работы [1] показывает их хорошее согласие. Модель, представленная в работе [7], хорошо описывает скорость горения топлива гексоген/ГАП (80/20), тогда как модель работы [6] дает завышенные значения. Скорость горения топлива октоген/ГАП (80/20) измерялась в работах [1, 3], полученные в них результаты хорошо согласуются друг с другом (рис. 3). В данной работе скорость горения топлива октоген/ГАП измерялась в диапазоне давлений 0.5 ÷ 2.0 МПа. Исследованное нами топливо имеет несколько более высокую скорость горения, но в целом полученная зависимость скорости горения от давления близка к данным работ [1, 3].

Тепловая структура пламени

Исходные профили температуры, а также профили, полученные в результате осреднения, представлены на рис. 4 для топлив окто-

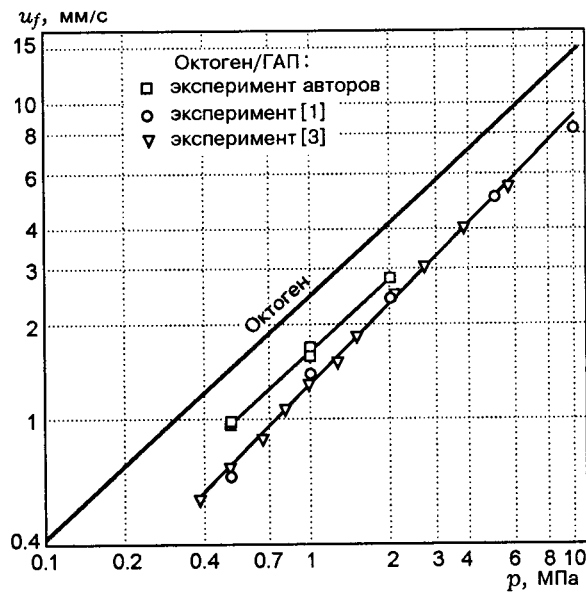


Рис. 3. Скорость горения топлива октоген/ГАП в сравнении со скоростью горения чистого октогена

ген/ГАП и гексоген/ГАП. Видно, что исходные профили характеризуются небольшим разбросом, вызванным неоднородностью поверхности горения, которая связана в основном с наличием на ней неразложившегося ГАП. На поверхности горения топлива октоген/ГАП при давлении 1 МПа, как и при 0.5 МПа [9], неразложившийся ГАП наблюдался в виде темных частиц, но в значительно меньшем количестве. В случае топлива гексоген/ГАП при давлении 1 МПа на поверхности горения наблюдались не отдельные частицы, а небольшие углеродистые образования (скопления частиц). Больше количество углеродистого остатка на поверхности горения топлива гексоген/ГАП свидетельствует о том, что доля разложения ГАП в конденсированной фазе меньше, чем в случае топлива октоген/ГАП. Два из пяти исходных профилей температуры для топлива гексоген/ГАП характеризуются наличием участка с температурой, превышающей конечную температуру пламени (рис. 4, б). По-видимому, это связано с изменением локального соотношения между окислителем и горючим в сторону уменьшения содержания горючего и, соответственно, приближения к стехиометрии.

Осредненные профили температуры корректировались с учетом тепловых потерь термопарой на излучение (радиационная поправка) и затем сглаживались. На рис. 5 представ-

