Наминосуке Кубота

ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА И ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Термохимические аспекты горения

Второе, полностью отредактированное и расширенное издание

г. Пермь 2009 г.

Введение

Второе издание монографии "Твердые ракетные топлива и взрывчатые вещества" является фундаментальным трудом, посвященным проблемам горения широкого класса твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ, в котором заслуживает внимания появление таких глав как "Образование энергетических пиролантов", "Эмиссии из продуктов сгорания", "Переходные процессы при горении топлив и пиролантов", "Модуляция тяги ракет", "Ракетное движение с прямоточными двигателями". В работе появилась ярко выраженная практическая составляющая. В монографии собраны почти все достижения, связанные с исследованием процессов горения различных классов химических веществ, поднят ряд проблемных вопросов.

К сожалению, в известных российских литературных источниках не проводилось такой систематизации исследований, которые имеют большое теоретическое и практическое значение.

Данное издание имеет несомненную энциклопедическую ценность и может успешно использоваться в исследованиях, проводимых российскими учеными. Кроме того, эта монография выглядит как классическое учебное пособие для подготовки инженеров и научных кадров в области порохов, твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. Автор монографии профессор, доктор Наминосуке Кубота работает в лаборатории горения твердого топлива (Propellant Combustion Laboratory) в компании Асахи Казей Кемикалс и является одним из наиболее цитируемых авторов в области теории и практики горения твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ.

Перевод отдельных глав на правах рукописи выполнен в Пермском научноисследовательском институте полимерных материалов.

Профессор, доктор технических наук Г.В. Куценко

Предисловие ко второму изданию

Явления горения твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ описываются на основе пиродинамики, которая рассматривает термодинамические изменения, генерирующие тепло и продукты реакции. Высокотемпературные продукты горения, генерируемые ТРТ и ВВ, превращаются в движущие силы, разрушительные силы и различные типы механических сил. Подобно ТРТ и ВВ пироланты также являются энергетическими материалами, состоящими из окислителя и компонентов горючего. Пироланты реагируют, чтобы генерировать высокотемпературные конденсированные и/или газообразные продукты при их горении. ТРТ используются для ракет и орудий, чтобы создать движущие силы за счет явлений дефлаграции, а ВВ применяются в боеголовках, бомбах, минах, чтобы генерировать разрушительные силы за счет явления детонации. С другой стороны, пироланты используются в пиротехнических системах, таких как прямоточные ракетные двигатели, газогибридные ракеты, воспламенители и трассеры. Второе издание включает термохимические процессы пиролантов, чтобы расширить их применение потенциально в качестве ТРТ и ВВ.

Характеристики горения ТРТ, ВВ и пиролантов в значительной степени зависят от различных физико-химических параметров, таких как энергетика, соотношения горючего и окислителя в смеси, размера частиц кристаллических окислителей и процесса разложения компонентов горючего. Хотя частицы металлов являются высокоэнергетическими компонентами горючего и важными ингредиентами пиролантов, их процессы окисления и горения с окислителями являются сложными и трудными для понимания. Подобно первому изданию, первая половина второго издания составляет введение в пиродинамику, описывающую фундаментальные аспекты горения энергетических материалов. Вторая половина посвящена применению энергетических материалов в качестве ТРТ, ВВ и пиролантов. В частности, представлены и обсуждены неустановившееся горение, колебательное (осцилляторное) горение, изменения при воспламенении, явления эрозионного горения, происходящие в РДТТ. Ракеты с прямоточными двигателями представляют новую ракетную систему, в которой характеристики горения значительно увеличиваются за счет использования пиролантов.

Тепло- и массопередача через течение пограничного слоя над поверхностью горения ТРТ являются доминирующими для процесса горения при эффективной работе ракетного двигателя. Образование ударной волны на входном потоке ракет с прямоточными двигателями является важным процессом для достижения высокого совершенства.

Таким образом, краткий обзор фундаментальных основ аэродинамики и теплопередачи дается в приложениях B-D в качестве предпосылки для изучения пиродинамики.

Токио, Япония Наминосуке Кубота Сентябрь, 2006 год Книга издана в 2007 году издательством Wiley-VCH Verlag GmbH. Напечатана в Федеративной Республике Германии

Глава 1 Основы пиродинамики

Пиродинамика описывает процесс превращения энергии из химической в механическую через явление горения, включая термодинамические и газодинамические изменения. ТРТ и ВВ являются энергетическими конденсированными материалами, состоящими из компонентов окислитель-горючее, которые производят молекулы с высокой температурой. ТРТ используются, чтобы генерировать высокотемпературные и молекулярные продукты сгорания, которые превращаются в движущие силы. ВВ используются, чтобы генерировать при высоком давлении продукты сгорания, сопровождая процесс образованием ударной волны, которая создает разрушительные силы. Эта глава представляет основы термодинамики и динамики жидкости, необходимые для понимания пиродинамики ТРТ и ВВ.

1.1 Теплота и давление

1.1.1 Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики связан с описанием превращения энергии, выделяющейся в результате химической реакции энергетического материала, в работу, выполняемую при реактивном движении или при взрыве. Теплота, получаемая при химической реакции (q), превращается во внутреннюю энергию продуктов реакции (e) и работу, выполняемую системой (w):

$$dq = de + dw \tag{1.1}$$

Работа выполняется за счет расширения продуктов реакции:

$$dw = pdv \, unu \, dw = pd(1/\rho) \,, \tag{1.2}$$

где p – давление, v – удельный объем продуктов реакции, ρ – плотность, определяемая как $v = 1/\rho$.

Энтальпия *h* определяется как

$$dh = de + d(\rho v) \tag{1.3}$$

Подставляя уравнения (1.1) и (1.2) в уравнение (1.3), получаем:

$$dh = dq + vdp \tag{1.4}$$

Уравнение состояния одного моля идеального газа записывается:

$$pv = R_g T$$
 или $p = \rho R_g T$, (1.5)

где T – абсолютная температура, R_g – газовая постоянная.

Газовая постоянная определяется:

$$R_g = R/M_g, \tag{1.6}$$

где $M_{\rm g}$ – молекулярная масса, R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314472 \ Дж \ моль^{-1} K^{-1}$

В случае n молей идеального газа и их объема V уравнение состояния записывается

$$pV = nR_gT$$
 или $p = n\rho R_gT$ (1.5a)

1.1.2 Удельная теплоемкость

Удельная теплоемкость определяется как

$$c_{v} = \left(\frac{de}{dT}\right)_{v}, \qquad c_{p} = \left(\frac{dh}{dT}\right)_{p}, \qquad (1.7)$$

где c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме, c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Оба вида теплоемкостей характеризуют изменения содержания энергии с температурой. Используя уравнения (1.3) и (1.5), получаем зависимость

$$c_p - c_v = R_g \tag{1.8}$$

Отношение теплоемкостей у определяется как

$$\gamma = c_p / c_v \tag{1.9}$$

Используя уравнение (1.9), получаем зависимости:

$$c_{\nu} = \frac{R_g}{\gamma - 1}; \qquad c_p = \frac{\gamma R_g}{\gamma - 1} \tag{1.10}$$

Удельная теплоемкость является важным параметром превращения энергии из тепловой энергии в механическую через температуру, как определено уравнениями (1.7) и (1.4). Следовательно, удельная теплоемкость газов обсуждается с целью понимания основ физики энергии молекул, связанной с кинетической теорией молекул [1-2]. Энергия одной молекулы ε_m равна сумме внутренних энергий, включающих энергию поступательного движения ε_t , энергию вращательного движения ε_r , колебательную энергию ε_v , энергию электронов ε_e и энергию их взаимодействия ε_i :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_i$$

Молекула, содержащая *n* атомов, имеет *3n* степеней свободы движения в пространстве.

Молекулярная структура	Степень	свободы	Поступа- тельное	Враща- тельное	Колеба- тельное	
Одноатомная	3	=	3			
Двухатомная	6	=	3 +	2 +	1	
Многоатомная линейная	3n	=	3 +	2 +	(3n–5)	
Многоатомная нелинейная	3n	=	3 +	3 +	(3n–6)	

Статистическая теорема по выравниванию энергии показывает, что энергия, равная kT/2, задается каждой степени свободы поступательной и вращательной мод, а энергия каждой степени свободы колебательной моды составляет kT. Постоянная Больцмана k равна 1,38065х10⁻²³ джоуль/молекула К. Универсальная газовая постоянная R, определяемая уравнением (1.6), составляет $R = k\xi$, где ξ – число Авогадро и составляет 6,02214х10²³ молекул/моль.

При повышении температуры молекулы вращательная и колебательная моды возбуждаются и внутренняя энергия увеличивается. Возбуждение каждой степени свободы рассчитывается с помощью статистической механики как функция температуры. Хотя поступательная и вращательная моды молекулы полностью возбуждены при низкой температуре, колебательные моды становятся возбужденными при температурах выше комнатных. Возбуждение электронов и форм взаимодействия происходит при намного более высоких температурах, чем температуры горения. Диссоциация и ионизация молекул имеют место, когда температура горения очень высока.

Когда поступательные, вращательные и колебательные формы движения одно-, двух- и многоатомных молекул являются полностью возбужденными, то энергии молекул могут быть записаны следующим образом:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$$

 $\varepsilon_m = 3 \times kT / 2 = 3kT / 2$ для одноатомных молекул

 $\varepsilon_m = 3 \times kT \, / \, 2 + 2 \times kT \, / \, 2 + 1 \times kT = 7kT \, / \, 2$ для двухатомных молекул

 $\varepsilon_m = 3 \times kT / 2 + 2 \times kT / 2 + (3n - 5) \times kT = (6n - 5)kT / 2$ для линейных молекул

 $\varepsilon_m = 3 \times kT/2 + 3 \times kT/2 + (3n-6) \times kT = 3(n-1)kT$ для нелинейных молекул.

Так как теплоемкость при постоянном объеме задается в виде производной внутренней энергии по температуре, как определено уравнением (1.7), то удельная теплоемкость молекулы $c_{v,m}$ может быть записана в следующем виде:

$$c_{v,m} = d\varepsilon / dT = d\varepsilon_t / dT + d\varepsilon_r / dT + d\varepsilon_v / dT + d\varepsilon_e / dT + d\varepsilon_i / dT$$
джоуль/молекул К

Таким образом, можно получить молярные теплоемкости газов, состоящих из моно-, двух- и полиатомных молекул:

 $c_v=3R/2=\!12,\!47$ джоуль/моль К — для одноатомных молекул

 $c_v = 7R/2 = 29,10$ джоуль/моль К – для двухатомных молекул $c_v = (6n-5)R/2$ джоуль/моль К – для линейных молекул $c_v = 3(n-1)R$ джоуль/моль К – для нелинейных молекул.

Отношение удельных теплоемкостей, определенное уравнением (1.9), составляет 5/3 для моноатомных молекул и 9/7 для двухатомных молекул. Так как возбуждения вращательной и колебательной свобод происходят только при определенных температурах, удельные теплоемкости, определенные с помощью кинетической теории, отличаются от удельных теплоемкостей, определенных экспериментальным путем. Тем не менее, результаты, полученные с помощью теории, являются ценными для понимания поведения молекул и процесса превращения энергии в термохимии процесса горения. На рис. 1.1 показано изменение удельных теплоемкостей реальных газов, образующихся при горении как функция температуры [3]. Удельные теплоемкости одноатомных газов остаются постоянными при увеличении температуры, как и определяется кинетической теорией газов. Удельные теплоемкости двухатомных и многоатомных газов увеличиваются по мере того, как вращательные и колебательные формы движения возбуждаются при увеличении температуры.



Рис. 1.1. Удельные теплоемкости газов при постоянном объеме как функции температуры

1.1.3 Изменение энтропии

Энтропия *s* определяется как

$$ds = \frac{dq}{T} \tag{1.11}$$

Подставляя уравнения (1.4), (1.5) и (1.7) в уравнение (1.11), получаем:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R_g \frac{dp}{p} \tag{1.12}$$

В случае изоэнтропийного изменения ds = 0. Уравнение (1.12) интегрируется следующим образом:

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{T}{T_1}\right)^{c_P/R_g},\tag{1.13}$$

где подстрочный индекс 1 обозначает исходное состояние 1. Используя уравнения (1.10), (1.5) и (1.13), получаем:

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{if} \quad p\left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma} = p_1\left(\frac{1}{\rho_1}\right)^{\gamma} \tag{1.14}$$

Если в системе имеют место диссипативные эффекты, такие как трение, вызванное молекулярными столкновениями и турбулентностью из-за неоднородного молекулярного распределения даже при адиабатических условиях, ds становится положительной и тогда уравнения (1.13) и (1.14) уже не имеют силы. Однако, когда эти физические эффекты очень малы и тепловые потери системы или теплоприход в систему также невелик, то такая система подвергается изоэнтропийному изменению.

1.2 Термодинамика в поле течения (потоке)

1.2.1 Одномерное стационарное течение

1.2.1.1 Скорость звука и число Маха

Скорость звука идеального газа а определяют:

$$a = \sqrt{\left(\partial p / \partial \rho\right)_s}$$
 или $a = \left(\partial p / \partial \rho\right)_s^{1/2}$ (1.15)

Используя уравнение состояния (1.8) и уравнение адиабатического изменения (1.14), получаем:

$$a = \sqrt{\gamma R_g T} \tag{1.16}$$

Число Маха М определяется как

$$M = \frac{u}{a},\tag{1.17}$$

где *и* – локальная скорость потока в поле течения. Число Маха является важным параметром для характеризации поля течения.

1.2.1.2 Уравнения сохранения в поле течения

Давайте рассмотрим упрощенное течение, т.е. одномерное стационарное течение без вязких напряжений или сил тяжести. Уравнения сохранения массы, количества движения и энергии могут быть представлены следующим образом:

Скорость массы на входе – скорость массы на выходе = 0

$$d(\rho u) = 0 \tag{1.18}$$

Изменения количества движения за счет конвекции + разность давлений, действующих на поток = 0

$$\rho u du + dp = 0 \tag{1.19}$$

Скорость изменения энергии за счет проводимости + скорость изменения энергии за счет конвекции = 0

$$d\left(h + \frac{u^2}{2}\right) = 0\tag{1.20}$$

Комбинируя уравнения (1.20) и (1.4), получаем зависимость изменения энтальпии от изменения скорости течения:

$$dh = dq - udu \tag{1.21}$$

1.2.1.3 Точка стагнации (застоя)

Если можно допустить, что процесс в поле течения является адиабатическим и диссипативные эффекты незначительны, то течение в системе становится изоэнтропийным (ds = 0) и уравнение (1.21) становится:

$$dh = -udu \tag{1.22}$$

Интегрируя уравнение (1.22), получаем:

$$h_0 = h + \frac{u^2}{2},\tag{1.23}$$

где h_0 – энтальпия стагнации при u = 0 в точке стагнации потока. Подставляя уравнение (1.7) в уравнение (1.23), получаем:

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{u^2}{2}, \tag{1.24}$$

где T – температура стагнации при u = 0.

Изменения температуры, давления и плотности в поле течения выражаются как функции числа Маха:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2 \quad , \tag{1.25}$$

$$\frac{p_0}{p} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} , \qquad (1.26)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}}$$
(1.27)

1.2.2 Образование ударной волны

Предположим, что имеет место прерывное течение между областями 1 и 2, как показано на рис. 1.2. Также предполагается, что имеет место одномерное стационарное течение без вязких внешних сил и химических реакций.

Уравнение сохранения массы записывается в виде:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = m \tag{1.28}$$

Уравнение сохранение количества движения записываем в виде

$$p_1 + mu_1^2 = p_2 + mu_2^2 \tag{1.29}$$

Уравнение сохранения энергии представлено с использованием уравнения (1.20):

$$c_p T_1 + \frac{{u_1}^2}{2} = c_p T_2 + \frac{{u_2}^2}{2},$$
 (1.30)

где обозначения 1 и 2 означают вход и выход потока. Подставляя уравнение (1.28) в уравнение (1.29), получаем:

$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_1^2$	$p_2 + \rho_2 u_2^2$		(1.31)
1		2	
	$egin{array}{c c} p_1 & p_2 \ ho_1 & ho_2 \ T_1 & T_2 \ u_1 & u_2 \ M_1 & M_2 \end{array}$		

Ударная волна

Рис. 1.2. Распространение ударной волны

Используя уравнение (1.25), можно представить отношение температур в зонах 2 и 1 через число Маха в этих зонах:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_2^2}$$
(1.32)

Используя уравнения (1.5), (1.17) и (1.28), получаем:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2$$
(1.33)

Комбинируя уравнения (1.33) и (1.32), получаем отношение давлений как функцию M_1 и M_2 :

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{M_1}{M_2} \frac{\sqrt{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2}}{\sqrt{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_2^2}}$$
(1.34)

Комбинируя уравнения (1.16), (1.17) и (1.34), можно получить зависимость чисел Маха на входе и выходе:

$$\frac{M_1\sqrt{1+\frac{\gamma-1}{2}M_1^2}}{1+\gamma M_1^2} = \frac{M_2\sqrt{1+\frac{\gamma-1}{2}M_2^2}}{1+\gamma M_2^2}$$
(1.35)

Из уравнения (1.35) получаются два решения:

$$M_2 = M_1 \tag{1.36}$$

$$M_{2} = \left[\frac{\frac{2}{\gamma - 1} + M_{1}^{2}}{\frac{2\gamma}{\gamma - 1}M_{1}^{2} - 1}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.37)

Из решения уравнения (1.36) очевидно, что непрерывное течение происходит из области 1 в область 2. Однако решение уравнения (1.37) указывает на существование отсутствия непрерывности давления, плотности и температуры между областями 1 и 2. Этот разрыв называется "нормальной ударной волной", которая присутствует в поле течения и распространяется перпендикулярно направлению течения. Обсуждения структур нормальных ударных волн и сверхзвуковых полей течения приведены в работах [4] и [5]. Подставляя уравнение (1.37) в уравнение (1.34), получаем соотношение давлений:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} M_1^2 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}$$
(1.38)

Подставляя уравнение (1.37) в уравнение (1.33), получаем отношение температур:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{M_1^2} \frac{2(\gamma - 1)}{(\gamma + 1)^2} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2\right) \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} M_1^2 - 1\right)$$
(1.39)

Соотношение плотностей получается с использованием уравнений (1.38), (1.39) и (1.8):

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2} \tag{1.40}$$

Используя уравнение (1.24) для входящего и выходящего потока и уравнение (1.38), получаем отношение давлений стагнации:

$$\frac{p_{02}}{p_{01}} = \left(\frac{\gamma+1}{2}M_1^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2}M_1^2\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \left(\frac{2\gamma}{\gamma+1}M_1^2 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{1-\gamma}}$$
(1.41)

Отношения температур, давлений и плотностей до входа и на выходе выражаются следующими зависимостями:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \left(1 + \frac{1}{\zeta} \frac{p_2}{p_1} \right) / \left(\frac{1}{\zeta} + \frac{p_2}{p_1} \right), \tag{1.42}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\zeta \frac{\rho_2}{\rho_1} - 1\right) / \left(\zeta - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right),\tag{1.43}$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \left(\zeta \frac{p_2}{p_1} + 1\right) \middle/ \left(\zeta + \frac{p_2}{p_1}\right),\tag{1.44}$$

где $\zeta = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$. Система уравнений (1.42), (1.43) и (1.44) известна как уравнение Ренкина-Гюгоньо для ударной волны без учета химических реакций. Зависимость p_2/p_1 и ρ_2/ρ_1 при $\gamma=1,4$ (например, в случае воздуха) показывает, что давление на выходе увеличивается бесконечно, тогда как плотность выходящего потока увеличивается приблизительно в 6 раз. Это очевидно из уравнения (1.43), когда $\rho_2/\rho_1 \rightarrow \zeta$, тогда $p_2/p_1 \rightarrow \infty$.

Хотя система уравнений Ренкина-Гюгоньо (1.42) – (1.44) получается, когда стационарная ударная волна создается в движущейся системе координат, то та же самая зависимость получается для движущейся ударной волны в неподвижной системе координат.

В неподвижной системе координат скорость движущейся ударной волны составляет u_1 и скорость частицы u_p тогда записывается как $u_p = u_1 - u_2$.

Отношения температур, давлений и плотностей являются одними и теми же для движущейся и неподвижной системы координат. Изменение энтропии поперек ударной волны характеризует ударную волну. Используя уравнение состояния для идеального газа (уравнение 1.5), можно получить изменение энтропии:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln(T_2 / T_1) - R_g \ln(p_2 / p_1)$$
(1.45)

Подставляя уравнения (1.38) и (1.39) в уравнение (1.45), получаем:

$$s_{2} - s_{1} = c_{p} \ln \left[\frac{2}{(\gamma + 1)M_{1}^{2}} + \frac{1}{\zeta} \right] + \frac{c_{p}}{\gamma} \ln \left[\frac{2\gamma}{\gamma + 1} M_{1}^{2} - \frac{1}{\zeta} \right]$$
(1.46)

Очевидно, что положительное изменение энтропии в области $M_1>1$ и отрицательное – в области $M_1<1$ для газов, когда $1<\gamma<1.67$. Таким образом, уравнение (1.46) имеет силу только тогда, когда M_1 больше 1. Другими словами, разрывное течение реализуется только когда $M_1>1$. Эта поверхность разрыва, перпендикулярная направлению потока, является нормальной ударной волной. Число Маха на выходе всегда меньше 1, и отношение давлений стагнации получается как функция M_1 с помощью уравнений (1.37) и (1.41). Отношения температур, давления и плотностей между ударной волной получаются как функции M_1 с использованием уравнений (1.38-1.40) и уравнений (1.25-1.27). Характеристики нормальной ударной волны можно систематизировать следующим образом:

	Фронт	Члика Ударная волна	Позади
Скорость	u_1	>	u_2
Давление	\mathbf{p}_1	<	p_2
Плотность	ρ_1	<	ρ_2
Температура	T_1	<	T_2
Число Маха	M_1	>	M_2
Давление стагнации	p_{01}	>	p_{02}
Плотность стагнации	ρ_{01}	>	ρ_{02}
Температура стагнации	T_{01}	=	T ₀₂
Энтропия	\mathbf{S}_1	<	S_2

1.2.3 Сверхзвуковое течение в сопле

Когда газ движется из зоны стагнации через сопло при условии изоэнтропийного изменения, изменение энтальпии характеризуется уравнением (1.23). Скорость потока получается при подстановке уравнения (1.14) в уравнение (1.24):

$$u^{2} = 2c_{p}T_{0}\left[1 - \left(\frac{p}{p_{0}}\right)^{\frac{Rg}{Cp}}\right]$$
(1.47)

Подстановка уравнений (1.6) и (1.47) дает следующую зависимость:

$$u = \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1}R_g T_0 \left\{1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right\}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.48a)

Скорость истечения на выходе из сопла составляет:

$$u_{e} = \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1}R_{g}T_{0}\left\{1 - \left(\frac{p_{e}}{p_{0}}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right\}\right]^{\frac{1}{2}},$$
(1.48b)

где подстрочный индекс *е* означает выход из сопла. Массовая скорость потока задается законом сохранения массы при стационарном одномерном течении:

$$\dot{m} = \rho \, uA \,, \tag{1.49}$$

где *m* – массовая скорость потока в сопле, *р* – плотность газа, *A* – площадь поперечного сечения сопла.

Подставляя уравнения (1.48), (1.5), (1.14) в уравнение (1.49), получаем:

$$\dot{m} = p_0 A \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{1}{R_g T_0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{2}{\gamma}} \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.50)

Таким образом, массовый поток определяется как *m*/*A*.

$$\frac{\dot{m}}{A} = p_0 \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{1}{R_g T_0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{2}{\gamma}} \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.51a)

1

Массовый поток также выражается как функция числа Маха, используя уравнение (1.25) и (1.26):

$$\frac{\dot{m}}{A} = \rho u = \frac{pu}{R_g T} = \sqrt{\frac{\gamma}{R_g T_0}} p M \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\gamma}{R_g T_0}} p_0 M \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-\frac{\zeta}{2}}$$
(1.51b)

Дифференцирование уравнения (1.51b) дает выражение

$$\frac{d}{dM}\left(\frac{\dot{m}}{A}\right) = \sqrt{\frac{\gamma}{R_g T_0}} p_0 \left(1 - M^2 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2\right)^{\frac{1 - 3\gamma}{2(\gamma - 1)}}\right)$$
(1.51c)

Очевидно, что \dot{m} достигает максимума при M = 1. Максимальный массовый поток $(\dot{m}/A)_{max}$ получается, когда поперечное сечение равно A^* :

$$\left(\frac{\dot{m}}{A^*}\right)_{\max} = \sqrt{\frac{\gamma}{R_g T_0}} p_0 \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\zeta}{2}}$$
(1.52)

Таким образом, отношение *А*/*А*^{*} получают как

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left\{ \frac{2}{\gamma + 1} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) \right\}^{\frac{\zeta}{2}}$$
(1.53)

Число Маха потока в сечении A получается с использованием уравнения (1.53), когда задаются m, T_{0,p_0} , R_g и γ .

Дополнительно получают Т, p и ρ при использовании уравнений (1.25), (1.26) и (1.27). Дифференцирование уравнения (1.53) относительно числа Маха описано уравнением (1.54)

$$\frac{d}{dM}\left(\frac{A}{A^*}\right) = \frac{M^2 - 1}{M^2} \frac{2}{\gamma + 1} \left\{\frac{2}{\gamma + 1}\left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2\right)\right\}^{\frac{2}{\gamma - 1} - \frac{\gamma}{2}}$$
(1.54)

Уравнение (1.54) показывает, что A/A^* достигает минимума при M = 1. Число Маха потока увеличивается по мере уменьшения A/A^* , когда M<1, и также увеличивается, когда A/A^* увеличивается и число Маха больше 1. Когда M = 1, получается зависимость $A = A^*$, и она не зависит от γ . Очевидно, что A^* является минимальным поперечным сечением сопла, так называемым критическим сечением, где скорость потока становится равной скорости звука. Кроме того, скорость увеличивается в дозвуковом потоке в сужающейся части и также увеличивается в сверхзвуковом потоке расширяющейся части.

Скорость u^* , температура T^* , давление p^* и плотность ρ^* в критическом сечении сопла получаются с использованием уравнений (1.16), (1.18), (1.19), (1.20):

$$u^* = \sqrt{\gamma R_g T} , \qquad (1.55)$$

$$\frac{T^*}{T^0} = \frac{2}{\gamma + 1},\tag{1.56}$$

$$\frac{p^*}{p^0} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}},$$
(1.57)

$$\frac{\rho^*}{\rho^0} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$
(1.58)

Например, $T^*/T_0 = 0,833$, $p^*/p_0 = 0,528$ и $\rho^*/\rho_0 = 0,664$ получают, когда $\gamma = 1,4$. Температура T_0 в условиях стагнации уменьшается на 17%, а давление p_0 уменьшается на 50% в критическом сечении (горловине) сопла. Давление уменьшается быстрее, чем уменьшается температура, когда поток расширяется в сужающемся сопле.

Максимальная скорость потока получается на входе в расширяющуюся часть сопла. Когда на выходе из сопла создается вакуум, достигается максимальная скорость (использование уравнения (1.48) и (1.6)):

$$u_{e\max} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M_g} T_0}$$
(1.59)

Эта максимальная скорость зависит от молекулярной массы $M_{\rm g}$, удельной теплоемкости γ и температуры стагнации T_0 . Скорость увеличивается по мере того, как γ и $M_{\rm g}$ уменьшаются и T_0 увеличивается. Основываясь на уравнении (1.52), упрощенное выражение для массовой скорости потока через критическое сечение сопла $A_{\rm t}$ (= A^*) и давление в камере $p_{\rm c}$ (= p_0) может быть записано в следующем виде:

$$\dot{m} = c_D A_t p_c \quad , \tag{1.60}$$

где *с*_D – коэффициент разгрузки сопла (расширения)

$$c_D = \sqrt{\frac{M_g}{T_0}} \sqrt{\frac{\gamma}{R} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\zeta}}$$
(1.61)

1.3 Образование реактивных сил

1.3.1 Изменение количества движения и тяга

Предположим, что ракетная система, движущаяся в атмосфере, может быть представлена так, как показано на рис. 1.3. Воздух поступает с переднего торца і, проходит через камеру сгорания с и выходит через выходное отверстие е. Тепло, выделяющееся при сгорании высокоэнергетического материала, передается в камеру сгорания. Баланс количества движения для создания тяги F может быть записан в следующем виде:

$$F + p_a (A_e - A_i) = (\dot{m}_e u_e + p_e A_e) - (\dot{m}_i u_i + p_i A_i), \qquad (1.62)$$

 $\dot{m}_{i}u_{i}$ – количество движения, поступающее через сечение *i*;

 $\dot{m}_i u_e$ – количество движения, выходящее через сечение e;

 $p_i A_i$ – сила, создаваемая давлением в сечении *i*;

p_eA_e – сила, создаваемая давлением, действующим в сечении *e*;

 $F + p_{a}(A_{e} - A_{i}) -$ сила, действующая на внешнюю поверхность двигателя,

где u – скорость истечения, \dot{m} – массовый поток, A – площадь поперечного сечения, индекс i относится к входу, а e – к выходу потока, a – атмосферное давление. Массовый поток высокоэнергетического материала m_p , создаваемого в камере сгорания, задается разницей выходящего потока массы и входящего потока массы $\dot{m}_e - \dot{m}_i$. В случае реактивного движения передний конец камеры закрывается ($A_i = 0$) и поток, входящий в камеру сгорания, отсутствует ($\dot{m}_I = 0$). Таким образом, тяга, создаваемая в этом случае, равна

$$F = \dot{m}_e u_e + A_e (p_e - p_a), \tag{1.63}$$

где \dot{m} p = \dot{m} g. Таким образом, тяга определяется скоростью потока и давлением на выходе, когда задаются \dot{m}_{e} , A_{e} и p_{a} . Дифференцирование уравнения (1.63) относительно A_{e} дает

$$\frac{dF}{dA_e} = u_e \frac{dm_g}{dA_e} + \dot{m}_g \frac{du_e}{dA_e} + A_e \frac{dp_e}{dA_e} + p_e - p_a \tag{1.64}$$

$$\frac{p_i}{u_i} \frac{p_a}{dA_e} \frac{p_e}{dA_e} \frac{p_e}{dA_e} + q_e - q_a$$



Рис. 1.3. Изменение количества движения при реактивном движении

Уравнение количества движения на выходе из сопла записывается в виде $\dot{m}_g du_e = -A_e dp_e \ u \ d\dot{m}_g = 0$ при стационарном истечении из сопла. Из уравнения (1.64) можно получить зависимость

$$\frac{dF}{dA_e} = p_e - p_a \tag{1.65}$$

Максимальная тяга получается при $p_e = p_a$, то есть в случае, когда давление на выходе из сопла равно окружающему давлению.

Однако следует отметить, что уравнение (1.62) применимо к процессам истечения в прямоточном воздушно-реактивном двигателе, а также в прямоточном ракетном двигателе и в прямоточном воздушно-реактивном двигателе на твердом топливе, потому что в этих случаях воздух поступает через воздухозаборник и устанавливается разность давлений между входом и выходом. Массовая скорость потока из воздухозаборника \dot{m}_i играет значительную роль в генерации тяги в случае прямоточного движения.

1.3.2 Ракетный двигатель

На рис. 1.4 представлена схема ракетного двигателя, состоящего из топлива, камеры сгорания и сопла. Сопло обычно выполняется сходящимся-расходящимся, чтобы ускорить движение продуктов сгорания от дозвукового до сверхзвукового через горловину (критическое сечение) сопла. Термодинамически процесс в ракетном двигателе показан также на рис. 1.4 в виде диаграмм давлениеобъем и энтальпия-энтропия [6].



Рис. 1.4. Диаграммы давление-объем и энтальпия-энтропия

Топливо, находящееся в камере сгорания, горит, генерирует продукты сгорания и увеличивает температуру от T_i до T_c при постоянном давлении p_c . Продукты сгорания расширяются через сужающееся сопло и создается давление p_t , температура достигает значения T_t в горловине сопла. Продукты сгорания продолжают расширяться через расширяющуюся часть сопла и давление p_e и температура T_e достигается на выходе из сопла. Если можно предположить, что (1) течение одномерное и стационарное, (2) течение изоэнтропийное и (3) продукты сгорания являются идеальным газом и отношение теплоемкостей является постоянным, то диаграммы зависимости p от v и h от s являются однозначно определенными [6-9]. Изменение энтальпии, обусловленное горением топлива, составляется

$$\Delta \mathbf{h} = c_{\mathrm{p}}(T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{i}}),\tag{1.66}$$

где Δh – теплота реакции при сгорании топлива на единицу массы. Процесс расширения $c \to t \to e$, приведенный на рис. 1.4, соответствует термодинамическому процессу, описанному в разделе 1.2.3 этой главы.

1.3.2.1 Коэффициент тяги

Тяга, создаваемая ракетным двигателем, описывается уравнением (1.63). Подставляя уравнение (1.48b) и (1.52) в уравнение (1.63), получаем:

$$F = A_t p_c \left[\frac{2\gamma^2}{\gamma - 1} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \left\{ 1 - \left(\frac{p_e}{p^c} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} + (p_c - p_a) A_e$$
(1.67)

Как видно из уравнения (1.65), максимальная тяга F_{max} достигается при $p_e = p_a$ при данном отношении теплоемкостей газообразных продуктов сгорания:

$$F_{\max} = A_t p_c \left[\frac{2\gamma^2}{\gamma - 1} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \left\{ 1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.68)

Уравнение (1.68) представляет собой упрощенное выражение тяги через критическое сечение (горловину) сопла и давления в камере.

$$\mathbf{F} = \mathbf{c}_{\mathbf{F}} \mathbf{A}_{\mathbf{t}} \mathbf{p}_{\mathbf{c}},\tag{1.69}$$

где *с*_F – коэффициент тяги, который определяют как

$$c_{F} = \left[\frac{2\gamma^{2}}{\gamma - 1}\left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \left\{1 - \left(\frac{p_{e}}{p_{c}}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right\}\right]^{\frac{1}{2}} + \frac{p_{e} - p_{a}}{p_{c}}\frac{A_{e}}{A_{t}}$$
(1.70)

Максимальный коэффициент тяги *с*_{*F*}, _{max} определяют как

$$c_{F,\max} = \left[\frac{2\gamma^{2}}{\gamma - 1} \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \left\{1 - \left(\frac{p_{e}}{p_{c}}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right\}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.71)

Если коэффициент расширения сопла стремится к бесконечности, то отношение давлений p_c/p_a также стремится к бесконечности. Тогда максимальный коэффициент тяги будет равен:

$$c_{F,\max} = \left[\frac{2\gamma^{2}}{\gamma - 1}\left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.72)

Например, *c*_{F, max} равен 2,246 для *ү*=1,20 и 1,812 для *ү*=1,40.

1.3.2.2 Характеристическая скорость

Характеристическая скорость c^* определяется как

$$c^* = \frac{A_t p_c}{\dot{m}_g} \tag{1.73}$$

Подставляя уравнение (1.52) в уравнение (1.73), получаем

$$c^* = \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma M_g}} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{-\frac{\zeta}{2}}$$
(1.74)

Показано, что c^* зависит только от $T_{g,}$, M_g и γ и не зависит от давления и физических размеров камеры сгорания и выхлопного сопла. Как видно из уравнения (1.74), c^* является параметром, используемым для идентификации энергетики горения.

1.3.2.3 Удельный импульс

Удельный импульс является параметром для оценки эффективности энергии топлива и определяется как

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}_g g},\tag{1.75}$$

где **g** – ускорение свободного падения 9,80665 м/c², а удельный импульс может выражаться в секундах. Термодинамически удельный импульс является эффективным временем, необходимый для создания тяги, который может поддерживать массу топлива по отношению к силе тяжести за счет превращения энергии. Так как массовая скорость потока \dot{m}_g задается уравнением (1.50), а F – уравнением (1.67), то I_{sp} можно записать в следующем виде:

$$I_{sp} = \frac{1}{g} \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M_g} T_c \left\{ 1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{g} \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\zeta}{2}} \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma M_g}} \left(\frac{p_e - p_a}{p_c} \right) \frac{A_e}{A_t} - \sqrt{\frac{T_g}{M_g}}, \quad (1.76)$$
$$\sim \left(T_g / M_g \right)^{1/2}, \quad (1.77)$$

где T_g – температура горения, M_g – молекулярная масса продуктов сгорания. Хотя $I_{sp,max}$ является также функцией отношения теплоемкостей γ продуктов сгорания, γ не сильно изменяется для топлив. Из уравнения (1.77) видно, что энергетический материал, который обеспечивает высокую температуру T_g и высокую молекулярную массу M_g продуктов сгорания, не всегда является ценным ракетным топливом. Топливо, которое обеспечивает низкую T_g , может быть ценным, если M_g достаточно низка. Подобно F_{max} и c_{Fmax} максимальный импульс $I_{sp,max}$ достигается тогда, когда $p_e = p_a$:

$$I_{sp, \max} = \frac{1}{\mathsf{g}} \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M_g} T_g \left\{ 1 - \left(\frac{p_a}{p_c}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(1.78)

Кроме того, удельный импульс может быть выражен через коэффициент тяги и характеристическую скорость:

$$I_{sp} = \frac{c_F c^*}{q}$$
(1.79)

Так как $c_{\rm F}$ характеризует эффективность процесса расширения при течении в сопле, а c^* показывает эффективность процесса горения в камере, то $I_{\rm sp}$ является критерием полной эффективности ракетного двигателя.

1.3.3 Артиллерийские орудия

1.3.3.1 Термохимические процессы в артиллерийских орудиях

Артиллерийские топлива горят в условиях переменного (непостоянного) объема и переменного давления. Скорость образования газа изменяется быстро во времени и при этом одновременно изменяется температура из-за перемещения снаряда в камере сгорания ствола орудия [10-12]. Хотя изменение давления происходят быстро, однако линейная скорость горения, как полагают, выражается законом показателя давления, так называемым законом Вьеля (Vielles Law):

 $r = ap^n \tag{1.80}$

где *r* – скорость горения (мм/с), *p* – давление (МПа), *n* – константа, зависящая от начального химического состава и температуры топлива.

Основное различие между артиллерийскими порохами и твердыми ракетными топливами заключается в величине давления, обеспечивающего горение. Так как давление при горении в орудиях предельно высокое, более 100 МПа, то параметры вышеприведенного уравнения определяются эмпирическим путем. Хотя ракетное топливо обычно горит при давлении ниже 20 МПа, выражение для скорости горения артиллерийского пороха, по-видимому, является подобным выражению для скорости горения ракетных топлив. Массовая скорость горения топлива также зависит от площади поверхности топливных элементов, которая увеличивается или уменьшается по мере течения процесса горения. Изменение площади горящей поверхности определяется формой и размерами используемых твердотопливных зарядов.

Эффективная работа, выполняемая артиллерийским порохом, выражается через силу, создаваемую давлением, которое действует на основание снаряда. Таким образом, работа, выполняемая при горении топлива, выражается через термодинамическую энергию *f*, которая может быть представлена следующей зависимостью:

$$f = pv = RT_g / M_g = p_0 v_0 T_g / T_0$$
(1.81)

где p_0 , v_0 и T_0 – давление, объем и температура, соответственно, получающиеся при сгорании единицы массы топлива в стандартном состоянии. Термодинамическая энергия f выражается в единицах МДж/кг (MJ kg⁻¹). Очевидно, что более высокое значение f благоприятно для артиллерийского пороха, подобно единичному импульсу I_{sp} , используемому для оценки термодинамической энергии ракетных топлив. Тепловая энергия, выделяющаяся при горении топлива, также затрачивается на неэффективные потери. Потери энергии орудия приблизительно следующие:

Чувствительная потеря тепла газообразных продуктов сгорания	42%
Потери за счет кинетической энергии газообразных продуктов	3%
Теплопотери ствола орудия и снаряда	20%
Механические потери	3%

Оставшаяся часть энергии (32%) используется для ускорения снаряда. Очевидно, что основная потеря энергии происходит за счет тепла, выбрасываемого из ствола орудия. Эта неизбежная потеря тепла основана на законах термодинамики: давление в канале ствола орудия может быть уменьшено только охлаждением газообразных продуктов сгорания до окружающей температуры.

1.3.3.2 Внутренняя баллистика

Одномерное уравнение количества движения для внутренней баллистики орудия описывается зависимостью [10-12]:

$$M_w du/dt = M_w u du/dx = pA_{bi}, \qquad (1.82)$$

где M_w – масса снаряда, u – его скорость, x – расстояние, которое снаряд прошел, t – время, p – давление и A_{bi} – площадь поперечного сечения канала ствола орудия. Интегрирование уравнения (1.82) от 0 до L_b дает:

$$u_{be} = \sqrt{\frac{2([p]L_b A_{bi})}{M_w}},$$
(1.83)

где u_{be} – скорость на выходе из ствола, L_b – эффективная длина ствола, используемая для ускорения снаряда. Если принять среднее давление в канале ствола [*p*], определяемое зависимостью:

$$f = pv = R \frac{T_g}{M_g} \tag{1.84}$$

то скорость снаряда составит

$$u_{be} = \left(2[p]A_{bi}L_b / M_w\right)^{1/2} \tag{1.85}$$

При фиксированных физических размерах ствола орудия термодинамическая эффективность артиллерийского пороха топлива выражается через его способность создавать высокое давление в стволе, насколько это возможно из заданного количества топлива и в пределах ограниченного времени. В общем, внутреннее давление в канале ствола орудия превышает 200 МПа, и показатель в законе скорости горения *n*, задаваемый уравнением (1.80), составляет 1,0. Если n = 1, то скорость горения орудийного топлива (пороха) описывается уравнением

$$r = ap, \qquad (1.86)$$

где r – скорость горения, p – давление, a – константа, зависящая от химических ингредиентов и начальной температуры твердотопливного заряда. Объемная скорость горения твердотопливного заряда характеризуется как S(t)r, где S(t) являет-

ся площадью поверхности твердотопливного заряда в момент времени *t*. Объемное изменение при горении топливного заряда определяется так:

$$\frac{dz}{dt} = V(t)V_0,$$

$$\frac{S_0}{V_0} \frac{S(t)}{S_0} r(t),$$
(1.87)

где V_0 – начальный объем твердотопливного заряда, V(t) – объем твердотопливного заряда в момент времени t, z – геометрическая функция заряда. Изменение отношения площадей поверхности φ , называемое "функцией формы" (form function), определяется следующей зависимостью:

$$\varphi(z) = S(t)/S_0 \tag{1.88}$$

В таблице 1.1 показаны функции формы для нескольких типов твердотопливных зарядов.

Таблица 1.1. Функции формы для различных типов топливных зарядов

Форма заряда	φ(z)
Сферический, кубический заряд	$(1-z)^{2/3}$
Диск, квадрат, пруток	$(1-z)^{1/2}$
Короткая типа "колонны"	$(1-z)^{3/5}$
Короткая трубчатая	$(1-0,57z)^{1/2}$
Диск с центральной перфорацией	$(1-0,33z)^{1/2}$
Длинная трубчатая	1
Семиканальная короткая трубчатая	$(1 + z)^{1/2}$

Подставляя уравнения (1.80), (1.86) и (1.88) в уравнение (1.87), получим упрощенное выражение для изменения объемной скорости горения:

$$dz/dt = \alpha \sigma \varphi(z)p \tag{1.89}$$

Подставляя уравнение (1.89) в уравнение (1.82), изменение скорости снаряда определяем по следующей зависимости:

$$du = (A_{bi} / M_w)(1 / \alpha \sigma) dz / \varphi(z)$$
(1.90)

Скорость снаряда получается интегрированием уравнения (1.90) от начальной стадии до стадии *z*₁:

$$u = (A_{bi} / M_w) (1 / \alpha \sigma) \int_{0}^{z_1} dz / \phi(z), \qquad (1.91)$$

где u – скорость при $z = z_1$. В общем, снаряд начинает двигаться, когда давление в канале ствола достигает определенного начального давления p_c , обусловленного действием сопротивления при выстреле между снарядом и каналом ствола. Скорость снаряда затем описывается уравнением:

$$u = (A_{bi} / M_w)(1 / \alpha \sigma) \left\{ \int_{0}^{z_1} dz / \phi(z) - \int_{0}^{z_0} dz / \phi(z) \right\},$$
(1.92)

где z_0 – изменение объемного горения при p_c . После того, как заряд топлива полностью расходуется, давление в канале ствола изменяется изоэнтропийно в соответствии с

$$p = \rho_g p^* / \rho_g^*, \tag{1.93}$$

где p^* и ρ_g^* означают давление и плотность, соответственно, когда горение завершается.

1.4 Образование разрушающих сил

1.4.1 Волна сжатия и ударная волна

Когда заряд топлива горит в закрытой камере, образуется большое число газообразных молекул. Давление, создаваемое этими молекулами, действует на внутреннюю поверхность камеры. Давление повышается медленно, что обусловлено непрерывным горением топлива. Если давление превышает механическую прочность стенки камеры, то происходит механическое разрушение в самой слабой стенке камеры. Сила, действующая на стенку камеры, создается статическим давлением продуктов сгорания.

Если взрывчатое вещество детонирует в закрытой камере или контейнере, то образуется ударная волна, которая перемещается в направлении внутренней поверхности камеры и воздействует на ее стенку. Волна сжатия вызывается этой ударной волной, а не давлением, создаваемым сдетонировавшими горящими газами. Ударная волна движется вначале через воздух в камере, а горящий газ следует несколько позже. Когда ударная волна достигает внутренней поверхности стенки камеры, камера будет разрушаться, если механическая прочность ее стенки ниже, чем механическое воздействие, создаваемое ударной волной. Хотя время, в течение которого ударная волна действует на стенку, является весьма коротким, однако в противоположность этому статическое давление, создаваемое продуктами сгорания, может быть более продолжительным и при этом импульсивные силы, действующие на стенку, могут приводить к разрушению. Хотя давление не создается, когда топливный заряд горит вне камеры, однако ударная волна образуется, если взрывчатое вещество детонирует в открытом пространстве. Когда эта ударная волна достигает внешней поверхности камеры, ее стенка может быть сильно повреждена.