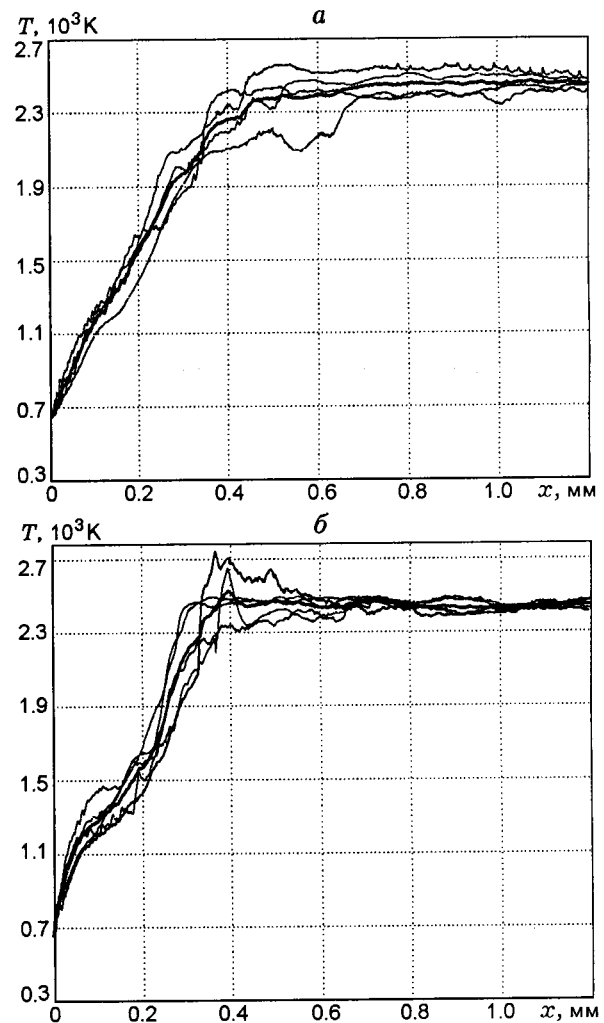


Рис. 4. Первичные (тонкие линии) и осредненные (толстые линии) профили температуры в пламени топлив октоген/ГАП (а) и гексоген/ГАП (б) при давлении 1 МПа (без учета радиационной поправки)

лены осредненные и сглаженные профили для топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 1 МПа. Среднее значение конечной температуры пламени для обоих топлив составляет ≈ 2580 К. Однако расстояния, на которых достигается это значение, различаются: 0.7 мм для топлива октоген/ГАП и 0.4 мм для топлива гексоген/ГАП. Термодинамический расчет, проведенный по программе «АСТРА» [10], показал, что при давлении 1 МПа адиабатическая температура горения топлива октоген/ГАП составляет 2608 К, а в случае топлива гексоген/ГАП — 2617 К. Небольшое отличие экспериментальных значений конечной температуры от расчетных находится в пределах погрешности термопарной методики.

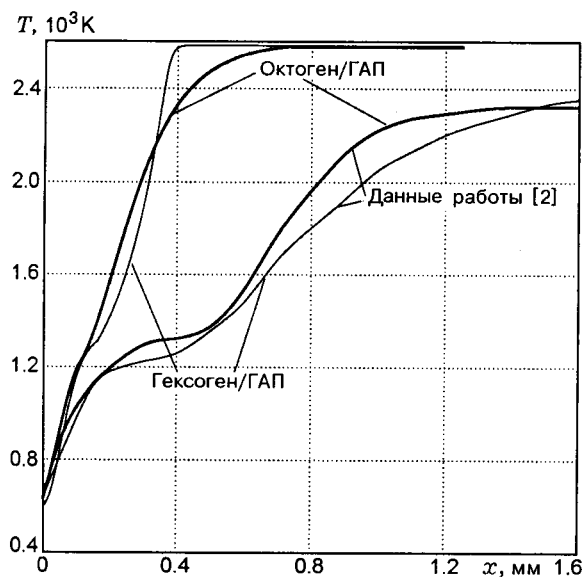


Рис. 5. Профили температуры в пламени топлив нитрамин/ГАП при давлении 1 МПа (с учетом радиационной поправки)

Сравнение полученных профилей температуры с данными [2] (см. рис. 5) выявило два основных отличия. Первое заключается в наличии длинного плато (при температуре $\approx 1\,200 \div 1\,300$ К) на профилях, полученных в работе [2]. Второе отличие связано с температурой конечных продуктов: согласно нашим измерениям для обоих топлив она составляет $\approx 2\,580$ К, тогда как в работе [2] она достигает всего 2320 и 2360 К для топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП соответственно. До появления работы [11] мы считали, что наиболее вероятной причиной такого существенного отличия является различие характеристик исследуемых образцов топлив, а именно плотностей топлив и свойств используемого ГАП. Например, плотность топлива октоген/ГАП в работах [1, 2] составляет всего 88 % от максимальной расчетной плотности топлива, тогда как в нашем случае она достигает ≈ 98 %. Отсутствие в работах [1, 2] информации о процедуре приготовления топлив, о способе расчета адиабатической температуры и параметрах, закладываемых в термодинамический расчет (особенно энтальпии образования ГАП), затрудняет понимание причин таких существенных отличий в профилях температуры. Появление работы [11] еще более осложнило проведение корректного сравнения наших данных с результатами [1, 2, 11]. Приведенные в [11] характеристики топлива октоген/ГАП (элементный состав,