1.4.2 Распространение и отражение ударной волны в твердых материалах

Когда ударная волна движется к твердой стенке от одного конца к другому, то сила сжатия создается на фронте ударной волны. Когда ударная волна достигает противоположного конца, образуется волна отражения, которая перемещается в обратном направлении. Эта волна отражения создает растягивающую силу, которая действует на стенку.

Имеется два общих вида разрушения твердых материалов, а именно: эластичное и хрупкое разрушение. Эти виды разрушений зависят от типа материала и типа сил, действующих на материал. Механическая сила, создаваемая ударной волной, подобна силе, создаваемой ударным напряжением. Механизм разрушения материалов зависит от действия механической силы. Когда ударная волна движется в бетонной стенке от одного конца к другому, она создает сжимающие напряжения и разрушения не наблюдается. Однако, когда ударная волна отражается от противоположной стенки, то образуется волна отражения, сопровождаемая развитием растягивающих напряжений. Так как прочность сжатия бетона достаточна, чтобы выдержать сжимающие напряжения, создаваемые ударной волной, то механического разрушения не происходит из-за действия самой ударной волны. Однако, когда бетонная стенка подвергается растягивающим напряжениям, создаваемым волной расширения, то сила растяжения превышает прочность на растяжение стенки, тем самым приводя к разрушению.

Ссылки

- 1. Jeans, J., Introduction to the Kinetic Theory of Gases, The University Press, Cambridge (1959).
- 2. Dickerson, R.E., Molecular Thermodynamics, W.A. Benjamin, New York (1969), Chapter 5.
- 3. JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co., Midland, Michigan (1960-1970).
- 4. Liepmann, H.W. and Roshko, A., Elements of Gasdynamics, John Wiley & Sons, New York (1957), Chapter 2.
- 5. Shapiro, A.H., The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow, The Ronald Press Company, New York (1953), Chapter 5.
- 6. Summerfield, M., The Liquid Propellant Rocket Engine, Jet Propulsion Engines, Princeton University Press, New Jersey (1959), pp. 439-520.
- 7. Glassman, I. and Sawyer, F., The Performance of Chemical Propellants, Circa Publications, New York (1970), Chapter 2.
- 8. Sutton, G.P., Rocket Propulsion Elements. 6th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992), Chapter 3.
- 9. Kubota, N., Rocket Combustion, Nikkan Kogyo Press, Tokyo (1995), Chapter 2.
- 10. Weapons Systems Fundamentals Analysis of Weapons, U.S., Navy Weapons Systems, NAV-WERS Operating Report 3000, Vol. 2, 1963.
- 11. Krier, H. and Adams, M.J., An Introduction to Gun Interior Ballistics and a Simplified Ballistic Code, Interior Ballistics of Guns, edited by Krier, H. and Summerfield, M., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 66, AIAA, New York (1979).
- **12.** Gun Propulsion Technology, edited by Stiefel, L., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 109, AIAA, Washington DC (1988).

Глава 2 Термохимия горения

2.1 Генерация тепловой энергии

2.1.1 Энергия химической связи

Все материалы состоят из атомов, которые прочно связаны друг с другом, образуя молекулы материалов. Когда происходит химическая реакция, материалы превращаются в другие материалы за счет разрыва связей и их образования. Химическая энергия связи зависит от типа и энергетического состояния атомов, основанного на электронах каждого атома. Хотя точное энергетическое состояние материалов должно быть оценено методами квантовой механики, однако полное энергетическое состояние оценивается энергиями химических связей, определяемых экспериментально.

Типичные химические связи являются либо ковалентными, либо ионными. Эти связи образуют энергетические материалы и их продукты сгорания. Газообразные реагирующие вещества: водород, кислород, азот и углеводороды содержат ковалентные связи, которые могут быть простыми (ординарными), двойными и/или тройными. Многие энергетические кристаллические материалы образуются за счет ионных связей. Статус связей определяет энергетику и физико-химические свойства материалов.

Общая энергия химических связей между атомами молекулы является энергией молекулы. Разрушение связи молекулы газа может происходить за счет столкновения между молекулами или фотохимической энергии, подводимой извне. Когда молекула диссоциирует на атомы, необходима энергия для разрушения химических связей на отдельные атомы. Энергия химической связи молекулы А-В равна энергии диссоциации, чтобы образовать атомы А и В. Например, молекула H₂O диссоциирует, образуя два атома H и один O:

 $H_2O \rightarrow 2H + O$ — 912 кДж/моль

Разрушение связи двух О-Н групп может происходить следующим образом:

$H_2O \rightarrow H + OH$	— 494 кДж/моль	и затем
$OH \rightarrow H + O$	— 419 кДж/моль	

Разница энергия разрыва О–Н, связи по-видимому, составляет 75 кДж/моль. Однако два процесса диссоциации происходят одновременно для молекулы H_2O , средняя энергия связи O-H составляет, по-видимому, 457 кДж/моль. Типичные химические связи, используемые для разработки энергетических материалов, следующие: С–NO₂, N–NO₂, O–NO₂, N–N и O–O. Когда такие связи разрываются в молекулах вследствие термического разложения или реакций с другими молекулами, обычно образуются молекулы газов: CO₂ и N₂, как показано на рис. 2.1. Разница между энергиями связи энергетического и энергиями связей молекул газов выделяется в виде тепловой энергии. Энергия химической связи типичных молекул, связанных с горением, показана в таблице 2.1 [1-3].

$$\langle C-NO_2 \rangle N-NO_2 \rangle O-NO_2$$

 $\langle N-N \rangle O-O'$
 $\langle O-O' \rangle O=C=O N=N$

Рис. 2.1. Выделение тепла за счет разрушения связей в энергетических материалах и образования CO₂ и N₂

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
С–Н	411
C–C	358
C=C	599
C≡C	812
С-О	350
С=О (кетон)	766
С=О (формальдегид)	699
С=О (ацетальдегид)	720
C≡N	883
H–H	435
O-H	465
0–0	138
N–H	368
N-O	255
N=O	601
N=N	443
N≡N	947

Таблица 2.1. Энергия химических связей энергетических материалов

2.1.2 Теплота образования и теплота взрыва

Если реагирующее вещество R энергетического материала реагирует, выделяя продукт P, то теплота выделяется (или поглощается). Так как энергия химической связи R отличается от энергии химической связи P, то разница между R и P появляется в виде теплоты. Перегруппировка молекулярной структуры R изменяет химический потенциал. Теплота реакции при постоянном давлении, обозначаемая Q_p , равна изменению энтальпии химической реакции:

$$\Delta H = Q_{\rm p},\tag{2.1}$$

где H – энтальпия, ΔH – изменение энтальпии за счет реакции, а подстрочный индекс *p* означает условие постоянного давления.

Теплота, выделяемая при химической реакции, является "теплотой взрыва" $H_{\rm exp}$ и определяется как разница между теплотой образования реагирующих веществ $\Delta H_{\rm f,r}$ и теплотой образования продуктов $\Delta H_{\rm f,p}$:

$$H_{\exp} = \Delta H_{f,r} - \Delta H_{f,p}, \qquad (2.2)$$

где *H*_{ехр} – теплота взрыва,

 $\Delta H_{\rm f,r}$ – теплота образования реагирующих веществ,

 $\Delta H_{\rm f,p}$ – теплота образования продуктов.

Теплота образования $\Delta H_{\rm f}$ зависит от химической структуры и энергии химической связи молекул, составляющих реагирующие вещества и продукты. Уравнение (2.2) показывает, что более высокие значения $H_{\rm exp}$ получаются, когда выше значения $\Delta H_{\rm f,r}$ для реагирующих веществ и ниже $\Delta H_{\rm f,p}$ для продуктов реакции.

2.1.3 Тепловое равновесие

Хотя горение является очень быстрой экзотермической химической реакцией по сравнению с другими химическими реакциями, время реакции ограничено, и продукты реакции образуются после большого числа молекулярных столкновений, которые дают большое число промежуточных молекул. Когда усредненные во времени количества молекул и температура становятся постоянными, то, как говорят, реакционная система находится в состоянии теплового равновесия [1, 2, 4].

Свободная энергия Гиббса F для одного моля идеального газа определяется как

$$F = h - Ts = e + pv - Ts \tag{2.3}$$

Подставляя уравнение (1.3) в уравнение (2.3) и затем дифференцируя его, получаем

$$dF = v \, dp - s \, dT \tag{2.4}$$

путем дифференцирования уравнения (2.3). Подстановка уравнения состояния (1.5) для одного моля идеального газа в уравнение (2.4) дает

$$dF = (RT/p)dp - s dT$$
(2.5)

Когда температура газа остается неизменной, то уравнение (2.5) можно представить в следующем виде:

$$dF = RT d \ln p \tag{2.6}$$

Интегрируя уравнение (2.6), получаем:

$$F - F_0 = RT \ln p , \qquad (2.7)$$

где F_0 является стандартной свободной энергией при температуре T и давлении 1 МПа.

Полагают, что химические компоненты A, B, C и D находятся в тепловом равновесии в случае обратимых реакций:

$$aA+bB \implies cC+dD,$$
 (2.8)

где a, b, c и d являются стехиометрическими коэффициентами обратимой реакции в тепловом равновесном состоянии. Основываясь на уравнении (2.7), изменение свободной энергии dF составляет

$$\Delta F - \Delta F_0 = RT [(c \ln p_c + d \ln p_d) - (a \ln p_a + b \ln p_b)] = RT \ln (p_c^c p_d^d / p_a^a p_b^b), \quad (2.9)$$

где p_a, p_b, p_c, p_d – парциальные давления химических компонентов A, B, C, D;

 ΔF_0 – изменение стандартной свободной энергии реакции, представленной уравнением (2.8).

Когда реакция находится в термодинамическом равновесии, изменение свободной энергии становится равным нулю, $\Delta F = 0$ и уравнение (2.9) принимает вид:

$$\Delta F_0 = -RT \ln \left(p_c^c p_d^d / p_a^a p_b^b \right), \tag{2.10}$$

$$\Delta F_0 = -\operatorname{RTln} K_p, \tag{2.11}$$

где *К_p* – константа равновесия, определяемая как

$$K_p = p_c^c p_d^d / p_a^a p_b^b \tag{2.12}$$

Подставляя уравнение (2.11) в уравнение (2.3), получаем

$$dh_0 - Tds_0 = -RT\ln K_p, \tag{2.13}$$

где dh_0 и ds_0 – изменения энтальпии и энтропии между стандартным давлением (1 МПа) и давлением *р* при температуре *T*.

Таким образом, левая сторона уравнения (2.13) является изменением свободной энергии между стандартным давлением (1 МПа) и давлением p при температуре *T*. K_p получается для каждой реакции типа уравнения (2.8). Так как изменение свободной энергии зависит от температуры, а не давления, K_p также зависит только от температуры [4,5]. Константы равновесия продуктов сгорания составлены в виде таблиц, в частности, в термохимических таблицах JANAF [6]. Если реакция протекает по схеме a + b = c + d, то число молекул в реакции остается неизменным до и после реакции, и равновесная реакция, по-видимому, нечувствительна к давлению.

2.2 Адиабатическая температура пламени

Теплота реакции является разностью между теплотой образования реагирующих веществ и теплотой образования продуктов реакции. Когда температура реагирующего вещества T_0 становится равной температуре продукта T_1 , изменение энергии, обусловленное химической реакцией, может быть представлено в виде закона сохранения энергии [4-7]

$$\sum_{i} n_{i} \left[\left(H_{T1} - H_{0}^{0} \right) - \left(H_{T0} - H_{0}^{0} \right) + \left(\Delta H_{f} \right)_{T0} \right]_{i} =$$

$$= \sum_{j} n_{j} \left[\left(H_{T2} - H_{0}^{0} \right) - \left(H_{T0} - H_{0}^{0} \right) + \left(\Delta H_{f} \right)_{T0} \right]_{j} + \sum_{j} n_{j} Q_{j}, \qquad (2.14)$$

где H_0^0 – стандартная энтальпия при 0 К, *n* является стехиометрией химических компонентов, участвующих в реакции, T_1 – температура реагирующего вещества, T_2 – температура продуктов реакции, обозначение *i* – реагирующее вещество, *j* – продукт.

Это выражение показывает, что изменение энергии не зависит от пути протекания реакции от реагирующего вещества до продукта реакции. Если температура реагирующих веществ T_1 , а температура продуктов реакции T_2 , то уравнение (2.14) можно представить в следующем виде:

$$\sum_{i} n_{i} \Big[(H_{T1} - H_{T0}) + (\Delta H_{f})_{T0} \Big]_{i} = \sum_{j} n_{j} \Big[(H_{T2} - H_{T0}) + (\Delta H_{f})_{T0} \Big]_{j} + \sum_{j} n_{j} Q_{j} , \qquad (2.15)$$

где T_0 – температура, при которой определяется теплота образования, и H – энтальпия, определяем

$$H_T - H_{T0} = \int_{T0}^{T} c_p dT$$
(2.16)

Когда в качестве стандартной температуры используется $T_0 = 298,15$ К, уравнение (2.16) принимает вид:

$$\sum_{i} n_{i} \left[\left(H_{T1} - H^{0} \right) + \Delta H_{f}^{0} \right]_{i} = \sum_{j} n_{j} \left[\left(H_{T2} - H^{0} \right) + \left(\Delta H_{f}^{0} \right)_{T0} \right]_{j} + \sum_{j} n_{j} Q_{j} , \qquad (2.17)$$

где H^0 – стандартная энтальпия при 298,15 К. В термохимических таблицах JANAF представлены значения $H_T - H^0$ как функции температуры для различных материалов.

Если реакция проводится при адиабатических условиях, то вся теплота, генерируемая как $n_j Q_j$, превращается в энтальпию продуктов реакции, и T_2 становится равной T_{f} , называемой адиабатической температурой пламени. Уравнение (2.17) принимает вид:

$$\sum_{i} n_{i} \left[\left(H_{T1} - H^{0} \right) + \left(\Delta H_{f} \right)_{T0} \right]_{i} = \sum_{j} n_{j} \left[\left(H_{Tf} - H^{0} \right) + \left(\Delta H_{f} \right)_{T0} \right]_{j}$$
(2.18)

Можно получить два отдельных уравнения, основываясь на уравнении (2.18):

$$Q_{1} = \sum_{i} n_{i} \left(\Delta H_{f} \right)_{T0,i} - \sum_{j} n_{j} \left(\Delta H_{f} \right)_{T0,j}, \qquad (2.19)$$

$$Q_2 = \sum_j n_j \left(H_{Tf} - H_{T0} \right)_j - \sum_i n_i \left(H_{T1} - H_{T0} \right)_i$$
(2.20)

 T_F и n_j определяются при $Q_1 = Q_2$. В случае $T_0 = 298,15$ К уравнения (2.19) и (2.20) принимают вид:

$$Q_1^0 = \sum_i n_i \left(\Delta H_f^0 \right)_i - \sum_j n_j \left(\Delta H_f^o \right)_j, \qquad (2.21)$$

$$Q_2^0 = \sum_j n_j \left(H_{Tf} - H^0 \right)_j - \sum_i n_i \left(H_{T1} - H^0 \right)_i$$
(2.22)

 $T_{\rm f}$ и $n_{\rm j}$ также определяются при $Q_1 = Q_2$, когда температура реагирующих веществ составляет 298,15 К, $H_{\rm T1} = H^0$, то

$$Q_2^0 = \sum_j n_j \int_{298}^{T_f} c_{p,j} dT$$
(2.23)

получается при использовании уравнений (2.22) и (2.16).

Хотя система уравнений является нелинейной и сложной, возможны вычисления T_f и n_j для любых реакций горения, поскольку имеются термохимические данные. Реакция $3H_2 + O_2$ при 2МПа приведена в качестве примера расчета, чтобы продемонстрировать методику определения T_f и n_j и понять принцип термохимического равновесия и адиабатической температуры пламени.

Вначале принимается следующая схема реакции и получаемых продуктов реакции:

$$3H_2 + O_2 \rightarrow n_{H_2O}H_2O + n_{H_2}H_2 + n_HH + n_OO + n_{O_2}O_2 + n_{OH}OH$$
 (2.24)

Масса каждого химического компонента сохраняется до и после реакции. Для числа атомов водорода

$$3H_2 = 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_H + n_{OH} = 6$$
(2.25)

Для числа атомов кислорода

$$O_2 = n_{H_2O} + n_O + 2n_{O_2} + n_{OH} = 2$$
(2.26)

Уравнение состояния для каждого компонента записывается в следующем виде:

$$p_{i}v = n_{i}RT \quad \text{i} \qquad pv = nRT \tag{2.27}$$

Таким образом получаем:

$$n_{i} = p_{i}v/RT = p_{i}n/p$$
, (2.28)

где *n* – общее число молей продуктов реакции.

Подставляя уравнение (2.28) в уравнение (2.25), получаем:

$$2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_H + p_{OH} = 6(RT/v), \qquad (2.29)$$

$$p_{H_2O} + p_{H_2} + p_{H_2} + p_{H_2} - 2(RT/v) \qquad (2.30)$$

$$p_{H_2O} + p_O + 2p_{O_2} + p_{OH} = 2(RT/v)$$
(2.30)

Химические компоненты продуктов реакции находятся в химическом равновесии:

$$1/2 O_2 \rightleftharpoons O \tag{2.31}$$

$$1/2 H_2 \Longrightarrow H$$
 (2.32)

$$1/2 O_2 + 1/2 H_2 \Longrightarrow OH$$
 (2.33)

$$H_2 + 1/2 O_2 \Longrightarrow H_2 O \tag{2.34}$$

Как определено уравнением (2.12), константы равновесия для каждого химического равновесного состояния определяются так:

$$K_{\rm p,1} = p_{\rm O} / p_{\rm O_2}^{1/2} , \qquad (2.35)$$

$$K_{\rm p,2} = p_{\rm H} / p_{\rm H_2}^{1/2}, \qquad (2.36)$$

$$K_{\rm p,3} = p_{\rm OH} / \left(p_{\rm O_2}^{1/2} p_{\rm H_2}^{1/2} \right), \tag{2.37}$$

$$K_{\rm p,4} = p_{\rm H_2O} / \left(p_{\rm H_2} p_{\rm O_2}^{-1/2} \right)$$
(2.38)

Эти величины K_p определяются уравнением (2.13) как функции температуры (смотри термохимические таблицы JANAF [6]). Имеется 7 неизвестных параметров (T_f , p_{H_2O} , p_{H_2} , p_O , p_{H_1} , p_{O_2} и p_{OH}) и 7 уравнений: уравнения (2.18), (2.29), (2.30), (2.35)-(2.38). Методика расчета следующая:

- (1) Определяют $H_{T1} H_{T0}$ при T_0 , T_1 и *р* из термохимических таблиц.
- (2) Определяют $H_{f,T0}$ из термохимических таблиц.
- (3) Определяют $H_{\text{Tf},1} H_{\text{T0}}$ и $K_{\text{p},j}$ при $T_{\text{f},1}$ (предполагаемой) из термохимических таблиц.
- (4) Определяют p_j (или n_j) при $T_{f,1}$ и p.
- (5) Определяют Q_1 и Q_2 .
- (6) Определяют $Q_1 < Q_2$, или $Q_1 > Q_2$, задают $T_{f,2}$. Повторяют этапы с (1) по (6) до тех пор, пока Q_1 не будет равно Q_2 ($Q_1 = Q_2$).
- (7) Если $Q_1 = Q_2$ при $T_{f,m}$, $T_{f,m}$ является адиабатической температурой пламени T_f .

Вычислительный процесс показывает, что, например, Q_1 уменьшается монотонно с уменьшением температуры, а Q_2 увеличивается также монотонно с увеличением *T*. Адиабатическая температура пламени определяется интерполяцией результатов расчета. Практические вычисления выполнены с использованием вычислительных программ [8]. Результаты расчета по этому примеру следующие:

$$T_{\rm f} = 3360 \text{ K},$$

 $n_{\rm H_2O} = 1,837, n_{\rm H_2} = 1,013, n_{\rm O} = 0,013, n_{\rm H} = 0,168, n_{\rm O_2} = 0,009, n_{\rm OH} = 0,131$

Адиабатическая температура пламени и мольные доли при различных соотношениях водорода и кислорода в реакции показаны в таблице 2.2. Максимальная адиабатическая температура пламени получается в смеси 2H₂+O₂, которая является стехиометрической для этой реакции.

Таблица 2.2. Адиабатическая температура пламени и мольные доли продуктов сгорания H₂ и O₂ при 2 МПа

Реагирующие вещества	Т _f , К	Мольные доли					
		H_2O	H_2	Ο	Н	O_2	OH
$H_2 + O_2$	3214	0,555	0,021	0,027	0,009	0,290	0,098
$2H_2 + O_2$	3498	0,645	0,136	0,022	0,048	0,042	0,107
$3H_2 + O_2$	3358	0,579	0,319	0,004	0,053	0,003	0,042
$4H_2 + O_2$	3064	0,479	0,481	0,000	0,030	0,000	0,010

Если конденсированный материал образуется в продуктах сгорания, то константа равновесия по уравнению (2.12) не получается.

Например, реакция твердого углерода с кислородом дает углекислый газ:

$$C_{(TB)} + O_{2(\Gamma a3)} \rightarrow CO_{2(\Gamma a3)}$$

$$(2.39)$$

Так как твердый углерод испаряется при давлении его паров $p_{vp,C}$, то константа химического равновесия $K_{p,6}$ определяется как

$$K_{p,6} = p_{CO_2} / (p_{vp,C}, p_{O_2})$$
(2.40)

Однако, так как давление не зависит от реакционной системы, оно определяется как характеристическая величина термодинамики. Константа равновесия $K_{p,7}$ определяется как

$$K_{p,7} = K_{p,6} \times p_{vp,C} = p_{CO_2} / p_{O_2}$$
(2.41)

Таким образом, $K_{p,7}$ определяется давлением пара и стандартной свободной энергией. На первом этапе расчетов предполагается, что твердые компоненты не образуются. Если парциальное давление выше, чем давление пара, то следующий этап вычислений должен включать жидкие или твердые материалы. Затем расчет продолжается до тех пор, пока условия не будут выполнены.

2.3 Химическая реакция

2.3.1 Термическая диссоциация (разложение)

Когда продукты реакции находятся в равновесном состоянии при высокой температуре, то многие молекулы, составляющие продукты, разлагаются термически. Например, вращательная и колебательная моды двуокиси углерода возбуждаются и их движения становятся более интенсивными. Когда температура повышается, химические связи между атомом углерода и кислорода разрываются. Этот вид разрушения связи называется термической диссоциацией. Например, диссоциация H₂O становится очевидной при температуре около 2000 К и образуется H₂, OH, O₂, H и O при 0,1 МПа. Около 50% H₂O диссоциирует при 3200 К и

90% H₂O диссоциирует при 3700 К. Продукты H₂, O₂ и OH диссоциируют на H и O по мере увеличения температуры. Доля молекул термической диссоциации подавляется по мере увеличения давления при постоянной температуре.

2.3.2 Скорость реакции

Так как химическая реакция происходит за счет молекулярных столкновений, то реакция химических компонентов M_j также происходит за счет молекулярных столкновений и может быть записана:

$$\sum_{j=1}^{n} v'_{j} M_{j} \to \sum_{j=1}^{n} v''_{j} M_{j}, \qquad (2.42)$$

где v' и v'' – стехиометрические коэффициенты реагирующего вещества и продукта, соответственно, n – число химических компонентов, участвующих в реакции. Скорость реакции Ω выражается по закону действия масс [2,4] в виде

$$\Omega = k_f \prod_{j=1}^{n} [M_j]^{\nu'} , \qquad (2.43)$$

где $[M_j]$ – концентрация компонентов M_j и k_f – константа скорости реакции, описываемой уравнением (2.42). Константа скорости реакции определяется с помощью статистической теории и выражается

$$k_f = Z_c \exp(-E/RT), \qquad (2.44)$$

где E – энергия активации, Z_c – предэкспоненциальный множитель, определяемые по теории столкновений. Экспоненциальный член в уравнении (2.44) является коэффициентом Больцмана, который показывает долю M_j , чья энергия выше, чем энергия активации E.

Скорость получения компонентов *M*_i выражается

$$d[M_{i}]/dt = (v_{i}^{"} - v_{i}^{'})\Omega$$

= $(v_{i}^{"} - v_{i}^{'})k_{f}\prod_{j=1}^{n}[M_{j}]^{v_{j}'},$ (2.45)

где $v_i^{"} - v_i^{'} - c$ техиометрический коэффициент и t – время. Порядок реакции m определяется как

$$m = \sum_{j=1}^{n} v'_j \tag{2.46}$$

Когда m = 1, реакция называется реакцией первого порядка, а если m = 2 и 3, то реакция соответственно имеет второй и третий порядок. Когда в элементарной химической реакции

$$A+2B\rightarrow 3P$$

получается 3 моля вещества Р из 1 моля вещества А и 2 молей вещества В, то скорость реакции в моль/м³ выражается следующим образом:

$$d[P]/dt = -3d[A]/dt = -3/2d[B]dt$$

2.4 Оценка химической энергии

Так как плотность энергии материалов определяется их внутримолекулярной структурой, то плотность энергии полимерных материалов является ограниченной, что обусловлено относительно длинными химическими связями, которые разделяют атомы. Кроме того, плотность полимерных материалов также ограничивается рассматриваемой молекулярной структурой. С другой стороны, плотность кристаллических материалов является довольно высокой из-за трехмерного расположения атомов в пространстве в молекулярной структуре. Так как расстояния между атомами в кристаллической структуре являются довольно короткими, энергия связи между атомами довольно высокая. Комбинация различных благоприятных свойств полимерных и кристаллических материалов в смесях привела к разработке материалов с высокой плотностью энергии, используемых в качестве твердых топлив и взрывчатых веществ. Таким образом, выбор полимерных материалов и кристаллических веществ является центральным при разработке рецептур высокоэнергетических твердых топлив или взрывчатых веществ.

Когда частицы металлов окисляются, выделяется большое количество тепла. Однако окисленные продукты являются агломерированными частицами конденсированной фазы и при этом образуется очень малое количество газообразных продуктов. Поэтому потенциальное использование металлических частиц в качестве компонентов твердых топлив и взрывчатых веществ также весьма ограничивается. Если органические материалы, состоящие из атомов С, H, N и O, окисляются, то образуются газообразные продукты CO₂, H₂O, N₂ и другие углеводороды и выделяется большое количество тепла.

Типичными кристаллическими материалами, используемыми в качестве окислителей, являются перхлораты, нитраты, нитросоединения, нитрамины, азиды металлов. Полимерные материалы, используемые в качестве компонентов горючего, подразделяются на нитроэфиры, инертные полимеры, азидополимеры. Оптимальные комбинации этих компонентов окислителя и горючего обеспечивают желаемые баллистические характеристики твердых топлив и взрывчатых веществ.

2.4.1 Теплоты образования реагирующих веществ и продуктов

Твердые топлива, взрывчатые вещества и пироланты являются энергетическими материалами, созданными для того, чтобы иметь максимальную плотность энергии в пределах ограниченной области механической чувствительности, производственных требований, физических свойств и характеристик горения. Как показано в уравнении (2.2), $\Delta H_{f,R}$ должна быть высокой, насколько это возможно, а $\Delta H_{f,p}$ – низкой, также насколько возможно, чтобы получить высокое значение H_{exp} . В таблицах 2.3 и 2.4 приведены значения $\Delta H_{f,R}$ типичных ингредиентов, используемых для разработки рецептур энергетических материалов и значения $\Delta H_{f,P}$ типичных продуктов сгорания энергетических материалов при 298 К, соответственно [1-9].
Реагирующее вещество	ΔH _{fR} , МДж/кг
Нитроглицерин (NG)	-1,70
Нитроцеллюлоза (NC)	-2,60
Динитрат диэтиленгликоля (DEGDN)	-2,21
Динитрат триэтиленгликоля (TEGDN)	-2,53
Триметилолэтантринитрат (TMETN)	-1,61
Дибутилфталат (DBP)	-3,03
Диэтилфталат (DEP)	-7,37
Триацетин (ТА)	-5,61
2-Нитродифениламин (2-NDPA)	-0,01
Октоген (НМХ)	+0,25
Гексоген (RDX)	+0,27
Перхлорат аммония (АР)	-2,52
Перхлорат нитрония (NP)	+0,23
Перхлорат калия (КР)	-3,12
Нитрат аммония (AN)	-4,56
Триаминогуанидиннитрат (TAGN)	-0,281
АДНА (ADN)	-1,22
Нитроформиат гидразония (HNF)	-0,39
CL-20 (HNIW)	+0,96
Нитрат калия (KN)	-4,87
Пикрат аммония	-1,50
Диазодинитрофенол	-1,46
Диэтиленгликоль	-2,10
Нитрогликоль	-1,51
Нитрогуанидин (NQ)	-0,77
Нитроизобутилглицеринатринитрат (NIBGTN)	-0,80
(NM)	-1,73
Гидразиннитрат	-2,45
Пентаэритриттетранитрат (PETN)	-1,59
Тринитротолуол (TNT)	-0,185
Тринитроанизол	-0,548
Тринитробензол (TNB)	-0,097
Тринитрохлорбензол (TNChlorB)	+0,169
Метилнитрат	-1,91
Тетрил	+0,196
Пикриновая кислота	-0,874
Азид свинца	+1,66
Карбоксилсодержащий полибутадиен (СТРВ)	-0,89
Гидроксилсодержащий полибутадиен (НТРВ)	-0,31
Глицидилазидный полимер (GAP)	+0,96
Бис-азидометилоксетан (ВАМО)	+2,46
Кубан	+5,47

Таблица 2.3. Теплоты образования энергетических материалов

Реагирующие вещества	$\Delta H_{fR}, M$ Дж/кг
Бор	0
С	0
Al	0
Mg	0
Ti	0
Zr	0

	T	~	~	
$120\pi \mu \mu a 74$	Геплоты	опразования	LASOUDDASHPRA	Ι ΠΝΟΠΥΚΤΟΒ
I иолици 2. I.		oopusobuilin	1 u Sooopu Shibin	продуктов

Продукт	$\Delta H_{f,p}$ МДж/кг
СО	-3,94
CO_2	-8,94
H_2	0
Н ₂ О (пар)	-13,4
N_2	0
Al_2O_3	-16,4
B_2O_3	-18,3
MgO	-14,9

Типичные материалы, содержащие атомы кислорода и азота, являются нитроэфирами, такие как нитроцеллюлоза (NC), нитроглицерин (NG). Нитроэфиры содержат группы –O–NO₂, химические связи в их структурах. Окисляющий компонент характеризуется наличием атомов кислорода, а горючее – атомами углерода и водорода. Окисленными продуктами сгорания являются CO₂ и H₂O и значения их величин $\Delta H_{f,p}$ –8,94 МДж/кг и –13,42 МДж/кг, соответственно, представлены в таблице 2.4 [9-17]. Атомы азота в реагирующих веществах выделяются в виде газообразного азота, для которого $\Delta H_{f,p}$ равна нулю (таблица 2.4).

В таблице 2.5 приведены теплоты взрывчатого превращения H_{exp} и концентрации азота в типичных энергетических материалах, используемых в качестве основных компонентов твердых топлив и взрывчатых веществ [9-17]. Чтобы получить более высокие значения ΔH_{exp} для твердых топлив и взрывчатых веществ, добавляются различные типы химических веществ, такие как пластификаторы, стабилизаторы и модификаторы скорости реакции. Основными химическими веществами являются горючие и окислители. Горючие реагируют с окислителями, чтобы выделить тепло и газообразные продукты. Даже когда $\Delta H_{f,R}$ горючего и окислителя низкие, то более высокое значение ΔH_{exp} получается, если окислитель имеет потенциал для более эффективного окисления горючего. Реакция окисления, то есть горение, затем производит продукты сгорания с более низкой $\Delta H_{f,p}$. Очевидно, что ΔH_{exp} является высокой для материалов с высоким содержанием азота (% N).

Материал	Химическая формула	Н _{ехр} , МДж/кг	N, %
Нитроглицерин (NG)	$(ONO_2)_3(CH_2)_2CH$	6,32	18,50
Нитроцеллюлоза (NC)	$C_{12}H_{14}N_6O_{22}$	4,13	14,14
ДНДЭГ (DEGDN)	$(CH_2)_4O(ONO_2)_2$	4,85	14,29
ДНТЭГ (TEGDN)	$(CH_2)_6O_2(ONO_2)_2$	3,14	11,67
TMЭTH (TMETN)	$CH_3C(CH_2)_3(ONO_2)_3$	5,53	16,46
ПХА (AP)	NH ₄ ClO ₄	1,11	11,04
HA (AN)	NH ₄ NO ₃	1,60	35,00
АДНА (ADN)	$NH_4N(NO_2)_2$		45,16
Нитрогуанидин (NQ)	$CH_4N_4O_2$	2,88	53,83
Триаминогуанидиннитрат (TAGN)	CH ₉ N ₇ O ₃	3,67	58,68
Октоген (НМХ)	$(NNO_2)_4(CH_2)_4$	5,36	37,83
Гексоген (RDX)	$(NNO_2)_3(CH_2)_3$	5,40	37,84
CL-20 (HNIW)	$(NNO_2)_6(CH)_6$	6,80	38,45
Пикрат аммония	$NH_4OC_6H_2(NO_2)_3$	4,28	22,77
Диазодинитрофенол	$C_6H_2N_2O(NO_2)_2$		26,67
Нитрогликоль	$(ONO_2)_2(CH_2)_2$	6,83	18,42
Нитроизобутилглицеринатринитрат	$(ONO_2)_3NO_2C(CH_2)_3$	7,15	19,58
Нитрометан (NM)	CH ₃ NO ₂	4,54	22,96
Гидразилнитрат	$(NH_2)_2HNO_3$	3,87	44,20
Пентаэритриттетранитрат (PETN)	$(ONO_2)_4(CH_2)_4C$	5,90	17,72
Тринитротолуол (TNT)	$(NO_2)_3C_7H_5$	5,07	18,50
Тринитроанизол	$(NO_2)_3C_7H_5O$	4,62	17,29
Тринитробензол (TNB)	$(NO_2)_3C_6H_3$	5,34	19,72
Тринитрохлорбензол (ТНХБ)	$(NO_2)_3C_6H_2Cl$		16,98
Метилнитрат	CH ₃ ONO ₂	6,12	18,19
Тетрил	$(NO_2)_4C_7H_5N$	5,53	24,39
Пикриновая кислота	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	5,03	18,37
Азид свинца	$Pb(N_3)_2$		28,85

Таблица 2.5. Теплоты взрывчатого превращения и концентрации азота в энергетических материалах

2.4.2 Кислородный баланс

Концентрация атомов кислорода в окислителе, характеризующаяся его "кислородным балансом", обозначаемым "[OB]"–"охудеп balance", является важным параметром, показывающим потенциал окислителей. Кислородный баланс выражает число молекул кислорода, остающихся после окисления H, C, Mg, Al и т.д., чтобы получить H₂O, CO₂, MgO, Al₂O₃ и т.д. Если избыточные молекулы кислорода остаются после реакции окисления, то окислитель, как говорят, имеет "положительный" кислородный баланс. Если молекулы кислорода полностью расходуются и остается избыток молекул горючего, то, как говорят, окислитель имеет "отрицательный" кислородный баланс.

Давайте рассмотрим реакцию окислителя с соединением состава $C_a H_b N_c O_d C l_e S_f$ в следующем виде:

 $C_aH_bN_cO_dCl_eS_f \rightarrow$

 $aCO_2 + 1/2(b-e)H_2O + c/2N_2 + eHCl + fSO_2 - \{(a+f) + 1/4(b-e) - d/2\}O_2$

Кислородный баланс, выражаемый в массовых процентах, составит

 $[OB] = -\{(a+f) + \frac{1}{4}(b-e) - \frac{d}{2}\} \times 32$ (молекулярная масса материала) × 100 (%)

Например, нитроглицерин выделяет избыточные молекулы кислорода в продуктах сгорания в соответствии с

 $C_{3}H_{5}N_{3}O_{9} \rightarrow 3CO_{2} + 5/2H_{2}O + 3/2N_{2} + 1/4O_{2}$

Кислородный баланс нитроглицерина составит

 $[OB]_{H\Gamma_{\Pi}} = +1/4 \times 32/227 \times 100 = +3,52\%$

Кислородный баланс любой специфической смеси окислителей может быть получен при рассмотрении природы окисленных продуктов. В таблице 2.6 приведены кислородные балансы [OB] и плотности некоторых энергетических материалов.

Таблица 2.6. Кислородные балансы и плотности энергетических материалов

Материал	Кислородный баланс, %	ρ, кг/м ³
Нитроглицерин (NG)	+3,5	1590
Нитроцеллюлоза (NC)	-28,7	1670
ДНДЭГ (DEGDN)	-40,8	1380
ДНТЭГ (TEGDN)	-66,7	1340
TMЭTH (TMETN)	-34,5	1470
ДБФ (DBP)	-224,2	1050
Триацетин (ТА)	-139,0	1150
ΠXA (AP)	+34,0	1950
Перхорат нитрония (NP)	+71,5	2220
Нитрат аммония (AN)	+20,0	1720
АДНА (ADN)	+25,8	1720
Нитроформиат гидразония (HNF)	+25,0	1860
Нитрогуанидин (NQ)	-30,7	1710
Триаминогуанидиннитрат (TAGN)	-33,5	1500
Октоген (НМХ)	-21,6	1900
Гексоген (RDX)	-21,6	1820
CL-20 (HNIW)	-10,9	2040
Пикрат аммония	-52,0	1720
Диазодинитрофенол	-60,9	1630
Диэтиленгликоль	-40,8	1380
Нитрогликоль	0	1480
Нитроизобутилглицеринатринитрат	0	1680
Нитрометан (NM)	-39,3	1140
Гидразиннитрат	+8,6	1640
Пентаэритриттетранитрат (PETN)	-10,1	1760
Тринитротолуол (TNT)	-73,9	1650

Материал	Кислородный баланс, %	ρ, кг/м ³
Тринитроанизол	-62,5	1610
Тринитрохлорбензол	-45,3	1800
Метилнитрат	-10,4	1220
Тетрил	-47,4	1730
Пикриновая кислота	-45,4	1770
Азид свинца	-5,5	4600

2.4.3 Термодинамическая энергия

Химическая энергия, выделяющаяся при горении энергетических материалов, превращается в термодинамическую энергию, используемую для движения и взрыва. Как описано в предыдущих разделах этой главы, количество сохраняемой химической энергии определяется химической структурой молекул энергетических материалов. Однако свободная термодинамическая энергия определяется за счет превращения тепла и продуктов сгорания в давление, как описано в главе 1. Характеристическая скорость c^* , определяемая из уравнения (1.74), удельный импульс I_{sp} , определяемый из уравнения (1.76), и теплота взрывчатого превращения H_{exp} , определяемая из уравнения в сопле, и H_{exp} используется для оценки энтальнийного потенциала. Помимо этого, отношение температуры горения T_g к молекулярной массе продуктов сгорания M_g , определяемое как $\Theta = T_g/M_g$, также используется для оценки энергетики материалов.

Хотя термодинамические энергии топлив и взрывчатых веществ не определяются термодинамическими энергиями их индивидуальных компонентов, важно узнать термодинамические свойства через термодинамическую энергию каждого компонента. В таблице 2.7 показаны T_g , M_g , Θ , I_{sp} и продукты сгорания основных компонентов, используемых в составах топлив и взрывчатых веществах, как получено по расчетам с использованием программы NACA [8].

Материал	<i>Т</i> _{<i>g</i>} , К	M_{g} , кг/кмоль	Θ , кмоль К/кг	<i>I_{sp}</i> , c
Нитроцеллюлоза (12,6%N)	2600	24,7	105	233
Нитроглицерин	3300	28,9	114	247
ТМЭТН	2910	23,1	126	256
ДНТЭГ	1390	19,0	73	186
ДНДЭГ	2520	21,8	116	244
ПХА	1420	27,9	51	160
Нитрат аммония (AN)	1260	22,9	55	164
АДНА	2060	24,8	83	206
Нитроформиат гидразония	3120	26,4	118	265
CL-20 (HNIW)	3640	27,5	132	281
Перхлорат нитрония	610	36,4	17	88
Гексоген	3300	24,3	136	269
Октоген	3290	24,3	135	269
Триаминогуанидиннитрат	2310	18,6	124	251

Таб	блица 2	2.7	7. 7	Гермодинамические	свойства	і энергетических	материалов
-----	---------	-----	------	-------------------	----------	------------------	------------

Вещество	O_2	H ₂ O	СО	CO_2	H_2	N_2	ОН	HCl	Cl_2
Нитроцеллюлоза (12,6%N)	_	0,225	0,147	0,128	0,116	0,111	_	_	_
Нитроглицерин	0,069	0,280	0,107	0,275	0,014	0,181	0,041	_	_
ТМЭТН	_	0,263	0,357	0,096	0,140	0,136	_	_	_
ДНТЭГ	_	0,110	0,397	0,063	0,335	0,079	_	_	_
ДНДЭТ	_	0,253	0,365	0,079	0,190	0,111	_	_	_
ПХА	0,287	0,377	_	_	_	0,119	—	0,197	0,020
Перхлорат нит-	0,750	_	_	_	_	0,125	_	_	0,125
рония									
Нитрат аммония	0,143	0,571	_	_	_	0,286	_	_	_
Гексоген	_	0,226	0,246	0,082	0,089	0,326	_	_	_
Октоген	—	0,227	0,246	0,082	0,089	0,326	—	—	—
Триаминогуани-	—	0,209	0,098	0,013	0,290	0,389	_	—	_
диннитрат	0.000	0 227	0.002	0.125		0.240	0.002		
Нитроформиат-	0,098	0,337	0,002	0,125	—	0,348	0,003	—	—
гидразония	0.10.6								
АДНА	0,196	0,339	—	—	—	0,397	—	—	—
CL-20	0,018	0,137	0,235	0,142	0,028	0,367	0,033	_	_

Основные продукты сгорания (моль/моль)

Ссылки

- 1. Dickerson, R.E., Molecular Thermodynamics, W.A. Benjamin, New York (1969), Chapter 5.
- 2. Laidler, K.J., Chemical Kinetics, Second Edition, McGraw-Hill Book, New York (1969), Chapter 4.
- **3.** Sarner, S.F., Propellant Chemistry, Reinold Publishing Corporation, New York (1966), Chapter 4.
- 4. Penner, S.S., Chemistry Problems in Jet Propulsion, Pergamon Press, New York (1957), Chapters 12 and 13.
- 5. Wilkins, R.L., Theoretical Evaluation of Chemical Propellants, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1963), Chapters 3-5.
- **6.** JANAF Thermochemical Tables, The Clearing House for Federal Scientific and Technical Information, U.S. Department of Commerce, Springfield, Virginia.
- 7. Glassman, I., Combustion, Academic Press, New York (1977), Chapter 1.
- 8. Gordon, S. and McBridge, B.J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, 1971.
- 9. Meyer, R., Explosives, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- 10. Sarner, S.F., Propellant Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1966.
- 11. Japan Explosives Society, Energetic Materials Handbook, Kyoritsu Shuppan, 1999.
- 12. Chan, M. L., Reed, Jr., R., and Ciaramitaro, D. A., Advances in Solid Propellant Formulations, Solid Propellant Chemistru, Combustion, and Motor Interior Ballistics (Eds.: Yang, V., Brill, T.

B., and Ren, W. Z.), Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Vol. 185, 2000, Chapter 1.7.

- **13.** Doriath, G., Available Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada, 1994.
- 14. Miller, R., R., and Guimont, J. M., Ammonium Dinitramide Based Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada, 1994.
- 15. Kubota, N., Propellant Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., 2000, pp. 25-45.
- 16. Sanderson, A., New Ingredients and Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada, 1994.
- 17. Miller, R., Advancing Technologies: Oxidizers, Polymers, and Processing, Sold Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Nevada, 1994.

Глава 3 Распространение волны горения

3.1 Реакция горения

3.1.1 Воспламенение и горение

Явление горения изучалось весьма интенсивно, и был опубликован ряд учебной и научной литературы, основанной на эксперименте [1-4] и теории процесса [5]. Определение процесса горения еще четко не установлено. Горение газообразных материалов обеспечивает получение тепла, сопровождаемое эмиссией от светящихся продуктов реакции. Однако энергетический полимер горит очень быстро и выделяет тепло без светящейся эмиссии. Когда реакционноспособный газ нагревается от внешнего источника энергии, химические реакции происходят между молекулами газа. Этот процесс инициирования реакции экзотермический и приводит к образованию высокотемпературных продуктов. Этот процесс воспламенения является частью процесса горения. Когда тепло, выделяющееся в этой экзотермической реакции, нагревает непрореагировавшую часть реакционноспособного газа, то последующий процесс воспламенения происходит уже без внешнего нагрева. Этот процесс, как говорят, является самоподдерживающимся и определяет горение. Воспламеняющийся участок между негорящим и горящим участками называется волной горения, которая распространяется в направлении негоревшего участка.

Когда тепло передается к поверхности твердого энергетического материала, температура поверхности и температура под поверхностью увеличиваются одновременно. Когда температура поверхности достигает температуры разложения или газификации, эндотермические и/или экзотермические реакции происходят на поверхности и выше. Газы, образующиеся при разложении, реагируют, образуя продукты реакции, сопровождающиеся выделением большого количества тепла, и при этом температура в газовой фазе увеличивается. Этот процесс является воспламенением твердого энергетического материала. Если реакционный процесс протекает даже после того, как источник тепла удаляется к поверхности, то процесс горения устанавливается. С другой стороны, если экзотермические реакции и газификация завершаются после того, как подача тепла к поверхности прекращается, воспламенения не происходит и горение не поддерживается.