плотность и адиабатическая температура) значительно отличаются от тех же характеристик из работ [1, 2]. Был исправлен элементный состав топлива. Плотность топлива увеличилась с 1.52 до 1.74 г/см³, а адиабатическая температура топлива уменьшилась с 2776 до 2693 К. В то же время параметры, описывающие профили температуры (температура поверхности горения, градиент температуры вблизи поверхности горения, конечная температура пламени и т. д.), остались теми же самыми. При этом в работе [11] не приводится никаких объяснений.

Химическая структура пламени

В результате масс-спектрометрического анализа проб газа, отобранных из пламени топлив нитрамин/ГАП, были идентифицированы следующие вещества: H₂ (2), H₂O (18, 17), HCN (27, 26, 14), CO (28, 12), N₂ (28, 14), CH₂O (29, 30), NO (30, 14), CO₂ (44, 28, 22), N₂O (44, 30, 28, 14), NO₂ (46, 30, 14) и пары нитрамина (75, 46, 42, 30, 29). В скобках указаны массовые пики, по которым проводилась идентификация этих веществ и определялись их концентрации. Разделение вкладов веществ, имеющих одинаковые массовые пики, выполнялось с использованием масс-спектров индивидуальных веществ, полученных в калибровочных экспериментах. Концентрации идентифицированных веществ определялись с помощью коэффициентов чувствительности, измеренных в калибровочных экспериментах. Точность калибровочных коэффициентов для большинства газов составляет ± 5 %, для H₂O, HCN и NO₂ — ± 10 %. Получение паров октогена (HMX_v) и гексогена (RDX_v) при атмосферном давлении, а также определение их коэффициентов чувствительности представляет собой очень сложную задачу. Процедура определения коэффициента чувствительности паров октогена описана в работах [8, 9]. Коэффициент чувствительности паров гексогена определялся аналогичным способом. Точность калибровочных коэффициентов для паров октогена и гексогена составляет ± 15 %. Значения этих коэффициентов чувствительности очень важны для корректного определения состава вблизи поверхности топлив на основе нитраминов. Поэтому в будущем мы планируем провести дополнительные калибровочные эксперименты, чтобы уточнить эти значения.

Положение поверхности горения на профилях концентраций определялось по момен-

Таблица 2

Мольный состав продуктов вблизи поверхности горения
топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 1 МПа

T_s , К	H ₂	H ₂ O	HCN	N ₂	CO	NO	CH ₂ O	CO ₂	NO ₂	N ₂ O	HMX _v	RDX _v
Октоген/ГАП												
638*	0.12	0.16	0.12	0.09	0.12	0.08	0.04	0.02	0.05	0.04	0.17	—
Гексоген/ГАП												
635	0.12	0.11	0.10	0.01	0.11	0.04	0.02	0	0.09	0.06	—	0.33

Примечание. * Данные работы [1].

ту касания зондом жидкого слоя на поверхности горения топлива. Этот момент характеризуется резким изменением интенсивностей большинства массовых пиков, что очевидно соответствует изменению плотности отбираемых продуктов при переходе из газовой фазы в конденсированную. Корректность определения момента контакта зонда с поверхностью горения контролировалась по видеозаписи, которая была синхронизирована с масс-спектрометрическими измерениями.