Внешний нагрев необходим для воспламенения, а последующий нагрев требуется от высокотемпературной горящей зоны в низкотемпературную негорящую зону для поддержания горения. Воспламенение и горение реакционноспособных газов и энергетических твердых материалов, в основном, одинаковы. Однако дополнительные физико-химические процессы, такие как фазовые переходы для твердого тела в жидкость и/или в газ, необходимы при горении твердых энергетических материалов. В волне горения могут происходить такие процессы, как плавление, разложение, сублимация и/или газификация.

3.1.2 Пламя предварительно перемешанных компонентов и диффузионное пламя

Любые реагирующие вещества, образующие продукты сгорания, состоят из смеси компонентов окислителя и горючего, и пламя образуется в результате реакции в смеси. Образуются два типа пламен, когда смесь горит: пламя при горении предварительно смешанных компонентов и диффузионное пламя [1, 2]. Первый тип пламени образуется при горении двух компонентов, которые предварительно смешиваются до сжигания в зоне горения. Находящиеся в соседстве молекулы окислителя и горючего за счет предварительного перемешивания реагируют гомогенно в зоне горения. Температура и концентрация продуктов увеличивается однородно в зоне горения.

Когда компоненты окислителя и горючего разделены физически и диффундируют друг в друга в зоне горения, образуется диффузионное пламя. Так как молекулярные распределения компонентов окислителя и горючего неоднородны, то температура и продукты сгорания также неоднородны в зоне горения. Таким образом, скорость реакции получения продуктов сгорания низка по сравнению реакции в пламени с предварительно перемешанными компонентами, так как для получения диффузионного пламени необходим дополнительный процесс диффузии.

3.1.3 Ламинарное пламя и турбулентное пламя

Характеристики реакционного газа (предварительно смешанного газа) зависят не только от типа реагирующих веществ, давления, температуры, но также от условий течения. Если фронт пламени волны горения является плоским и одномерным по форме, то пламя в этом случае называют ламинарным. Если фронт пламени состоит из большого числа вихрей, трехмерных по форме, то пламя, как говорят, является турбулентным. В отличие от ламинарного пламени, волна горения турбулентного пламени уже не является одномерной, и при этом реакционная поверхность волны горения увеличивается значительно за счет динамически вызванных вихрей.

Если одни и те же химические составы реагирующих веществ используются для каждого типа пламени, то скорость химической реакции, как считают, является одинаковой для каждого типа пламени. Однако реакционная площадь поверхности турбулентного пламени увеличивается из-за природы вихрей, однако полная скорость реакции в волне горения, по-видимому, намного выше, чем для ламинарного пламени.

Кроме того, процесс теплопередачи от несгоревшего газа к горящему в волне горения отличается, потому что термофизические свойства, такие как температуропроводность, выше для турбулентного пламени, чем для ламинарного. Таким образом, скорость турбулентного пламени, по-видимому, намного выше, чем скорость ламинарного.

Создание вихрей в зоне горения зависит от природы потока негорящего газа, то есть от числа Рейнольдса. Если течение газа на входе турбулентное, то зона горения имеет тенденцию стать турбулентной. Однако, так как транспортные свойства, такие как вязкость, плотность и теплопроводность изменяются с увеличением температуры и силы, действующей на зону горения, то ламинарный поток на входе имеет тенденцию генерировать вихри в зоне горения, и пламя становится турбулентным. Кроме того, в некоторых случаях турбулентное пламя, сопровождаемое вихрями, намного больше, чем толщина в волне горения, которая создается. Хотя локальная зона горения, как оказывается, является ламинарной и одномерной по природе, однако полные характеристики пламени не являются характеристиками ламинарного пламени.

3.2 Волна горения предварительно перемешанного газа

3.2.1 Основные уравнения для волны горения

Волна горения для предварительно перемешанного газа распространяется с определенной скоростью в негорящую область (со скоростью потока = 0). Скорость поддерживается за счет термодинамических и термохимических характеристик предварительно перемешанного газа. На рис. 3.1 показана волна горения, которая распространяется в негорящую область газа со скоростью u_1 одномерно в стационарных условиях. Если допустить, что наблюдатель волны горения движется с той же самой скоростью u_1 , то волна горения, по-видимому, станет неподвижной и негорящий газ тогда течет в волну горения со скоростью $-u_1$. Сгоревший газ оставляет область горящего газа со скоростью $-u_2$ относительно волны горения. Термодинамические характеристики волны горения описываются скоростью (u), давлением (p), плотностью (ρ) и температурой (T) негоревшего газа (показаны со значком 1) и горящего газа (показаны со значком 2), как показано на рис. 3.1.





Основные уравнения волны горения являются системой уравнений массы, количества движения и энергии:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = m, \tag{3.1}$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2, \tag{3.2}$$

$$c_p T_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_p T_2 + \frac{u_2^2}{2}, \qquad (3.3)$$

где *m* – масса потока, *q* – теплота реакции на единицу массы.

Эти уравнения эквивалентны уравнениям (1.28), (1.29) и (1.30) для ударной волны, за исключением дополнительного члена q в уравнении (3.3). Теплота реакции, выделяющаяся в волне горения, задается:

$$q = h_1^0 - h_2^0 \tag{3.4}$$

Энтальпия задается суммой энтальпии нагрева плюс химическая энтальпия:

$$h = c_p T + h^0, (3.5)$$

$$c_p T = e + p/\rho, \tag{3.6}$$

где $h u h^0$ – теплоты образования на единицу массы при температуре T и в стандартном состоянии, соответственно. Уравнения (3.1) и (3.2) дают скорости u_1 и u_2 следующим образом:

$$u_1^2 = \frac{1}{\rho_1^2} \left(\frac{p_2 - p_1}{1/\rho_1 - 1/\rho_2} \right), \tag{3.7}$$

$$u_2^2 = \frac{1}{\rho_2^2} \left(\frac{p_2 - p_1}{1/\rho_1 - 1/\rho_2} \right)$$
(3.8)

3.2.2 Зависимости Ренкина-Гюгоньо

Сочетая уравнения (3.1)-(3.4), получаем:

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} \left(p_2 - p_1 \right) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right)$$
(3.9)

Это уравнение называется уравнением Ренкина-Гюгоньо. Так как внутренняя энергия *е* представляется уравнением (3.6), то уравнение Ренкина-Гюгоньо также выражается как

$$e_2 - e_{1=} \frac{1}{2} \left(p_1 + p_2 \right) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)$$
(3.10)

Если реагирующее вещество и продукты сгорания, как предполагается, находятся в термодинамическом равновесии, то e_1 и e_2 задаются известными функциями давления и плотности:

$$e_1 = e(p_1, \rho_1);$$
 $e_2 = e(p_2, \rho_2)$ (3.11)

Зависимость Ренкина-Гюгоньо, выраженная уравнениями (3.10) и (3.9), показана на рис. 3.2 как функция 1/ ρ и p, называемая кривой Гюгоньо. Кривая Гюгоньо для q = 0, т. е при отсутствии химических реакций проходит через начальную точку $(1/\rho_1, p_1)$ и полностью эквивалентна ударной волне, описанной в главе 1. Если теплота q выделяется в волне горения, то кривая Гюгоньо смещается в положение, показанное на рис. 3.2. Очевидно, что два различных типа горения возможно по кривой Гюгоньо: (1) – детонация, в которой давление и плотность увеличиваются, и (2) – дефлаграция, в которой давление и плотность уменьшаются.

Уравнения (3.1) и (3.2) дают следующую зависимость, так называемое уравнение Рейлиха:

$$(p_2 - p_1)/(1/\rho_2 - 1/\rho_1) = -m^2$$
(3.12)

Как показано на рис. 3.3, две линии касательных из начальной точки 1 $(1/\rho_1, p_1)$ в точки *J* и *K* $(1/\rho_2, p_2)$ на кривой Гюгоньо характеризуют линии Рейлиха, которые описываются следующими уравнениями [6]:

$$\left[\frac{p_2 - p_1}{1/\rho_2 - 1/\rho_1}\right]_J = \left[\frac{\partial p}{\partial(1/\rho)}\right]_J = \tan\theta_J, \qquad (3.13)$$

$$\left[\frac{p_2 - p_1}{1/\rho_2 - 1/\rho_1}\right]_K = \left[\frac{\partial p}{\partial(1/\rho)}\right]_K = \tan \theta_K$$
(3.14)



Рис. 3.2. Кривая Гюгоньо для волны горения

Массовую скорость потока, задаваемую уравнением (3.1), и скорость u_2 в точке J или K можно представить:

$$m = \sqrt{-\tan\theta_j} = \sqrt{-\tan\theta_K} , \qquad (3.15)$$

$$u_2 = \frac{1}{\rho_2} \sqrt{-\tan \theta_J} \quad \text{в точке } J, \tag{3.16}$$

$$u_2 = \frac{1}{\rho_2} \sqrt{-\tan \theta_K} \quad \text{в точке } K \tag{3.17}$$



Рис. 3.3. Определение кривой Гюгоньо для волны горения

3.2.3 Точки Чепмена-Жуге (Chapman-Jouguet)

Как показано на рис. 3.3, кривая Гюгоньо делится на пять участков [1-4]. Так как скорость u_2 , выражаемая уравнением (2.16), становится мнимой на участке III, потому что тангенс Θ_J является положительной величиной, то волна горения физически невозможна на участке III. Точки *J* и *K* называются точками Чепмена-Жуге. Чепмен и Жуге заявляют, что скорость в точке *J* на кривой Гюгоньо является минимальным значением для скорости распространения u_D относительно негорящего газа, а скорость в точке *K* имеет максимальное значение для скорости распространения u_D относительно негорящего газа. Энтропия продуктов реакции изменяется вдоль кривой Гюгоньо. Подробное описание зависимости Чепмена-Жуге приведено в работах [3-5].

Так как линия Рейлиха через точки J и K является касательной к кривой Гюгоньо, то она также является тангенсом к линии постоянной энтропии через точки J и K. Таким образом, наклон линии постоянной энтропии является в точности наклоном кривой Гюгоньо в точках J и K [6]. Дифференцирование уравнения (3.10) дает

$$de = -\frac{1}{2}(p_1 + p_2)d(1/\rho_2) + \frac{1}{2}(1/\rho_1 - 1/\rho_2)d(p_2)$$
(3.18)

Кривая энтропии выражается следующим образом:

$$Tds = de + p_1 d(1/\rho)$$
 (3.19)

Комбинируя уравнения (3.15), (3.18) и (3.19), получаем

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{\rm H} = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) \left[1 + \frac{m^2}{\partial p / \partial(1/\rho)}\right]_{\rm H}$$
(3.20)

вдоль кривой Гюгоньо (H). Так как линия Рейлиха (R) является касательной к кривой Гюгоньо в точках *J* и *K*, то $\{\partial p / \partial (1/\rho)\}_{\rm H} = \{\partial p / \partial (1/\rho)\}_{\rm R}$, используя уравнения (3.13) и (3.15), получаем зависимость

$$\left[\frac{\partial p}{\partial(1/\rho)}\right]_{\rm H} = -m^2 \tag{3.21}$$

Подставляя уравнение (3.21) в уравнение (3.20), на кривой Гюгоньо получаем зависимость $(\partial s / \partial p)_{H} = 0$, затем ds = 0 при *J* и *K* на кривой Гюгоньо.

Скорость звука в горящем газе выражается следующим образом:

$$a^{2} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{S} = -\frac{1}{\rho^{2}} \left[\frac{\partial p}{\partial(1/\rho)}\right]_{S}$$
(3.22)

Используя уравнение (3.13), получим:

$$\left(a_{2}^{2}\right)_{J} = \left[\frac{1}{\rho_{2}^{2}} \cdot \frac{p_{2} - p_{1}}{1/\rho_{1} - 1/\rho_{2}}\right]_{J}$$
(3.23)

Таким образом, получается следующая зависимость:

 $(u_2)_J = (c_2)_J$ или $M_2 = 1$ в точке J.

Скорость горящего газа (u_2) в точке *J* равна скорости звука в горящем газе (a_2) . Подобный результат получается в точке *K*:

 $M_2 = 1$ в точке *K*.

Скорость горящего газа относительно неподвижного наблюдателя *u_p*, определяемая как "скорость частицы", записывается:

$$u_1 = u_D = u_2 + u_p \tag{3.24}$$

Используя уравнение (3.1), получаем:

$$u_p = u_1 \left(1 - \rho_1 / \rho_2 \right) \tag{3.25}$$

Так как $\rho_1 < \rho_2$ для детонации и $\rho_1 > \rho_2$ для дефлаграции, то поле течения становится $0 < u_p < u_1$ для детонации и $u_p < 0$ для дефлаграции. Для детонации скорость продуктов сгорания меньше, чем скорость детонационной волны. Для дефлаграции продукты сгорания перемещаются в направлении, противоположном движению дефлаграционной волны.

Линия постоянной энтропии, характеризуемая уравнением (1.14), $p(1/\rho)^{\gamma} = \text{const}$, поднимается с увеличением давления более резко, чем линия Рейлиха и менее круто, чем кривая Гюгоньо на участках I и V, называемых сильной детонационной ветвью и сильной дефлаграционной ветвью, соответственно. С другой стороны, линия постоянной энтропии поднимается с увеличением давления менее круто, чем линия Рейлиха и более круто, чем кривая Гюгоньо на участках II и IV, называемых слабой детонационной ветвью и слабой дефлаграционной ветвью, соответственно. С корость продуктов реакции относительно реакционного фронта является дозвуковой позади волны горения на участках I и IV. Скорость

является звуковой позади детонации Чепмена-Жуге в точке *J* или дефлаграции в точке *K* и сверхзвуковой позади волны горения на участках II и V. Эти характеристики показаны на рис. 3.4 и суммированы ниже [3-6].

Участок I	p_2	>	p_J	сверхзвуковой поток в дозвуковой поток, сильная детонация
Участок II	p_2	<	p_J	сверхзвуковой поток в сверхзвуковой поток, слабая детонация
Участок III				физически лишенный законной силы
Участок IV	p_2	>	p_K	дозвуковой поток в дозвуковой поток, слабая дефлаграция
Участок V	p_2	<	p_K	сверхзвуковой поток в сверхзвуковой поток, сильная дефлаграция



Рис. 3.4. Участки детонации и дефлаграции на кривой Гюгоньо

Однако участки II и V являются участками, на которых физические процессы не достижимы, как описано в [1-4]. В экспериментах наибольшие волны дефлаграции наблюдаются на участке IV, а наибольшие детонационные волны – на участке I на ветви сильной детонации. Необходимо отметить, что зависимости кривой Гюгоньо получаются при идеализированных условиях: волна горения, как полагают, образуется при одномерном и стационарном течении, а реагирующие вещества и продукты реакции считают идеальными газами. В действительности распространения волны горения являются более сложными явлениями, причем сопровождаемыми термофизическими и термохимическими эффектами. Общие характеристики детонации и дефлаграции показаны в таблице 3.1.

	Дефлаграция	Детонация
p_1/p_2	<1	>1
ρ_2/ρ_1	<1	>1
T_{2}/T_{1}	>1	>1
u_2/u_1	>1	<1
M_1	<1	>1
M_2	<1	<1

Таблица 3.1. Термофизические характеристики волн дефлаграции и детонации

В общем, скорость распространения волны в ветви дефлаграции называется скоростью пламени, а в ветви детонации – скоростью детонации.

3.3 Структуры волн горения

3.3.1 Детонационная волна

Детонационная волна, образуемая реагирующим газом в одномерном стационарном потоке, показана на рис. 3.5.



Рис. 3.5. Структура детонационной волны и точка Чепмена-Жуге

Кривая Гюгоньо показывает, что давление, плотность и температура увеличивается быстро во фронте детонационной волны из-за прохождения ударной волны. Передача энергии, вызванная неравновесными молекулярными столкновениями, происходит при переходе энергии поступательного движения в энергию вращательного движения и энергию колебательного движения в ударной волне. Повышенная температура инициирует экзотермическую химическую реакцию реагирующего газа позади ударной волны и в дальнейшем увеличивает температуру. Давление позади ударной волны уменьшается из-за времени релаксации и достигает условия стационарности Чепмена-Жуге или *CJ* точка *J*, представленного на рис. 3.4. В общем, увеличение давления и температуры за счет волны детонации составляет для давления p_2/p_1 порядка 15-50, температуры порядка $T_2/T_1 = 10-20$. Однако увеличение плотности составляет порядка 1,5-2,5, как показано на рис. 3.5. Температура детонации приблизительно на 400-800 К выше, чем температура дефлаграции, потому что кинетическая энергия превращается в давление и затем обеспечивает увеличение температуры детонационной волны.

Структура детонационной волны, предложенная Зельдовичем, Нейманом и Дерингом (модель ЗНД), заключается в том, что давление во фронте ударной волны увеличивается вдоль кривой Гюгоньо без химических реакций и достигает давления в точке пересечения линии Рейлиха и кривой Гюгоньо, так называемый выступ Неймана [3-6], как показано на рис. 3.6. Затем давление уменьшается вдоль линии Рейлиха к *СJ* точки *J*, где скорость детонации достигает скорости звука M_2 . Экспериментальные наблюдения показывают, что давление в офронте детонации выше, чем давление в точке *J*, но ниже, чем давление в точке пересечения линии Рейлиха и кривой Гюгоньо, и окончательно достигает давления в точке *J*, показанной на рис. 3.6.



Рис. 3.6. Образование детонационной волны из ударной волны в выступе Неймана, и точка Чепмена-Жуге

Методика расчета скорости детонации следующая:

- (1) Представим схему реакции (превращения реагирующих веществ в продукты реакции).
- (2) Примем значение T_2 .
- (3) Примем значение 1/ ρ_2 и определим p_2 с использованием уравнения состояния.

- (4) Определим p_j (или n_j) при значении T_2 и p_2 по той же самой методике для определения T_j , описанного в разделе 2.2 главы 2.
- (5) Повторять процедуры (3) и (4) до тех пор, пока условия уравнения (3.9) не будут удовлетворены.
- (6) Определим u_1 по уравнению (3.7).
- (7) Примем другое значение T_2 .
- (8) Повторять процедуры (3)-(7) до тех пор, пока минимальное значение *u*₁ не будет определено.
- (9) Минимальное значение u_1 является скоростью детонации u_D в точке *J* (скорость детонации Чепмена-Жуге).

Расчеты термохимических значений различных комбинаций окислителей и горючих можно найти в таблицах JANAF [7], а практические расчеты выполнены с использованием компьютерных программ, описанных в [8]. Пример расчета характеристик детонации газовой смеси $2H_2 + O_2$ приведен в таблице 3.2 и сделано сравнение с характеристиками дефлаграции.

Начальные условия			Детонация		Дефлаграция	
p_1	0,1 МПа	p_j	1,88 МПа	p_2	0,1 МПа	
T_1	298 К	T_2	3680 К	T_2	3500 К	
a_1	538 м/с	a_2	1550 м/с	a_2	1380 м/с	
		M_{I}	5,28			
		u_D	2840 м/с			

Таблица 3.2. Характеристики детонации и дефлаграции 2H₂ + O₂

Так как скорость детонации равна скорости звука в точке CJ, то скорость u_D определяется уравнениями (3.24) и (3.25). Температура детонации в точке CJ выше, чем температура дефлаграции из-за ударной волны сжатия на детонационной волне.

3.3.2 Волна дефлаграции

Волна дефлаграции, образуемая реагирующим газом в одномерном стационарном потоке, показана на рис. 3.7. В волне горения температура увеличивается от начальной температуры негорящего газа до температуры воспламенения и затем достигает температуры пламени. Тепло, генерируемое в реакционной зоне, передается обратно в зону негорящего газа.

Тепловой баланс потока тепла, передаваемого обратно из реакционной зоны в зону негорящего газа, и тепло, отдаваемое несгоревшему газу для увеличения температуры от начальной температуры T_0 до температуры воспламенения T_b , могут быть представлены в виде:

$$\lambda (\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_b = c_p \rho u (T_b - T_0), \qquad (3.26)$$

где T – температура, x – расстояние, u – скорость течения, которая равна скорости ламинарного пламени, ρ – плотность, c_p – удельная теплоемкость, λ – удельная

теплопроводность. Подстрочные индексы 0 и *b* означают начальное условие и положение начала химической реакции, соответственно. Если температура в реакционной зоне увеличивается линейно, то температурный градиент в реакционной зоне может быть задан как

$$(dT/dx)_b = (T_g - T_b)/\delta$$
, (3.27)

где δ – толщина реакционной зоны, T_g – температура пламени. Сочетая уравнения (3.26) и (3.27), получаем:

$$\lambda (T_{\rm g} - T_b) / \delta = c_p \rho u (T_b - T_0) \tag{3.28}$$

и затем:

$$u = \frac{\lambda}{c_p \rho \delta} \cdot \frac{T_g - T_b}{T_b - T_0}$$
(3.29)





Скорость реакции в волне горения задается:

$$[\omega]\delta = \int_{0}^{\delta} \omega \, dx \tag{3.30}$$

и затем получаем зависимость $\rho u = [\omega]\delta$, где ω – скорость реакции и $[\omega]$ – среднее значение скорости реакции в волне горения. Таким образом, получаем:

$$u = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{\lambda[\omega]}{c_p} \cdot \frac{T_g - T_b}{T_b - T_0}}$$
(3.31)

Толщина волны горения определяется следующим образом:

$$\delta = \lambda / (c_p \rho u) \tag{3.32}$$

55

Скорость реакции в волне горения выражается:

$$\omega = \rho^m [\varepsilon]^m Z \exp(-E/RT), \qquad (3.33)$$

где ε – мольная доля реагирующего вещества, [ε] является средней величиной мольной доли в волне горения, p – давление, m – порядок химической реакции, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, Z – константа. Подставив уравнения (3.33) и (1.5) в уравнение (3.31), скорость ламинарного пламени можно выразить:

$$u \sim p^{m/2-1} \exp(-E/2RT)$$
, (3.34)

где T, как полагают, является средним значением T_b и T_g . Хотя анализ является упрощенным, однако характеристики скорости ламинарного пламени можно получить. В общем, газофазная реакция является бимолекулярной и тогда порядок химической реакции составляет также примерно 2. Скорость ламинарного пламени, по-видимому, не зависит от давления. Когда смесь компонентов горючего и окислителя предварительно перемешанного газа находится в стехиометрическом отношении, температура пламени T_g достигает максимального значения, и в этом случае скорость ламинарного пламени становится максимальной. Если начальная температура T_0 предварительно перемешанного газа увеличивается, то скорость ламинарного пламени также увеличивается. Скорость ламинарного пламени, описываемая уравнением (3.31), подтверждена экспериментами. Например, толщина реакционной зоны пропано-воздушной смеси, получаемая из уравнения (3.32), составляет при u = 350 мм/с $\delta = 1,6$ мм.

3.4 Реакция воспламенения

3.4.1 Процесс воспламенения

Когда тепло передается газообразной смеси компонентов окислителя и горючего, то есть предварительно перемешанной смеси, происходит экзотермическая реакция, и температура повышается. Реакция продолжается и распространяется в нереагирующую часть смеси даже после удаления источника тепла. Количество тепла, передаваемое смеси, определяется как энергия воспламенения. Однако, когда реакция завершается после того, как источник тепла удаляется, воспламенения смеси не происходит, потому что тепла, генерируемого в зоне горения, недостаточно, чтобы нагреть непрореагировавшую часть смеси от начальной температуры до температуры воспламенения.

Воспламенение зависит от различных физико-химических параметров, таких как тип реагирующих веществ, размер или их масса. Скорость выделения тепла зависит от теплоты образования реагирующих веществ и продуктов реакции, температуры и энергии активации. Процесс воспламенения включает внешний нагрев и экзотермическую реакцию реагирующих веществ. Таким образом, неустановившийся тепловой баланс получается при внешнем нагреве и самонагреве за счет экзотермической реакции.

3.4.2 Тепловая теория воспламенения

Допустим, что реагирующий газ содержится в контейнере и при этом происходит экзотермическая реакция. Скорость тепловыделения реагирующего материала q_R (самонагрев за счет экзотермической реакции) характеризуется следующей зависимостью, полученной с помощью уравнения (3.33):

$$q_{\rm R} = QV\omega = \rho^m [\varepsilon]^m Z \exp(-E/RT)$$

= QVAp^m exp(-E/RT), (3.35)

где V – объем контейнера, Q – теплота реакции, A – константа. Так как имеют место тепловые потери из-за температурной разницы между поверхностью контейнера и окружающей средой, то величина потерь

$$q_L = h_g S(T - T_0), (3.36)$$

где S – площадь поверхности контейнера, h_g – коэффициент теплопередачи от поверхности контейнера в окружающую среду, T_0 – температура окружающей среды и также начальная температура реагирующего газа.

Уравнения (3.35) и (3.36) показаны графически на рис. 3.8 как функции температуры.



Рис. 3.8. Критерий воспламенения из баланса теплопотерь и теплоприхода

Температура T_i показывает температуру воспламенения реагирующего газа. Если скорость тепловыделения реагирующего вещества задана кривой q_{RI} , самонагрев происходит при T_0 без тепловых потерь, и температура повышается до T_1 . Однако, когда температура достигает T_1 , скорость теплопотерь q_L становится равной q_{RI} и затем увеличение температуры при самонагреве прекращается при T_1 . Таким образом, температура никогда не достигнет температуры T_i . С другой стороны, если скорость тепловыделения реагирующего вещества задается кривой q_{R2} , то за счет саморазогрева температура увеличивается до T_i , потому что q_{R2} больше, чем q_L в температурном диапазоне от T_0 до T_i . Так как q_{R2} также больше, чем q_L в температурном диапазоне выше T_i , то саморазогрев продолжается и происходит воспламенение. Критерий воспламенения согласно тепловой теории воспламенения ния может быть записан следующим образом:

$$q_L = q_{R2} \quad \text{и} \quad \frac{dq_L}{dT} = \frac{dq_{R2}}{dT} \quad \text{при } T = T_i \tag{3.37}$$

Подставляя уравнения (3.35) и (3.36) в уравнение (3.37), получаем упрощенную зависимость

$$T - T_0 = R T_0^2 / E (3.38)$$

Из уравнений (3.35) и (3.38) видно, что температура воспламенения уменьшается по мере увеличения плотности реагирующих веществ, то есть по мере увеличения давления.

3.4.3 Предел воспламеняемости

Скорость тепловыделения смеси зависит от соотношения компонентов окислителя и горючего в смеси. По мере того как смесь обогащается горючим или окислителем, скорость тепловыделения уменьшается как и скорость реакции. При определенных соотношениях компонентов в смеси горения может не происходить, даже если избыточная энергия воспламенения передается смеси. Это является пределом горения, так называемым пределом воспламеняемости. Существуют два предела воспламеняемости: нижний и верхний для одного реагирующего вещества, состоящего из различных соотношений компонентов в смеси, – одних и тех же окислителя и горючего. Например, смесь водорода и воздуха горит в смеси в соотношении от 0,04 до 0,74 по объему водорода. Нижний предел – 0,04, верхний – 0,74 по объему. Максимальная скорость реакции и самая высокая температура достигается в смеси при соотношении 0,292, то есть стехиометрического соотношения водорода и кислорода по объему. В случае смеси водорода и кислорода нижний предел составляет 0,04, а верхний – 0,94 по объему. Стехиометрическое соотношение этой смеси составляет 0,667.

3.5 Волна горения энергетических материалов

3.5.1 Тепловая теория скорости горения

3.5.1.1 Тепловая модель структуры волны горения

Схематично структура волны горения типичного энергетического материала показана на рис. 3.9, а процесс теплопередачи – на рис. 3.10 как функция дистанции горения и температуры. В зоне I (зона твердой фазы или зона конденсированной фазы) химических реакций не происходит и температура увеличивается от начальной температуры (T_0) до температуры разложения (T_u). В зоне II (реакционная зона конденсированной фазы) температура увеличивается от (T_u) до температуры горящей поверхности (T_s) , где фазовое изменение твердого состояния в жидкое и/или газообразное имеет место, образуются реагирующие газообразные компоненты и происходят эндотермические или экзотермические реакции. В зоне III (зона газофазной реакции) температура увеличивается быстро от (T_s) до температуры пламени (T_g) , где происходит экзотермическая газофазная реакция.



Рис. 3.9. Структура волны горения энергетического материала



Рис. 3.10. Тепловая структура и процесс обратного теплового потока волны горения

Основные допущения в последующем описании модели скорости горения следующие:

- 1. Одномерное горение
- 2. Стационарное горение при фиксированном давлении

3. Энергия радиации из газовой фазы поглощается поверхностью горения.

Обращаясь к рис. 3.9 и 3.10, уравнение энергии и сохранения массы можно записать следующим образом:

– уравнение энергии для конденсированной фазы

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda_p \frac{dT}{dx}\right) - \rho_p r c_p \frac{dT}{dx} + \omega_p Q_p = 0$$
(3.39)

– уравнение конденсированной фазы для компонентов *j*

$$\frac{d}{dx}\left(\rho_p D_{p,j} \frac{d\varepsilon_j}{dx}\right) - \rho_p r \frac{d\varepsilon_j}{dx} - \omega_{p,j} = 0$$
(3.40)

- уравнение энергии для газовой фазы

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda_g \frac{dT}{dx}\right) - \rho_g u_g c_g \frac{dT}{dx} + \omega_g Q_g = 0$$
(3.41)

- уравнение газовой фазы для компонентов *i*

$$\frac{d}{dx}\left(\rho_g D_{g,i} \frac{d\varepsilon_i}{dx}\right) - \rho_g u_g \frac{d\varepsilon_i}{dx} - \omega_{g,i} = 0, \qquad (3.42)$$

где r – скорость горения, Q – теплота реакции, D – коэффициент диффузии, p и g – подстрочные индексы конденсированной и газовой фаз, соответственно, j – компоненты в конденсированной фазе, i – компоненты в газовой фазе.

Теплоперенос в газовую и конденсированную фазу схематически показан на рис. 3.11. Тепловой поток, перенесенный из высокотемпературной зоны, то есть зоны пламени, в конденсированную фазу через поверхность горения определяется как сумма теплопроводности $d/dx(\lambda dT/dx)$, конвективной теплоты $-\rho rcdT/dx$ и теплоты от химической реакции ωQ .

Температура в волне горения повышается от начальной температуры T_0 поверхности горения T_s , а затем до температуры пламени T_g . Теплопроводность $d/dx(\lambda dT/dx)$ в газовой фазе уменьшается с увеличением расстояния от поверхности и достигает минимума на некотором расстоянии от поверхности горения, прежде чем снова увеличится в некоторой точке вниз по потоку. Теплоперенос в газовую фазу также уменьшается с увеличением расстояния от поверхности горения. Обе теплоты: и конвективная $-\rho rcdT/dx$ в газовой фазе, и конвективная теплота в конденсированной фазе увеличиваются с увеличением расстояния от поверхности горения. С другой стороны, сначала скорость тепловыделения за счет химической реакции ωQ увеличивается по направлению к поверхности горения, достигая максимального значения на определенном расстоянии, затем падает до нуля в дальней точке. Теплоперенос в газовую фазу прекращается на значительном расстоянии от поверхности горения, где температура достигает максимума и образуются конечные продукты сгорания.



Рис. 3.11. Схематическое представление процессов оттока теплоты в волну горения

3.5.1.2 Тепловая структура в конденсированной фазе

Для описания процесса энергопереноса в конденсированную фазу сделано несколько дополнительных допущений в вышеприведенных уравнениях [9, 10]:

- (1) эндотермических или экзотермических реакций не происходит в конденсированной фазе (ниже поверхности горения);
- (2) светящаяся зона пламени не делает вклада в обратную теплопроводность от газовой фазы к поверхности горения;
- (3) не происходит диффузии компонентов в конденсированной или газовой фазе.

Уравнения (3.39) и (3.40) можно упростить следующим образом:

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda_p \frac{dT}{dx}\right) - \rho_p r c_p \frac{dT}{dx} = 0, \qquad (3.43)$$

$$-\rho_p r \frac{d\varepsilon_j}{dx} - \omega_{p,j} = 0 \tag{3.44}$$

Интегрирование уравнения (3.43) при граничных условиях:

 $T = T_0$ при $\mathbf{x} = -\infty;$ $T = T_s$ при $\mathbf{x} = 0$

дает

$$T(x) - T_0 = (T_s - T_0) \exp(rx/\alpha_p), \qquad (3.45)$$

где α_p – температуропроводность конденсированной фазы, определяемая как $\alpha_p = \lambda/\rho_p c_p$, то есть является независимой от температуры. На рис. 3.12 показаны температурные профили в конденсированной фазе при r = 2 мм/с, 10 мм/с и 50 мм/с с допущениями, что $T_0 = 325$ К, $T_s = 600$ К, $\lambda_p = 2,10 \times 10^{-4}$ кДж/с·м·К, $\rho_p = 1600$ кг/м³, $c_p = 1,47$ кДж/кг К и $\alpha_p = \lambda_p/\rho_p c_p = 8,93 \times 10^{-8}$ м²/с. Толщина тепловой волны в конденсированной фазе, определяемая как $\delta_p = \alpha_p/r$, составляет 45, 9 и 1,8 мк при r = 2, 10, 50 мм/с, соответственно. Температурный градиент в конденсированной фазе увеличивается с увеличением скорости горения, то есть δ_p уменьшается с увеличением скорости горения.



Рис. 3.12. Температурный профиль в конденсированной фазе энергетического материала

3.5.1.3 Термическая структура в газовой фазе

Так как энергетические материалы состоят из нескольких химических ингредиентов и каждая молекулярная структура является сложной, многочисленные газообразные компоненты образуются на поверхности горения, и схемы их реакций довольно сложны. Таким образом, определение скорости горения в газовой фазе для каждого из компонентов *j* в процессе горения является довольно трудным делом. Трактовка реакции в газовой фазе, которая определяет температурный градиент выше поверхности горения, $\Phi = (dT/dx)_{s,g}$ и обратный поток теплоты из газовой в конденсированную фазу, $\Lambda_g = \lambda_g \Phi$ является отправной точкой, которая приводит к уравнению скорости горения. Чтобы достичь фундаментального понимания процесса обратного теплопотока в газовой фазе, допустим, что выделение тепла в газовой фазе задается ступенчатой функцией и имеет положительное постоянное значение $Q_g \omega_g$. Модель характеризует обратный тепловой поток из газовой фазы в конденсированную фазу и при интегрировании уравнения (3.41) принимается граничное условие, что тепловой поток в бесконечности равен нулю:

$$\Lambda_g = Q_g \int_0^\infty \exp\left(-\rho_g c_g u_g x / \lambda_g\right) \omega_g dx$$
(3.46a)

По аналогии с конденсированной фазой температуропроводность в газовой фазе задается как $\alpha_g = \lambda_g / \rho_g c_g$, то есть допускается, что она не зависит от температуры. Толщина тепловой волны в газовой фазе δ_g определяется как $\delta_g = \alpha_g / u_g$. Далее уравнение (3.46a) может быть представлено:

$$\Lambda_g = Q_g \int_0^\infty \exp\left(-u_g x / \alpha_g\right) \omega_g dx =$$
(3.46b)

$$=Q_g \int_0^\infty \exp\left(-x/\delta_g\right) \omega_g dx$$
(3.46c)

В общем, скорости реакций сильно зависят от температуры, когда энергия активации высока. Таким образом, предполагается, что два важнейших фактора, влияющих на скорость реакции – температура и концентрация реагирующего вещества имеют тенденцию взаимоисключать друг друга, так как реакция протекает таким образом, что при повышении температуры концентрация реагирующих веществ уменьшается. Кроме того, предполагается, что результирующая постоянная скорость реакции выявлена только в ограниченной зоне, то есть между $x = x_i$ и $x = x_g$.(рис. 3.13) и что скорость реакции в газовой фазе можно выразить через ступенчатую функцию. Таким образом, интегрируя уравнение (3.46с), получаем уравнение

$$\Lambda_g = \left(\delta_g \left[\omega_g\right] Q_g \right) \left\{ \exp\left(-x_i / \delta_g\right) - \exp\left(-x_g / \delta_g\right) \right\}, \qquad (3.46d)$$

где $[\omega_g]$ – константа, имеющая положительное значение для $x_i < x \le x_g$, а равная в другом месте равна нулю; $[\omega_g]$ необходимо рассматривать как среднее значение в случае реальной скорости реакции, возникающей в газовой фазе.



Рис. 3.13. Модель ступенчатой функции для реакции в газовой фазе, которая начинается при *x* = *x*_i и заканчивается при *x* = *x*_g



Рис. 3.14. Модель ступенчатой функции для реакции в газовой фазе, которая начинается при $x_i = 0$ и заканчивается при $x = x_g$

Если предположить, что химическая реакция, представленная как ступенчатая функция, начиная при $x_i = 0$, то есть на поверхности горения, и заканчивается при $x = x_g$ в газовой фазе, как показано на рис. 3.14, то уравнение (3.46d) можно переписать следующим образом:

$$\Lambda_g = \left(\delta_g \left[\omega_g\right] Q_g\right) \left\{1 - \exp\left(-x_g / \delta_g\right)\right\}$$
(3.47)

Если член в экспоненциальном выражении $x_g/\delta_g >> 1$, то упрощенное выражение для теплового потока в обратном направлении от газовой в твердую фазу получается [8]:

$$\Lambda_g = \delta_g[\omega_g] Q_g \tag{3.48}$$

Эта асимптота имеет место всякий раз, когда тепло, передаваемое в обратном направлении к поверхности горения, является небольшим по сравнению с теплом, высвобождаемым в газовой фазе, из чего следует, что значение x_g/δ_g достаточно велико. Хотя уравнение (3.48) неточно, оно, однако, характеризует поведение скорости горения без введения математических сложностей и параметров реакции.

3.5.1.4 Модель скорости горения

Если тепловой поток подается в обратном направлении из зоны II в зону I за счет теплопроводности, то Λ_p можно записать в следующем виде:

$$\Lambda_p = \lambda_p (\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_{s,p} = \rho_p c_p r(T_s - T_0), \qquad (3.49)$$

и тепловой поток, генерируемый в зоне конденсированной фазы на поверхности горения Γ_S , равен

$$\Gamma_s = \rho_p r Q_s \,, \tag{3.50}$$

где индекс *s* означает поверхность горения, а p – зону реакции в конденсированной фазе на поверхности горения. Граничные условия для уравнения энергии в конденсированной фазе и на поверхности горения, соответственно, задаются следующим образом:

$$T = T_0 при x = -\infty$$

$$\Lambda_p = \Lambda_g + \Gamma_s при x = 0 (3.51)$$

Обычно скорость ω_i одноступенчатой реакции

$$\sum_{i=1}^{N} v'_{i} M_{i} \xrightarrow{k_{g}} \sum_{i=1}^{N} v''_{i} M_{i}$$

может быть представлена как

$$\omega_j = \rho_g \frac{d\varepsilon_j}{dt} = \rho_g u_g \frac{d\varepsilon_j}{dx} = (v_i'' - v_i') k_g \prod_{h=1}^N (\rho_g \varepsilon_h)^{v_h'} , \qquad (3.52)$$

где M – обозначение произвольных химических компонентов, N – число параллельных путей реакций в газовой фазе, k_g – константа скорости реакции, v'_i и v''_i – стехиометрические коэффициенты для компонентов *i* как реагирующих веществ и *j* как продуктов реакции, соответственно. Поэтому обратный тепловой поток из газовой фазы к поверхности горения получается из уравнений (3.42), (3.48) и (3.52):

$$\Lambda_{g} = \delta_{g} \sum_{i=1}^{N} Q_{g,i} (v_{i}'' - v') k_{g} \prod_{h=1}^{N} (\rho_{g} \varepsilon_{h})^{v_{h}'}$$
(3.53)

Предположим, что коэффициент температуропроводности на поверхности раздела между конденсированной и газовой фазой, то есть на поверхности горения, представлен как $\alpha_0 = \lambda_g / \rho_p c_g$. Тогда, используя уравнение неразрывности массы между конденсированной и газовой фазой $\rho_p r = \rho_g u_g$, представленное уравнением (3.1), определяют толщину тепловой волны δ_g как $\alpha_0 / r = \delta_g$. Затем, комбинируя уравнения (3.51) с (3.53) и решая относительно *r*, получаем

$$r = \left[\frac{\alpha_0}{\rho_p c_p (T_s - T_0 - Q_s / c_p)} \sum_{i=1}^N Q_{g,i} (v_i'' - v') k_g \prod_{h=1}^N (\rho_g \varepsilon_h)^{v_h'}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(3.54)

Уравнение (3.54) является упрощенным уравнением для скорости горения. Если скорости реакции в газовой фазе известны, то скорость горения задается через плотность газа (давление), температуру поверхности горения, начальную температуру топлива и физические свойства энергетического материала.

Температура поверхности горения связана со скоростью горения с помощью уравнения Аррениуса, которое предполагает реакцию разложения первого порядка для каждого вида реакционных компонентов на поверхности горения:

$$r = \sum_{j=1}^{K} \varepsilon_j Z_{s,j} \exp\left(-E_{s,j} / RT_s\right), \qquad (3.55)$$

где K – число предполагаемых параллельных, независимых путей реакций газификации в конденсированной фазе. Уравнения (3.54) и (3.55) при сочетании могут дать скорость горения и температуру поверхности горения для заданного ряда условий.

Обычно реакции газовой фазы в моделях пламени предварительно перемешанных газов и газофазные реакции горения энергетических материалов, как предполагают, являются бимолекулярными и, следовательно, второго порядка. Далее мы можем выразить уравнение (3.54) как

$$r = \left[\left\{ \alpha_0 Q_g \left(\varepsilon_g \rho_g \right)^2 k_g \right\} / \left\{ \rho_p c_p \left(T_s - T_0 - Q_s / c_p \right) \right\} \right]^{1/2}$$
(3.56)

Константа скорости реакции k_g является функцией температуры и может быть записана в следующем виде:

$$k_{\rm g} = Z_{\rm g} \exp(-E_{\rm g}/RT_{\rm g}) \tag{3.57}$$

Закон идеальных газов также может быть использован и связан с предполагаемыми постоянными в пространстве p и T_g :

$$\rho_{\rm g} = p/R_g T_g \tag{3.58}$$

Уравнения (3.57) и (3.58) при подстановке в уравнение (3.56) дают возможность получить уравнение для скорости горения для энергетических материалов топлива при допущениях, приведенных выше:

$$r = p \left[\frac{a_0}{\rho_p c_p} \frac{1}{(R_g T_g)^2} \frac{Q_g \varepsilon_g^2 Z_g \exp(-E_g / RT_g)}{(T_s - T_0 - Q_s / c_p)} \right]^{\frac{1}{2}},$$
(3.59)

где *T_g* задается как

$$T_{\rm g} = T_0 + Q_{\rm s}/c_{\rm p} + Q_{\rm g}/c_{\rm g}$$
(3.60)

Скорость разложения на поверхности горения, то есть скорость горения, может быть выведена из уравнения (3.55):

 $r = Z_{\rm s} \exp\left(-E_{\rm s}/RT_{\rm s}\right) \tag{3.61}$

Нелинейный характер алгебраических уравнений (3.59) и (3. 61) подразумевает необходимость их решения методом итераций.

3.5.2 Расстояние отбрасывания пламени

Если реагирующий газ, образующийся на поверхности горения энергетического материала, реагирует медленно в газовой фазе и генерирует светящееся пламя, то расстояние L_g между поверхностью горения и фронтом светящегося пламени называется расстоянием отбрасывания пламени. В газовой фазе, показанной на рис. 3.9, температурный градиент, по-видимому, является небольшим, и температура увеличивается относительно медленно. В этом случае тепловой поток, передаваемый теплопроводностью, первый член уравнения (3.41) является незначительным. Аналогично, скорость массовой диффузии, первый член уравнения (3.42), как предполагается, является небольшим по сравнению со скоростью массовой конвекции, вторым членом уравнения (3.42).

Таким образом, получаем:

$$-\rho_g u_g c_g \frac{dT}{dx} + \omega_g Q_g = 0, \qquad (3.62)$$

$$-\rho_g u_g \frac{d\varepsilon_i}{dx} - \omega_i = 0 \tag{3.63}$$

Скорость реакции для реакции m-порядка может быть задана (игнорируя температурную зависимость ρ_g):

$$\omega_g = \varepsilon_g^{\ m} \rho_g^{\ m} Z_g \exp\left(-E_g / RT_g\right)$$
(3.64)

Комбинируя уравнения (3.62) и (3.64), получаем

$$\frac{dT}{dx} = \left(1/c_g u_g\right) Q_g \varepsilon_g^{\ m} \rho_g^{\ m-1} Z_g \exp\left(-E_g / RT_g\right)$$
(3.65)

Зависимость неразрывности (сплошности) потока массы между газовой фазой и твердым телом можно представить в следующем виде:

$$u_{\rm g} = r\rho_{\rm p}/\rho_g \tag{3.66}$$

Комбинируя уравнения (3.65) и (3.66) и используя закон идеального газа, получаем

$$dT/dx = (1/c_g \rho_p r) Q_g \varepsilon^m (R_g T_g)^{-m} p^m Z_g \exp(-E_g/RT_g)$$
(3.67)

Скорость горения энергетического материала выражается как

$$r = ap^n , (3.68)$$

где n – показатель степени в законе скорости горения, a – постоянная, зависящая от химического состава и начальной температуры топлива. Подставляя уравнение (3.68) в уравнение (3.67), получают

$$dT/dx = (1/c_g \rho_p a)Q_g \varepsilon^m (R_g T_g)^{-m} Z_g \exp(-E/RT_g)p^{m-n}$$
(3.69)

Температурный градиент dT/dx в газовой фазе приблизительно равен $\Delta T_g/L_g$, где ΔT_g является изменением температуры в зоне газовой фазы. Таким образом, расстояние отбрасывания пламени L_g составляет:

$$L_g = p^{n-m} \frac{\Delta T_g c_g \rho_p a (RT_g)^m}{Q_g \varepsilon_g^m Z_g \exp(-E_g / RT_g)},$$
(3.70)

$$\sim p^{n-m} = p^d \tag{3.70a}$$

3.5.3 Характеристики скорости горения энергетических материалов

3.5.3.1 Показатель степени в законе скорости горения

Обычно скорость горения энергетических материалов увеличивается линейно по мере увеличения давления при использовании логарифмических координат для уравнения (3.68) при постоянной начальной температуре T_0 , где r – скорость горения, p – давление. Таким образом, чувствительность к давлению скорости горения при постоянной начальной температуре n определяется как

$$n = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln p}\right)_{T_0} \tag{3.71}$$

3.5.3.2 Температурная чувствительность скорости горения

Скорость горения любого энергетического материала зависит также от начальной температуры материала, T_0 , даже когда давление при горении поддерживается постоянным. Температурная чувствительность скорости горения σ_p определяется изменениями скорости горения при изменении T_0

$$\sigma_p = \frac{1}{r} \frac{r_1 - r_0}{T_1 - T_0},\tag{3.72a}$$

где r_0 и r_1 – скорости горения при T_0 и T_1 , соответственно, r – средняя скорость между T_0 и T_1 . Таким образом, величина σ_p , по-видимому, равна K^{-1} . Дифференциальная форма уравнения (3.72а) записывается в виде

$$\sigma_p = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial T_0} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right)_p \tag{3.72b}$$

Используя уравнение (3.68), получаем

$$\sigma_p = \left[\frac{\partial \ln(ap^n)}{\partial T_0}\right]_p = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T_0}\right)_p$$
(3.72c)

Температурная чувствительность скорости горения, определяемая уравнением (3.72а), является параметром значительной уместности энергетических материалов.