Составы продуктов (в мольных долях) вблизи поверхности горения топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП, полученные при давлении 1 МПа с помощью толстостенного кварцевого зонда с толщиной стенки ≈ 0.5 мм и диаметром отверстия $10 \div 25$ мкм, представлены в табл. 2. Такие продукты, как N₂, CO, CO₂, CH₂O, H₂O, HCN и H₂, могут образовываться как из нитрамин [12], так и из ГАП [13]. Оксиды азота (NO₂, NO, N₂O) и пары нитрамина образуются только из нитрамина. Массовая доля паров октогена (гексогена) в идентифицированных продуктах вблизи поверхности горения топлива составила ≈ 70 % (≈ 80 %). Вопрос о том, какая доля нитрамина разлагается в конденсированной фазе, а какая — испаряется, очень важен для понимания химии горения нитраминов и топлив на их основе. При горении чистого нитрамина знание состава продуктов вблизи поверхности горения (в газовой фазе) и учет диффузии позволяют ответить на этот вопрос. При горении топлива нужно учитывать и массовую долю нитрамина в топливе, так как при разложении ГАП также образуются газообразные продукты. Наличие не полностью разложившегося ГАП на поверхности горения не позволяет определить количественное соотношение между испаряющимся и разлагающимся нитрамин. Тем не менее, учи-

тывая, что в исходном топливе массовая доля нитрамина составляет 80 %, можно сделать качественный вывод о том, что при горении топлива значительная часть исходного нитрамина переходит в газовую фазу в виде паров.

Вблизи поверхности топлива октоген/ГАП при давлении 1 МПа так же, как и при 0.5 МПа, обнаружены массовые пики 39, 41, 42 и 43, которые пока не идентифицированы (за исключением части пика 42, который соответствует парам октогена). Эти пики, скорее всего, связаны с продуктами горения/разложения ГАП. Их интенсивности так же, как и при давлении 0.5 МПа, падали по мере удаления от поверхности горения. В случае топлива гексоген/ГАП при давлении 1 МПа вблизи поверхности горения таких пиков не обнаружено, что, по-видимому, объясняется меньшей долей разложения ГАП в конденсированной фазе.

При исследовании структуры пламени топлива нитрамин/ГАП при давлении 1 МПа использовался тонкостенный кварцевый зонд с диаметром отверстия 15 мкм и толщиной стенки вблизи отверстия ≈ 0.15 мм. Сравнение профилей концентраций, полученных с помощью толстостенного и тонкостенного зондов для топлив нитрамин/ГАП при давлении 1 МПа, показало, что они с хорошей точностью совпадают на расстоянии ≈ 0.2 мм от поверхности горения. Для большинства продуктов отклонение от средних значений концентраций на этом расстоянии находилось в пределах ± 10 %. Толстостенный зонд меньше возмущает состав продуктов горения вблизи поверхности горения, поэтому структура пламени топлива при давлении 1 МПа, полученная с помощью тонкостенного зонда, была дополнена в двух точках (на поверхности горения и в следующей за ней) составами продуктов горения, полученными с помощью толстостенного зонда.

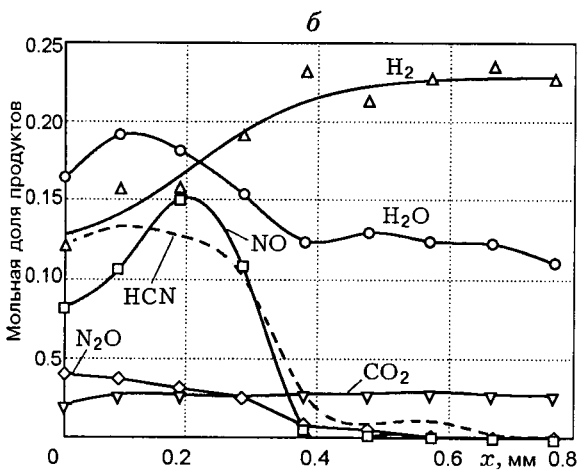
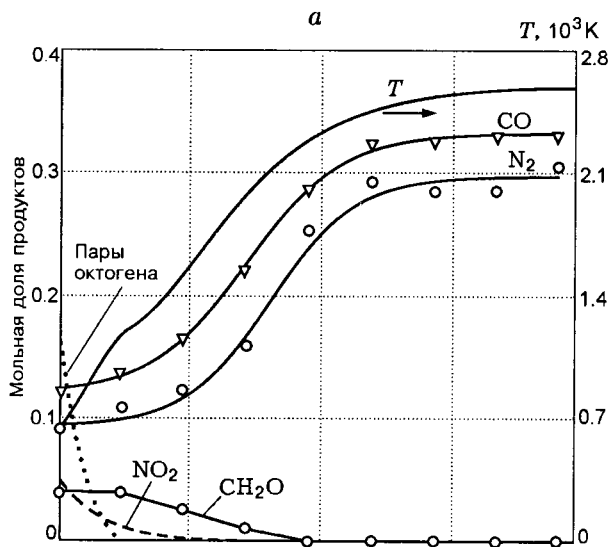


Рис. 6. Структура пламени топлива октоген/ГАП при давлении 1 МПа

Структура пламени топлива октоген/ГАП при давлении 1 МПа и профили содержания элементов в пламени представлены на рис. 6, 7. При давлении 1 МПа так же, как и при 0.5 МПа [9], зарегистрированы две зоны химических реакций: зона расходования паров октогена и NO_2 с образованием NO , HCN , CO , H_2 , N_2 , зона расходования N_2O , CH_2O , NO и HCN с дальнейшим образованием CO , H_2 , N_2 . В первой зоне температура растет с 640 до ≈ 1200 К, во второй — с ≈ 1200 до ≈ 2350 К. Так же как и при 0.5 МПа, при давлении 1 МПа ширина зоны расходования HCN больше, чем у других продуктов. Распределения элементов по зоне пламени (см. рис. 7) рассчитывались по профилям концентраций продуктов горения, представлен-

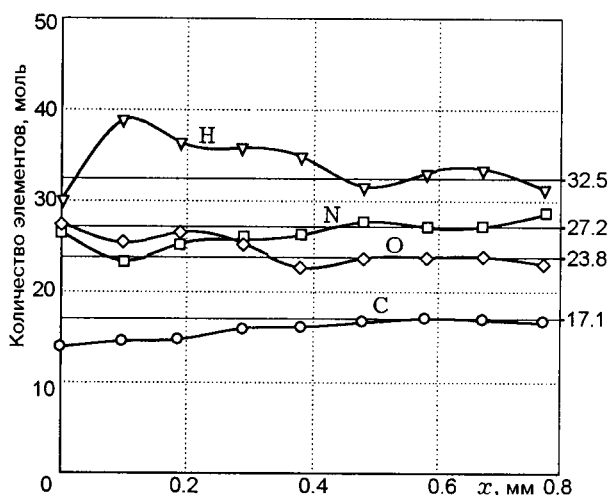


Рис. 7. Распределение элементов в пламени топлива октоген/ГАП при давлении 1 МПа

ным на рис. 6, без учета диффузионных потоков продуктов и затем нормировались на 1 кг. Максимальное отклонение по содержанию N и O составляет $\approx 15\%$ от начального, для элементов C и H максимальное отклонение ≈ 20 и $\approx 25\%$ соответственно.

Структура пламени топлива гексоген/ГАП при давлении 1 МПа и распределение элементов в пламени представлены на рис. 8, 9. В целом профили концентраций продуктов в пламенах топлив гексоген/ГАП и октоген/ГАП схожи, имеются только некоторые, в основном количественные, отличия. В частности, полное расходование CH_2O , N_2O , NO и HCN в пламени топлива гексоген/ГАП происходит на большем расстоянии (≈ 0.6 мм) от поверхности горения, чем в случае топлива октоген/ГАП (≈ 0.4 мм). В случае топлива гексоген/ГАП концентрации NO_2 и N_2O выше как вблизи поверхности горения, так и по зоне пламени, а концентрация CH_2O — ниже.

В пламени топлива нитрамин/ГАП при давлении 1 МПа можно выделить две основные зоны химических реакций. В первой, низкотемпературной (темной) зоне происходят в основном разложение паров октогена и реакция окисления формальдегида диоксидом азота. Большая часть NO_2 и паров октогена расходуется на расстоянии до $\lesssim 0.1$ мм от поверхности горения. При этом образуются NO , CO , H_2 и N_2 . Во второй, высокотемпературной зоне основной является реакция окисления цианистого водо-