3.5.4 Анализ температурной чувствительности скорости горения

Чтобы понять фундаментальную концепцию причины температурной чувствительности, анализ, проведенный в этом разделе, предполагает, что волна горения гомогенна и состоит из стационарных одномерных последовательных реакционных зон. Реакция в газовой фазе происходит с одноступенчатым температурным подъемом от температуры горящей поверхности до максимальной температуры пламени. Теплопередача в структуре волны горения энергетических материалов показана на рис. 3.10. Обратный тепловой поток из зоны III в зону II за счет теплопроводности $\Lambda_g = \lambda_g (dT/dx)_{s,g}$ задан уравнением (3.46), а обратный тепловой поток из зоны II в зону I за счет теплопроводности, $\Lambda_p = \lambda_p (dT/dx)_{s,p}$ задается уравнением (3.49). Используя интегрированное уравнение энергии [уравнение (3.51)] на поверхности горения, скорость горения можно представить так:

$$r = \alpha_s \Phi / \varphi \tag{3.73}$$

$$\Phi = (dT/dx)_{s,g} \tag{3.74}$$

$$\varphi = T_{\rm s} - T_0 - Q_{\rm s}/c_{\rm p} \tag{3.75}$$

$$\alpha_{\rm s} = \lambda_{\rm g} / \rho_{\rm p} c_{\rm p} \,, \tag{3.76}$$

где α_s – коэффициент температуропроводности на поверхности горения.

Уравнение (3.73) показывает, что скорость горения энергетических материалов определяется двумя параметрами: газофазный параметр Φ , который определяется физическими и химическими свойствами газовой фазы, а параметр конденсированной фазы φ , который определяется физическими и химическими свойствами конденсированной фазы. Когда начальная температура увеличивается от T_0 до $T_0 + \Delta T_0$, то температурный профиль соответствует представленному на рис. 3.15. Температура горящей поверхности T_s также увеличивается до значения $T_s + \Delta T_s$, и конечная температура горения увеличивается с T_g до $T_g + \Delta T_g$.



Рис. 3.15. Температурные профили в волне горения при различных начальных температурах энергетического материала

Когда логарифмическая форма уравнения скорости горения, заданная уравнением (3.73), дифференцируется относительно начальной температуры энергетического материала при постоянном давлении, то получается следующее выражение:

$$\left(\partial \ln r / \partial T_0\right)_p = \left\{ \partial \ln \lambda_g \left(dT / dx \right)_{s,g} / dT_0 \right\}_p - \left\{ \partial \ln \rho_p c_p \left(T_s - T_0 - Q_s / c_p \right) / \partial T_0 \right\}_p \quad (3.77)$$

Следовательно, физическое свойство α_s – температуропроводность на горящей поверхности не зависит от T_0 и уравнение (3.77) записывается:

$$\sigma_p = \left(\partial \ln \Phi / \partial T_0\right)_p - \left(\partial \ln \varphi / \partial T_0\right)_p = \Phi + \Psi, \qquad (3.78)$$

где
$$\Phi = \left(\partial \ln \Phi / \partial T_0\right)_p$$
 (3.79)

и
$$\Psi = -(\partial \ln \varphi / \partial T_0)_p$$
 (3.80)

Из уравнения (3.78) видно, что температурная чувствительность состоит из двух параметров [11] Φ и Ψ : Φ – так называемая "температурная чувствительность газовой фазы", которая определяется параметрами газовой фазы, и Ψ – так называемая "температурная чувствительность конденсированной фазы", которая определяется параметрами конденсированной фазы.

Если предположим, что реакция в газовой фазе записывается уравнением (3.48), то обратный тепловой поток от газовой фазы к горящей поверхности определяют как

$$\lambda_{\rm g} \,\Phi = \alpha_0[\omega_{\rm g}] Q_{\rm g}/r \tag{3.81}$$

Дифференцируя логарифмическую форму уравнения (3.81) относительно *T*₀ при постоянном давлении, получаем:

$$\Phi = \left(\partial \ln \left[\omega_g\right] Q_g / dT_0\right)_p - \left(\partial \ln r / \partial T_0\right)_p$$

= $\left(\partial \ln \left[\omega_g\right] / \partial T_0\right)_p + \left(\partial \ln Q_g / \partial T_0\right)_p - \sigma_p$
= $\Omega + \Theta - \sigma_p$, (3.82)

$$\Omega = \left(\partial \ln \left[\omega_g\right] / \partial T_0\right)_p,\tag{3.83}$$

$$\Theta = \left(\partial \ln Q_g \,/\, \partial T_0\right)_p \tag{3.84}$$

Таким образом, получаем выражение для температурной чувствительности

$$\sigma_p = \Omega/2 + \Theta/2 + \Psi/2 \tag{3.85}$$

Если допустим, что скорость реакции в газовой фазе задается одноступенчатой m – порядка реакции Аррениусового типа [уравнение (3.64)], и подставим его в уравнение (3.83), получим

$$\Omega = \frac{E_g}{RT_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial T_0}\right)_p \tag{3.86}$$

Тепло, генерируемое в газовой фазе, может быть записано уравнением

$$Q_{\rm g} = c_{\rm g} (T_{\rm g} - T_{\rm s}) \tag{3.87}$$

Подставляя уравнение (3.87) в уравнение (3.84), получаем

$$\Theta = \left(\frac{\partial T_g}{\partial T_0} - \frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_p \frac{1}{T_g - T_s}$$
(3.88)

Подставляя уравнения (3.86), (3.88) и (3.80) в уравнение (3.85), получаем

$$\sigma_{p} = \frac{E_{g}}{2RT_{g}^{2}} \left(\frac{\partial T_{g}}{\partial T_{0}}\right)_{p} + \left(\frac{\partial T_{g}}{\partial T_{0}} - \frac{\partial T_{s}}{\partial T_{0}}\right)_{p} \frac{1}{2(T_{g} - T_{s})} - \left(\frac{\partial T_{s}}{\partial T_{0}} - 1 - \frac{1}{c_{p}}\frac{\partial Q_{s}}{\partial T_{0}}\right)_{p} \frac{1}{2(T_{s} - T_{0} - Q_{s}/c_{p})}$$
(3.89)

Уравнение (3.89) является выражением температурной чувствительности энергетических материалов, основанным на анализе одномерной, одноступенчатой реакции в волне горения.

Ссылки

- 1. Lewis, B. and von Elbe, G., Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, NewYork (1951).
- 2. Gaydon, A.G. and Wolfhard, H.G., Flames Their Structure, Radiation and Temperature, Chapman and Hall, London (1960).
- **3.** Strehlow, R.A., Fundamentals of Combuslion, International Textbook Company, Scranton, Pennsylvania (1968), Chapter 5.
- 4. Glassman, I., Combuslion, Academic Press, New York (1977), Chapter 5.
- 5. Williams, F.A., Combustion Theory 2nd edition, Benjamin/Cummings, New York (1985), Chapters 6 and 7, pp. 182-246.
- 6. Zucrow, M.J. and Hoffman, J.D., Gas Dynamics, John Wiley & Sons, New York (1976), Chapter 9.
- 7. JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co., Midland, Michigan (1960-1970).
- 8. Gordon, S. and McBridge, B.J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, 1971.
- **9.** Kubota, N., Ohlemiller, Caveny, L.H., and Summerfield, M., The Mechanism of Super-Rate Burning of Catalyzed Double Base Propellants, AMS Report No. 1087, Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, Princeton, NJ (1973).
- **10.** Kubota, N., Survey of Rocket Propellants and Their Combustion Characteristics, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, edited by Kuo, K.K., Summerfield, M., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 1, AIAA, Washington DC (1984).
- 11. Kubota, N., Temperature Sensitivity of Solid Propellants and Affecting Factors: Experimental Results, Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants, edited by De Luca, L., Price, E.W., and Summerfield, M., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 143, Chapter 4, AIAA, Washington DC (1990).
Глава 4 Энергетика твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ

4.1 Кристаллические материалы

4.1.1 Физико-химические свойства кристаллических материалов

Энергетические материалы состоят из компонентов горючего и окислителя, которые включены в их химическую структуру. Компоненты горючего представляют собой, главным образом, углеводородные структуры, состоящие из атомов водорода и углерода. Как показано на рис. 2.1, NO₂ является типичным окисляющим компонентом, который присоединяется к углероду, азоту или кислороду в углеводородных структурах, образуя связи –С–NO2, –N–NO2 или –О–NO2. Разрыв связи N-N или O-O приводит к выделению тепла с образованием CO₂ или N₂ в качестве продукта реакции. Кристаллические материалы, используемые в качестве компонентов окислителя твердых топлив и ВВ, распадаются при термическом воздействии, образуя газообразные фрагменты окислителя. С другой стороны, углеводородные полимеры, используемые в качестве компонентов горючего, такие как полиуретаны или полибутадиены, разлагаются эндотермически, выделяя водород, твердый углерод и другие углеводородные фрагменты. Смеси этих углеводородных полимеров с кристаллическими материалами представляют собой энергетические материалы, которые газифицируются при нагреве, выделяя фрагменты горючего и окислителя одновременно. Эти фрагменты реагируют экзотермически и производят высокотемпературные продукты сгорания. Процесс горения энергетических материалов зависит от различных физических и химических характеристик, таких как индивидуальные свойства компонентов горючего и окислителя, отношения, в котором они смешаны, размера частиц окислителей, присутствия добавок, таких как катализаторы и модификаторы, а также давления при горении и начальной температуры.

Обширные исследования по образованию энергетических материалов были выполнены, чтобы создать рецептуры высокоэнергетических топлив и BB [1-15]. Высокоплотные энергетические материалы были созданы путем образования трехмерных структур со связями азот-азот. Атомы азота, соединенные одной связью, производят значительное количество тепла при их разрыве и образуются молекулы, содержащие тройные связи между атомами азота. Компьютерное молекулярное проектирование предсказывает возможность образования энергетических кристаллов азота, состоящих из связей N–N, таких как N₄, N₆, N₇, N₂₀ и N₆₀, образующих молекулярные структуры, как показано на рис. 4.1. Эти молекулы похожи на углеродные молекулярные структуры, такие как алмаз, углеродные нанотрубки и фуллерены (C₆₀) [16]. Размер фуллерена C₆₀ составляет около 4×10^{-10} м и его молекулярная структура показана на рис. 4.2. Эти вещества могут использоваться в качестве высокоплотных компонентов горючего.



Рис. 4.1. Молекулярные структуры энергетических азотистых кристаллов



Рис. 4.2. Молекулярная структура фуллерена С₆₀

Гексанитрогексаазаизовюрцитан (HNIW) является типичным материалом с высокой плотностью энергии, который включает шесть связей -N-NO₂ и двенадцать связей – C–N– в одной молекулярной структуре. Так как число атомов кислорода в молекулярной структуре HNIW недостаточно чтобы выполнить роль окислителя, тепло, высвобождаемое при разложении, является предельно высоким, что обусловлено процессом разрыва связи и образования молекул двуокиси азота. Этот химический процесс эквивалентен процессам разложения и высвобождения тепла октогена и гексогена. Подобные образования химических связей, позволяющих получать более сложные материалы с высокой плотностью энергии, могут быть рассмотрены как средство компьютерного молекулярного проектирования. Хотя большинство из них являются термически нестабильными и чувствительными к механическому удару, однако материалы с высокой плотностью энергии, показанные на рис. 4.3, являются полезными для твердых топлив и взрывчатых веществ [17]. Основываясь на фундаментальном понимании энергетических материалов [18-20], были синтезированы и переработаны многие другие полимерные и кристаллические энергетические материалы [21-27].





4.1.2 Перхлораты

Перхлораты характеризуются фрагментом ClO_4 в качестве аниона в их молекулярной структуре и являются кристаллическими материалами, используемыми в составах топлив и взрывчатых веществ [18-21]. Атомы кислорода в фрагменте ClO_4 действуют в качестве окислителя. Типичными перхлоратами являются перхлорат аммония (ПХА, NH₄ClO₄), перхлорат нитрония (ПХН; NO₂ClO₄) и перхлорат калия (ПХК, KClO₄). Так как ПХА не содержит атомов металла и молекулярная масса продуктов сгорания является низкой, то он является основным кристаллическим окислителем, используемым в составах смесевых твердых топлив.

4.1.2.1 Перхлорат аммония

Перхлорат аммония (ПХА, NH₄ClO₄) является белым кристаллическим материалом, кристаллическая структура которого изменяется от орторомбической до кубической при 513 К, которая влияет на процесс разложения. ПХА негигроскопичен в атмосфере и массовая доля кислорода в нем составляет 0,545. Он используется в качестве окислителя в различных типах твердых топлив и пиролантов (пиротехнических составах). Его быстрая сублимация имеет место в диапазоне температур от 670 до 710 К при низких давлениях. При медленном нагреве ПХА начинает разлагаться при температуре 470 К по следующей реакции:

 $4NH_4ClO_4 \rightarrow 2Cl_2 + 3O_2 + 8H_2O + 2N_2O$

При температуре около 620 К ПХА разлагается в соответствии со следующей реакцией:

 $2NH_4ClO_4 \rightarrow Cl_2 + O_2 + 4H_2O + 2NO$

Когда скорость нагрева высокая, то весь процесс реакции описывается следующим образом:

 $NH_4ClO_4 \rightarrow NH_3 + HClO_4$

$$HClO_4 \rightarrow HCl + 2O_2$$

эта реакция является экзотермической и производит избыточный кислород в качестве окислителя.

Молекулы кислорода, образующиеся при разложении, действуют в качестве окислителя, когда частицы ПХА смешиваются с полимерным горючим, например,

 $NH_4ClO_4 + C_mH_n$ (углеводородный полимер) $\rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 + HCl$

В результате этой реакции выделяется значительное количество тепла и газообразных молекул, которые обеспечивают высокий единичный импульс I_{sp} , определяемый по уравнению (1.76).

Хотя ПХА относительно стабилен при механических ударах, однако весьма сильный удар будет вызывать детонацию со скоростью 3400 м/с. Смесь ПХА и нитрата аммония (НА) с небольшими количествами кремния и железа используется в составах промышленных взрывчатых веществ.

4.1.2.2 Перхлорат нитрония

Содержание кислорода в перхлорате нитрония выше, чем в большинстве других кристаллических материалов. Поэтому его химический потенциал как окислителя выше, когда он смешивается с горючим компонентом. Так как его теоретическая плотность составляет 2220 кг/м³, а теплота образования имеет положительное значение +33,6 кДж/моль, перхлорат нитрония является идеальным материалом для применения в качестве окислителя. Однако перхлорат нитрония является предельно гигроскопичным материалом и в результате гидролиза образуется азотная кислота и хлорная кислота в соответствии со следующей реакцией:

 $NO_2CIO_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HCIO_4$

Однако NO₂ образуется при термическом разложении перхлората нитрония при температуре около 360 К, которая является слишком низкой, чтобы применять его в качестве окислителя на практике.

4.1.2.3 Перхлорат калия

Перхлорат калия (ПХК, КСЮ₄) является хорошо известным окислителем, иногда используемым в составах черного пороха. Так как перхлорат калия производит окислы калия и конденсированные продукты, высокая молекулярная масса M_g продуктов сгорания не благоприятствует его применению в качестве окислителей в ракетных топливах. Смесь, состоящая из 75% ПХК и 25% асфальтового пека, была использована в качестве ракетного топлива под названием Галсит (Galcit), которая явилась первоначальным прототипом смесевого твердого топлива в 1940-е годы. Хлорат калия является также кристаллическим окислителем, и хотя он имеет низкое содержание кислорода по сравнению с перхлоратом калия, однако является более чувствительным к удару и легче воспламеняется и также легче детонирует.

4.1.3 Нитраты

Типичные кристаллические нитраты, используемые в составах ракетных топлив и взрывчатых веществ – это нитрат аммония (HA, NH₄NO₃), нитрат калия (HK, KNO₃), нитрат натрия (HH, NaNO₃), пентаэритриттетранитрат ($C_5H_8(ONO_2)_4$) и триаминогуанидиннитрат (ТАГН, CH₉N₇O₃).

4.1.3.1 Нитрат аммония

Нитрат аммония (HA, NH₄NO₃) является белым кристаллическим материалом, кристаллическая структура которого изменяется с температурой [18-21]. Хотя массовая доля кислорода в нитрате аммония составляет 0,5996, он является сильно гигроскопичным и абсорбирует влагу из атмосферы, образуя жидкий кислый нитрат аммония. Это ограничивает его применение в составах твердых топлив и пиролантах. Однако нитрат аммония широко используется в качестве окислителя в составах взрывчатых веществ, таких как "Слари" и АНФО (нитрат аммония с горючим маслом).

Фаза	Рас- плав		Ι		II		III		IV	V
Температурный		442		398		357		305	256	5
переход, К										
Плотность, кг/м ³			1550		1600		1570		1700	1750
Теплота перехода				50,0		22,3		21,0	6,7	7
из одной кристал-										
лической формы в										
другую, кДж/кг										
Объемное измене-				+13		-8		+22	-16	5
ние $\times 10^{-6}$ м ³ /кг										

Таблица 4.1. Физико-химические свойства нитрата аммония

Термическое разложение NH₄NO₃ зависит от процесса нагрева. При низких температурах, то есть около 430 К, реакция разложения выражается уравнением

 $NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3$

и эта реакция является обратимой. Реакция газификации является эндотермической с эффектом 181 кДж/моль. При высоких температурах, то есть около 550 К, реакция разложения выражается как

 $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

и экзотермический эффект составляет 36,6 кДж/кг. Эта реакция сопровождается последующим разложением N₂O, и общую реакцию можно записать в следующем виде:

 $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 1/2O_2$,

экзотермический эффект этой реакции составляет 119 кДж/моль.

Недостатками применения нитрата аммония в ракетных топливах и пиротехнических составах являются высокая гигроскопичность и наличие структурных переходов в кристаллах. Кристаллические переходы от фазы I до фазы V с уменьшением температуры происходят следующим образом:

V		IV		III		II		Ι
	256 К		305 К		357 К		398 К	
тетрагона- льная фор- ма		ортором- бическая форма	неуп ченн ромб форм	орядо- ая орто- бическая ла	-	тетраго- нальная форма]	куби- ческая форма

Сопровождающие эти переходы объемные изменения и изменения плотности показаны в таблице 4.1. Объемные изменения, связанные с этими переходами, влияют на внутренние механические напряжения твердотопливных зарядов. Переход от орторомбической к неупорядоченной орторомбической форме при 305 К сопровождается значительным уменьшением плотности, которая может иногда приводить к разрушению зарядов из твердого топлива и пиротехнических составов в условиях циклических температурных нагружений. В процессе переработки твердых топлив и пиротехнических составов контроль и регулирование влажности является обязательным из-за высокой гигроскопичности нитрата аммония. Чтобы подавить фазовые переходы кристаллов нитрата аммония и получить фазостабилизированный продукт (PSAN-phase-stabilized ammonium nitrate), в кристаллическую решетку нитрата аммония специально включают соли металлов. Соли меди и никеля являются типичными солями металлов, которые подавляют фазовые переходы. С другой стороны, высокая гигроскопичность и наличие фазовых переходов в кристаллах нитрата аммония налагают ограничения на его применение в динамитах, эмульсионных ВВ или в составах ВВ типа "Слари".

4.1.3.2 Нитраты калия и натрия

Хотя окислительные потенциалы нитрата калия (НК, KNO₃) и нитрата натрия (НН, NaNO₃) достаточно высокие, оба нитрата производят продукты сгорания высокой молекулярной массы M_g . Таким образом, удельный импульс реализуется достаточно низкий, если нитраты калия и натрия используются в составе ракетных топлив. Однако они могут использоваться в качестве поглотителей хлористого водорода в составах экологически чистых ракетных твердых топлив. Нитраты калия и натрия могут применяться в качестве основных компонентов составов ВВ и пиротехнических смесей. Нитрат калия хорошо известен как основной компонент дымного пороха.

4.1.3.3 Пентаэритриттетранитрат

В противоположность другим кристаллическим нитратам пентаэритриттетранитрат ($C_5H_8(ONO_2)_4$ является кристаллическим нитроэфиром, подобным нитроглицерину и нитроцеллюлозе. Хотя это соединение является одним из наиболее мощных энергетических материалов, используемых в качестве BB, однако при его разложении избыточных фрагментов окислителя не образуется. Таким образом, пентаэритриттетранитрат не используется в качестве окислителя твердых ракетных топлив.

4.1.3.4 Триаминогуанидиннитрат

Триаминогуанидиннитрат (ТАГН; СН₉N₇O₃) содержит относительно высокую мольную долю водорода и окисляющий фрагмент (HNO₃) связан ионной связью в молекулярной структуре. Молекулярная масса продуктов сгорания ТАГН является довольно низкой, что обусловлено высокой концентрацией водорода в молекуле.

4.1.4 Нитросоединения

Энергетические материалы, содержащие $-C-NO_2$ связи в их молекулярных структурах, называются нитросоединениями. Подобно соединениям с нитратными группами, нитросоединения при нагреве разлагаются и при этом образуются молекулы NO_2 , которые взаимодействуют как компонент окислителя. Молекулы NO_2 реагируют экзотермически с другими оставшимися углеводородными фрагментами и генерируют большое количество высокотемпературных продуктов сгорания. Типичными нитросоединениями, используемыми для взрывчатых веществ, являются динитротолуол ($C_7H_6N_2O_4$), тринитротолуол ($C_7H_5O_6N_3$), гексанитростильбен ($C_{14}H_6N_6O_{12}$), диаминотринитробензол ($C_6H_2N_4O_5$), нитроформиат гидразония ($N_2H_5C(NO_2)_3$), гексанитробензол ($C_{12}H_4N_8O_{12}$), 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (тетрил, $C_7H_5N_5O_8$) и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота, $C_6H_3N_3O_7$). Компьютерное молекулярное проектирование позволяет предсказать несколько возможных, с высокой плотностью энергии нитросоединений, таких как октанитрокубан и тетранитротетраазакубан.