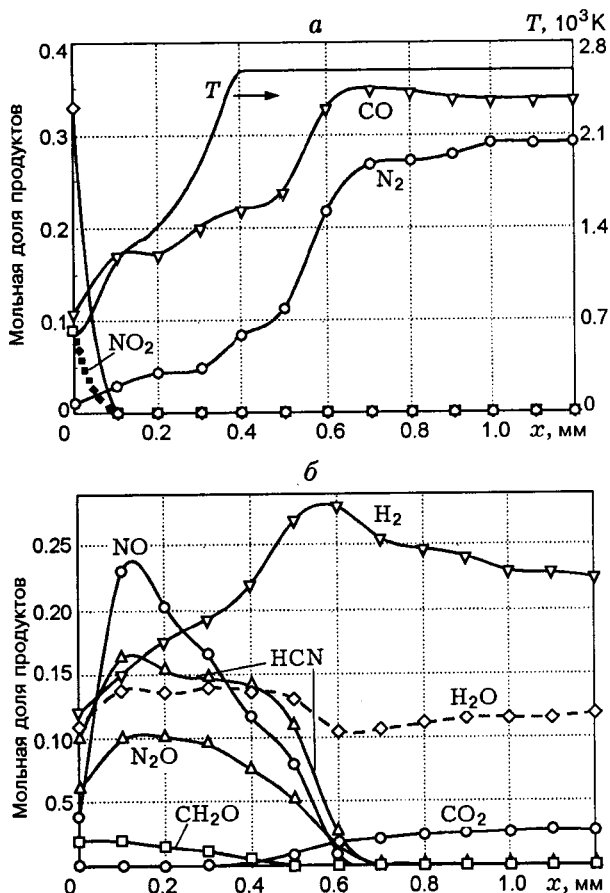


Рис. 8. Структура пламени топлива гексоген/ГАП при давлении 1 МПа

рода оксидом азота, которая приводит к образованию конечных продуктов CO, N₂ и H₂. В работах [14, 15] установлено, что эта реакция главная в высокотемпературной зоне пламени гексогена [14] и октогена [15]. Таким образом, в пламенах топлив нитрамин/ГАП ведущую роль играют те же реакции, что и в пламенах чистых нитраминов. В пламенах нитраминов ширины зон расходования CH₂O и NO₂ совпадают, HCN расходуеться полностью, а NO присутствует в конечных продуктах сгорания [14, 15]. Влияние ГАП на структуру пламени топлив заключается в том, что зона расходования CH₂O становится больше зоны расходования NO₂, а зона расходования HCN больше, чем зона расходования NO. Это связано с тем, что при разложении ГАП образуются дополнительные количества CH₂O и HCN, при этом количество NO и NO₂, образующихся из нитраминов, не хватает, чтобы окислить их полностью.

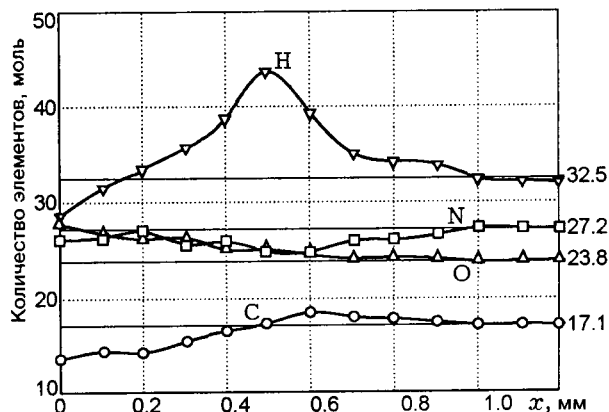


Рис. 9. Распределение элементов в пламени топлива гексоген/ГАП при давлении 1 МПа

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Установлено, что в пламенах топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП присутствует 11 веществ: H₂, H₂O, HCN, N₂, CO, CH₂O, NO, N₂O, CO₂, NO₂, а также пары нитрамина (в зоне, прилегающей к поверхности горения). Определена мольная доля паров нитрамина в продуктах вблизи поверхности горения, которая составляет 0.33 в случае топлива гексоген/ГАП и 0.17 в случае топлива октоген/ГАП. Показано, что значительная часть нитрамина переходит в газовую фазу в виде паров. Измерены скорости горения исследуемых топлив, а также профили температуры и концентраций продуктов в волне горения. Профили концентраций продуктов в пламенах топлив гексоген/ГАП и октоген/ГАП схожи, имеются только некоторые количественные отличия. Выделено две зоны химических реакций. В первой (узкой, прилегающей к поверхности горения) зоне пламени шириной ≈100 мкм происходит расходование паров нитрамина и NO₂ с образованием NO, HCN, CO, H₂ и N₂. Вторая зона связана с расходованием N₂O, CH₂O, NO и HCN и образованием конечных продуктов CO, CO₂, N₂ и H₂. Показано, что в пламенах топлив нитрамин/ГАП ведущую роль играют те же реакции, что и в пламенах чистых нитраминов. Полученные данные могут быть использованы для создания и проверки модели горения топлив на основе нитраминов и ГАП. В данной работе впервые экспериментально определена структура пламени смесевых топлив при таком высоком давлении (1 МПа) методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке Исследовательского офиса Армии США (грант DAAD19-02-1-0373). Авторы выражают благодарность П. Д. Полякову за помощь в проведении экспериментов по измерению профилей температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zenin A. A., Finjakov S. V.** Physics of combustion of energetic binder-nitramine mixtures // Proc. of the 33rd Intern. Annu. Conf. of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, 2002. P. 6.1–6.14.
2. **Zenin A. A.** Study of combustion mechanism of nitramine-polymer mixture // Report No R&D 8724-AN-01. European Research Office of the US Army, 2000.
3. **Kubota N., Sonobe T.** Burning rate catalysis of azide/nitramine propellants // Proc. of Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1990. P. 1331–1337.
4. **Litzinger T. A., Lee Y., Tang C.-J.** Experimental studies of nitramine/azide propellant combustion // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W.-Z. Ren (Eds). 2000. P. 355–379. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185; AIAA, Reston, VA).
5. **Kim E. S., Yang V., Liao Y.-C.** Modeling of HMX/GAP pseudo-propellant combustion // Combust. Flame. 2002. V. 131. P. 227–245.
6. **Liao Y.-C., Yang V., Thynell S. T.** Modeling of RDX/GAP propellant combustion with detailed chemical kinetics // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W.-Z. Ren (Eds). 2000. P. 477–500. (Progress in Astronautics and Aeronautics, V. 185; AIAA, Reston, VA).
7. **Puduppakkam K. V., Beckstead M. W.** RDX/GAP pseudo-propellant combustion modeling // 38th JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. 712. 2002. V. I. P. 143–156.
8. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Volkov E. N., et al.** Investigation of flame structure of HMX/GAP propellant at 0.5 MPa // Book of Proc. of 9-IWCP «Novel Energetic Materials and Application» / L. T. DeLuca, L. Galfetti, R. A. Pesce-Rodriguez (Eds). Bergamo, Italy: Grafiche GSS, 2004. Paper 43.
9. **Paletsky A. A., Korobeinichev O. P., Tereshchenko A. G., et al.** Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure // Proc. Combust. Inst. Elsevier, 2005. V. 30, N 2. P. 2105–2112.
10. **Трусов Б.** Многоцелевой программный комплекс «АСТРА» моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1990. Версия 2/24.
11. **Zenin A., Finjakov S.** Physics of combustion of solid mixtures with active binders and new oxidizers // Proc. of the 35th Intern. Annu. Conf. of ICT, Fraunhofer Inst. Chem. Technol., Karlsruhe, 2004. P. 144.1–144.16.
12. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Chernov A. A.** Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 113–114. P. 557–571.
13. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Volkov E. N., Shmakov A. G.** Mass Spectrometric study of combustion and thermal decomposition of GAP // Combust. Flame. 2002. V. 129, N 1–2. P. 136–150.
14. **Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Орлов В. Н. и др.** Масс-спектрометрическое зондовое исследование структуры пламени и кинетики химических реакций в пламенах // Масс-спектрометрия и химическая кинетика / Под ред. В. Л. Тальрозе. М.: Наука, 1985. С. 73–93.
15. **Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Мадирбаев В. Ж.** Исследование химической структуры пламени октогена // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 3. С. 43–46.

Поступила в редакцию 21/II 2006 г.