В общем, плотность энергии нитросоединений высока и чувствительность к детонационной способности высока. Поэтому нитросоединения используются в качестве основных компонентов взрывчатых веществ, но не твердых ракетных топлив. Однако поскольку плотность энергии HNF выше, чем AN или AND, эта соль используется в качестве окислителя в ТРТ. В отличие от топлив на основе ПХА, топлива, содержащие HNF, образуют продукты сгорания, не содержащие галогена, и используются как экологически чистые /приемлемые/ топлива. Молекулярная структура HNF – $N_2H_5^+$ – $C(NO_2)_3$ получена в результате кислотноосновной реакции между нитроформом и гидразином. Как AN и AND, HNF является гигроскопичным веществом, требующим регулирования влажности во время обработки.

4.1.5 Нитрамины

Нитрамины характеризуются химическими связями $-N-NO_2$, которые присоединяются к углеводородным структурам. Разрушение связи N-N приводит к выделению NO_2 , которая выполняет функции окислителя. Остающиеся углеводородные фрагменты являются горючим. Типичными нитраминами являются цикло-1,3,5-триметилен-2,4,6-тринитрамин (гексоген, $C_3H_6N_6O_6$), цикло-1,3,5,7-тетраметилен-2,4,6,8-тетранитрамин (октоген, $C_4H_8N_8O_8$), нитрогуанидин ($CH_4N_4O_2$), гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20, (NNO_2)₆ (CH)₆), динитрамид аммония (AДHA, $NH_4N(NO_2)_2$). Некоторые другие нитрамины с высокой плотностью энергии, такие как гексанитрогексаазавюрцитан (HNHAW) и гексанитрогексаазаадамантан (HNHAA), были предсказаны методом компьютерного молекулярного проектирования как ингредиенты твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ.

Физико-химические свойства гексогена и октогена представлены в табл. 2.3, 2.5 и 2.6. Хотя плотность, теплоты образования и взрыва примерно одни и те же для гексогена и октогена, однако температура плавления октогена намного выше, чем гексогена. Гексоген был синтезирован, чтобы достичь более высокой плотности энергии, чем у нитроглицерина, чтобы повысить силу взрывчатого вещества, и не зря был сокращенно назван RDX ("Research and Development eXplosive" – Исследование и разработка взрывчатого вещества). Октоген был синтезирован, чтобы получить взрывчатое вещество с более высокой температурой плавления, и сокращенное название HMX ("High Melting point eXplosive" – Взрывчатое вещество с высокой температурой плавления).

Реакции разложения гексогена и октогена стехиометрически сбалансированы, при этом допускается, что в качестве продукта сгорания образуется CO, а не CO₂:

Гексоген: $C_3H_6O_6N_6 \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2$ Октоген: $C_4H_8O_8N_8 \rightarrow 4CO + 4H_2O + 4N_2$

Хотя температура адиабатического пламени составляет 3300 К для гексогена и 3290 К для октогена при 10 МПа, однако избыточных фрагментов окислителя не образуется. Поэтому октоген и гексоген не являются окислителями твердого ракетного топлива. Полная первоначальная реакция разложения октогена может быть записана в виде:

 $3(CH_2NNO_2)_4 \rightarrow 4NO_2 + 4NO_2 + 6N_2 + 12CH_2O$

 NO_2 и N_2O действуют как окислители и CH_2O выполняет функцию горючего. Так как диоксид азота реагирует довольно быстро с формальдегидом, то реакция в газовой фазе

 $7NO_2 + 5CH_2O \rightarrow 7NO + 3CO + 2CO_2 + 5H_2O_2$

вероятно, является доминирующей реакцией, следующей сразу за реакцией разложения. Продукт реакции NO окисляет остающиеся фрагменты горючего, такие как H₂ и CO. Однако реакция окисления NO, как сообщается, является медленной, чтобы получать конечные продукты реакции. Доминирующей газофазной реакцией, определяющей скорость горения октогена, является реакция окисления через NO₂. Подобный процесс горения рассматривается и для гексогена.

Нитрогуанидин является соединением нитраминного типа, содержащим одну группу $-N-NO_2$ в молекулярной структуре. В отличие от циклических нитраминов, таких как октоген и гексоген, плотность и теплота взрыва нитрогуанидина не так высока. Однако M_g продуктов сгорания является низкой из-за высокой доли H_2 в составе нитрогуанидина. Добавление частиц нитрогуанидина в состав двухосновного топлива приводит к получению смесевого ракетного топлива, называемого трехосновным топливом, используемым в орудиях.

Динитрамид аммония (ADN) является кристаллическим окислителем и имеет структурную формулу $NH_4N(NO_2)_2$, то есть состоит из связанных ионной связью катионов аммония NH_4^+ и анионов динитрамида $N(NO_2)_2$. Хотя AND – кристаллическое вещество с высоким содержанием кислорода (подобно перхлоратам аммония (AP) и калия (KP)), оно не содержит атомов галогена или металла в своей структуре. Поэтому АДНА может быть использована в качестве окислителя для бездымных смесевых твердых ракетных топлив. Температура плавления, сопровождаемая скрытой теплотой плавления, составляет около 364 К,. Начальная температура экзотермического разложения составляет около 432 К, и реакция заканчивается при температуре около 480 К без остатка. Энергия активации для процесса экзотермического распада находится между 117 и 151 кДж/моль.

4.2 Полимерные материалы

4.2.1 Физико-химические свойства полимерных материалов

Полимерные материалы, которые действуют как горючие и окислители, состоят из атомов азота, кислорода и водорода. Углеводородные структуры действуют как компоненты горючего, а фрагменты окислителя, такие как –С–NO₂, –O–NO₂, –O–NO или N–NO₂, связаны с углеводородными структурами с помощью ковалентных химических связей.

Полимерные материалы, состоящие из углеводородных структур и $-N=N^-=N^+$ связей, называются азидными полимерами. Азидные полимеры при термическом распаде выделяют тепло. Разрыв азидных связей приводит к образованию газообразных окислов азота и сопровождается выделением большого количества тепла, благодаря высокой энергии химической связи между двумя атомами азота N₂. Таким образом, азидные полимеры производят тепло без участия реакций окисления. Как показано в таблице 2.5, более высокая энергия H_{exp} выделяются из материалов, имеющих более высокие концентрации азота.

Полимерные материалы используются в качестве связующих для связывания твердых частиц друг с другом, чтобы получить смесевые взрывчатые вещества или смесевые твердые ракетные топлива. Полимерные материалы также используются как часть ингредиентов горючего, если твердые кристаллические наполнители обогащены кислородом.

Различные типы углеводородных полимеров используются в качестве полимерных связующих. Вязкость полимерных связующих должна быть относительно низкой в процессе смешивания с кристаллическими порошкообразными материалами, чтобы получить однородную дисперсную систему. Время отверждения является достаточно продолжительным для получения однородной структуры. Кроме этого, эластичность после отверждения является достаточно высокой, чтобы обеспечить высокие механические характеристики: прочность и деформацию смесевых взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив.

Используются три основных типа полимерных материалов: инертные, активные и азидные полимеры. Экзотермического эффекта не наблюдается при разложении инертных полимеров при нагреве. С другой стороны, экзотермическая реакция имеет место при термическом разложении активных и азидных полимеров. Самоподдерживающееся горение возможно, когда воспламеняются активные и азидные полимеры.

4.2.2 Нитроэфиры

Нитроэфиры характеризуются наличием связей –O–NO₂ в их структурах. Типичные нитроэфиры, используемые в составах твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ, – нитроцеллюлоза, нитроглицерин, триэтиленгликольдинитрат, триметилолэтантринитрат и диэтиленгликольдинитрат. Эти нитроэфиры являются жидкостями при комнатной температуре и используются в качестве энергетических пластификаторов при разработке составов твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. Термический распад нитроэфиров происходит при разрушении связи –O–NO₂ с выделением газообразного NO₂. Эта реакция окисления является сильно экзотермической и приводит к получению высокотемпературных продуктов сгорания.

Нитроцеллюлоза является энергетическим нитрополимером, состоящим из углеводородной структуры со связями $-O-NO_2$ как фрагментов окислителя. В общем, нитроцеллюлоза получается из целлюлозы { $C_6H_7O_2(OH)_3$ } хлопка или дерева, которая нитруется с использованием азотной кислоты (HNO₃) для ввода групп $-O-NO_2$ в структуру:

 $\{C_6H_7O_2(OH)_3\}_n + xHNO_3 \rightarrow (C_6H_7O_2)_n (OH)_{3n-x} (ONO_2)_x + xH_2O$

При нитрации OH – группы, содержащейся в целлюлозе, замещаются на –O–NO₂, и степень нитрации определяет уровень энергии за счет образования высокотемпературных продуктов сгорания. Максимальное содержание азота в нитроцеллюлозе составляет 14,14 %. Плотность энергии нитроцеллюлозы изменяется в зависимости от степени нитрации целлюлозы. Содержание азота в нитроцеллюлозе, используемой в качестве ингредиента в составах топлив и взрывчатых веществ, колеблется от 13,3 до 11 %. Молекула нитроцеллюлозы, содержащая 12,6 % азота, описывается формулой C_{2.20}H_{2.77}O_{3.63}N_{0.90} и теплота образования состав-

ляет $\Delta H_{\rm f} = -2,60 \,\,{\rm MДж/kr}$. Теплота образования уменьшается по мере уменьшения степени нитрации, как показано в таблице 4.2.

Таблица 4.2.	Теплоты образования нитроцеллюлозы						
% N	13,3	13,0	12,5	12,0	11,5	11,0	
$\Lambda H_{\rm f}$ MJw/kg	-239	-248	-261	-273	-2.85	-301	

Нитроцеллюлоза разлагается по автокаталитической реакции, при которой выделяется окись азота NO₂, что обусловлено разрушением слабейшей связи - O - NO₂. Реакция между 363 и 448 К первого порядка и энергия активации составляет 196 кДж/моль. Оставшиеся фрагменты образуют альдегиды, такие как HCHO и CH₃CHO. Реакция между NO₂ и альдегидами приводит к выделению тепла и получению газообразных продуктов сгорания.

Нитроглицерин имеет относительно низкую молекулярную массу 227,1 кг/моль, является жидкостью при комнатной температуре и переходит в твердое состояние при температуре ниже 286 К [1, 2]. Так как нитроглицерин чувствителен к удару и легко детонирует, то при практическом применении добавляются десенсибилизаторы. Нитроглицерин является одним из основных ингредиентов, используемых в составах топлив и взрывчатых веществ. Типичными примерами являются двухосновные топлива, где нитроглицерин смешивается с нитроцеллюлозой, динамиты, являющиеся смесью нитроглицерина с кристаллическими материалами, нитроцеллюлозой и т.д. Автокаталитическое разложение нитроглицерина, происходящее при 418 К, сопровождается разрушением связи -O-NO₂ и выделением NO₂ с энергией активации 109 кДж/моль. Самовоспламенение происходит после достижения критической концентрации NO₂ при температуре 491 К.

Хотя нитроглицерин является жидким нитроэфиром, а не нитрополимером, он становится полимерным материалом при смешивании с нитроцеллюлозой и пластификаторами. Подобно нитроцеллюлозе нитроглицерин имеет углеводородную структуру с группами –О–NO₂ в качестве фрагментов окислителя. Термический распад нитроглицерина, в основном, такой же, что и для нитроцеллюлозы, в результате которого образуются NO₂ как окислитель и альдегиды как горючее.

4.2.3 Инертные полимеры

Для компоновки составов твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ используются различные типы инертных полимеров [21]. Полимеры выполняют функции компонентов горючего и связующих между частицами энергетических веществ, обеспечивая необходимые механические свойства, чтобы предупредить разрушение зарядов и образование трещин при воспламенении и горении. Так как массовая доля инертного полимера, необходимого для компоновки идеального топлива или ВВ, должна быть 0,12 или менее, то требуется полимер с низкой вязкостью для обеспечения смешения с частицами энергетических веществ. Обычно полимеры размягчаются при высоких температурах и становятся хрупкими в низком температурном диапазоне. Высокая механическая прочность при высокой температуре и высокая деформация при низкой температуре необходимы для составов твердых ракетных топлив и ВВ.

Инертные полимеры классифицируются в соответствии с их химическими связанными структурами. На рис. 4.4 показаны типичные звенья основных полимеров и структура их связей [21]. Эти полимеры основаны на углеводородных структурах, которые имеют относительно низкие вязкости в течение процесса смешения с частицами кристаллического окислителя, используемого в составах твердых топлив, и с энергетическими частицами, используемыми в составах BB.

Полиэтилен – ($CH_2 - CH_2$)_n –

- Полиуретан $-(O (CH_2)_n O C NH (CH_2)_n NH C)_m^{O}$
- Полибутадиен ($CH_2 CH = CH CH_2$)_n–
- Полиакрилонитрил (CH₂ CH₁)_n –
- Поливинилхлорид $-(CH_2 CH)_n CH_3$ Полиизобутилен $-(CH_2 - CH)_n - CH_3$ $-(CH_2 - CH_3)_n - CH_3$

Рис. 4.4. Структуры звеньев основных полимеров

Для компоновки современных твердых топлив и ВВ используются два типа сополимеров: (1) полиуретановый сополимер и (2) полибутадиеновый сополимер. Структуры химических связей простого и сложного полиэфира присутствуют в полиуретановых сополимерах. Так как содержание кислорода является относительно высоким в полиуретановом связующем, то этот класс связующих используется для получения высокой эффективности горения с низкой концентрацией кристаллического окислителя. С другой стороны, теплота образования полибутадиенового сополимера является высокой и содержание кислорода низким по сравнению с полиуретановым сополимером. Этот класс связующего используется для получения высокой температуры горения при смешении с частицами кристаллического окислителя.

Полибутадиенакрилонитрил (ПБАН-РВАN) используется в качестве связующего для топлива ускорителя "Спейс Шаттл". Карбоксилсодержащий полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (СТРВ) и гидроксилсодержащий полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) широко используются в составах современных смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). СТРВ и НТРВ образуют регулярно (правильно) распределенные полимерные матрицы за счет реакций поперечного смешивания. Например, полимер НТРВ НО– (СН2–СН=СН–СН₂)_п–ОН может быть отвержден изофорондиизоцианатом (IPDI) с образованием полимерного связующего. Используя это связующее, можно обеспечить высокую степень наполнения частиц окислителя. Чтобы получить хорошие механические свойства твердотопливных зарядов, добавляется небольшое количество связующего агента для скрепления каждой частицы окислителя со связующим.

Гидроксилсодержащий сложный полиэфир (Hydroxy-terminated polyester– HTPS) получается из диэтиленгликоля и адипиновой кислоты, а гидроксилсодержащий простой полиэфир (hydroxy-terminated polyether–HTPE) из пропиленгликоля. Гидроксилсодержащий полиацетилен (Hydroxy-terminated polyacetylene– HTPA) синтезируется из бутандиола и параформальдегида и характеризуется ацетиленовыми тройными связями. Концевые гидроксильные группы этих полимеров отверждаются изофорондиизоцианатом. В таблице 4.3 представлены химические свойства типичных полимеров и форполимеров, используемых в составах твердых топлив и BB [21]. Все эти полимеры являются инертными и за исключением HTPB имеют достаточно высокое содержание кислорода в их молекулярных структурах.

Таблица 4.3.	Химические	свойства	полимеров	И	форполимеров,	используе-
мых в составах т	вердых топли	ви ВВ				

Полимер	Химическая формула	ξ(Ο)	ΔH_f
HTPS	$C_{4,763}H_{7,505}O_{2,131}N_{0,088}$	34,1	-0,550
HTPE	$C_{5,194}H_{9,840}O_{1,608}N_{0,194}$	25,7	-0,302
HTPA	$C_{4,953}H_{8,184}O_{1,843}N_{0,205}$	29,5	-0,139
HTPB	$C_{7,075}H_{10,65}O_{0,223}N_{0,063}$	3,6	-0,058

 $\xi(O)$ – содержание кислорода в масс. %; ΔH_f – теплота образования (298 К), МДж/моль.

Форполимер на основе простого полиэфира:

$$H-(O-CH(CH_3)-CH_2)_n-O-CH_2-CH(CH_3)-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$$
 n=17

Форполимер на основе сложного полиэфира:

 $[O-\{CH_{2}CH_{2}-O-CH_{2}CH_{2}-O-C(=O)-(CH_{2})_{4}-C(=O)-O\}_{3\cdot4}-CH_{2}]_{3}C-CH_{3}$

На рис. 4.5 показаны химические процессы и молекулярные структуры типичных инертных связующих, используемых в смесевых твердых топливах и пластичных ВВ [21]. Полисульфидные каучуки характеризуются атомами серы в их структурах и выделяют воду в процессе полимеризации.

1. Полисульфидный каучук

$$H - (SCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S)_n - H + HO - N = \bigcirc = N - OH$$

полимер
(LP-3)
 $- - (SCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S)_n - H + H_2N - \bigcirc - NH_2 + H_2O$
2. Полиуретан
 $H - R - OH + OCN - \bigcirc -CH_3$
полимер отвердитель
(TДИ)
(1) сложный полиэфир (NPGA)
(1) сложный полиэфир (NPGA)
R: $-(OCH_2 - C - CH_2OC + CH_2OC - CH_2OC$

1 Пописупьфилный каучук



Рис. 4.5. Химические процессы и молекулярные структуры типичных связующих, используемых в смесевых твердых топливах



связующее

Рис. 4.5. (продолжение)

Эти молекулы воды могут удаляться под вакуумом, чтобы избежать образования пузырьков в составах твердых топлив и ВВ. Для СТРВ используются два типа процессов отверждения: иминного и эпоксидного. Превосходные механические свойства при высоких и низких температурах получаются при использовании НТРВ в качестве инертного связующего в составе топлив и ВВ.

4.2.4 Азидные полимеры

Материалы, содержащие связи $-N = N^- = N^+$, называются азидами, как упоминалось в разделе 4.2.1, и эти соединения производят газообразный азот при одновременном значительном высвобождении тепла при термическом разложении. Полимерные материалы, состоящие из углеводородных структур со связями $-N = N^- = N^+$, известны как азидные полимеры и характеризуются звеньями $-N_3$, прикрепленными к атомам углерода. Глицидилазидный полимер (мономер ГАПа: $C_3H_5ON_3$), поли(бисазидометилоксетан), мономер БАМО (ВАМО): $C_5 H_8ON_6$) и поли(3-азидометил-3-метилоксетан) (мономер АММО: $C_5H_9ON_3$) являются типичными энергетическими азидными полимерами, используемыми в качестве активных связующих твердых топлив и BB [22, 26-33].

Разложение связей $-N_3$ в азидных полимерах генерирует значительное количество тепла без окисления с помощью атомов кислорода. Разрыв связи $-N_3$ является начальной стадией реакции, и это сопровождается процессами плавления и газификации.

$$\begin{array}{c} H & H \\ \begin{pmatrix} I & I \\ C & -C \\ I & I \\ H & CH_2N_3 \end{array}$$
 n = 20

Рис. 4.6. Глицидилазидный форполимер

При нагреве исключаются газообразные фрагменты и образуются многочисленные химические вещества на реагирующей поверхности азидного полимера. Процесс теплопередачи из высокотемпературной зоны к реагирующей поверхности определяет скорость горения азидного полимера.

4.2.4.1 Глицидилазидный полимер (ГАП)

ГАП синтезируется путем замещения связей С–Сl полиэпихлоргидрина на связи –С–N₃ [14]. Три атома азота фрагмента N₃ связываются линейно ионными и ковалентными связями с каждым звеном мономера ГАП, как показано на рис. 4.6. Энергия связи N₃ составляет 378 кДж/моль на азидную группу. Так как ГАП является жидкостью при комнатной температуре, то он полимеризуется по схеме, по которой концевые гидроксильные группы –OH реагируют с гексаметилендиизоцианатом (ГМДЦ), приводя к образованию сополимера ГАП, как показано на рис. 4.7, и сшивается поперечно триметилолпропаном (ТМП), как показано на рис. 4.8. Физико-химические свойства форполимера ГАП и сополимера ГАП показаны в таблицах 4.4 и 4.5, соответственно [32].

Химическая формула	C ₃ H ₅ ON ₃					
Молекулярная масса	1,98 кг/моль					
Теплота образования	0,957 МДж/кг при 293 К					
Адиабатическая температура пламени	1470 К при 5 МПа					

Таблица 4.4. Химические свойства форполимера ГАП

Таблица 4.5.	Физико-химические	свойства сополимера]	ГАП
1			

Химическ	сая формул	ia	$C_{3,3}H_{5,6}O_{1,12}N_{2,63}$				
Молекулярная масса				1,27 кг/моль			
Адиабатическая температура пламени				1370 К при 5 МПа			
Продукты	г сгорания	(мольные	доли) при	5 МПа			
N_2	$C_{(TB)}$	CO	CO_2	CH_4	H_2	H_2O	
0,190	0,298	0,139	0,004	0,037	0,315	0,016	



Адиабатическая температура пламени сополимера ГАП составляет 1370 К при 5 МПа и в качестве начальных продуктов сгорания образуются большие количества $C_{(тв)}$, H_2 и N_2 . Компоненты горючего, такие как $C_{(тв)}$, CO и H_2 преобладают наряду с небольшими количествами CO₂ и H_2 O.

4.2.4.2 БАМО (ВАМО)

Мономер БАМО синтезируется путем замещения связей C-Cl 3,3-бис(хлорметил) оксетана (БХМО-ВСМО) на связи –С–N₃ [33]. Полимер БАМО имеет две группы – N₃ на мономерное звено БАМО. Полимер БАМО получается полимеризацией мономера таким же способом, как описано для ГАП. В таблице 4.6 представлены физико-химические свойства полимера БАМО. Его теплота образования имеет положительное значение и адиабатическая температура пламени выше, чем у ГАП. Распределение молекулярной массы полимера БАМО колеблется в пределах от 300 до 5×10^5 и основной пик соответствует $M_n = 9600$ и $M_w = 26700 \ (M_w/M_n = 2.8)$, где M_n – среднечисловая молекулярная масса и M_w – средневесовая молекулярная масса [33].

Молекулярна	ая формула	HO– $(C_5H_8N_6)$	₆ O) _n –H				
Молекулярна	ая масса			2,78 кг/моль	2,78 кг/моль (n = 16,4)		
Плотность				1300 кг/м ³			
Температура	плавления			334 К			
Температура	перехода в с	234 К (-39°С)					
Теплота обра	азования			2,46 МДж/к	г при 293 К		
Адиабатичес	ская температ	ура пламени		2020 К при	10 МПа		
Продукты сг	орания (моль						
N_2	С _(тв.)	CO	CH ₄	H_2	HCN		
0,186	0,342	0,095	0,037	0,331	0,007		

Габлица 4.6.	Физико-химические	свойства	БАМО	полимера
		v DUII v IDu		1103111110000



Рис. 4.9. Сополимер БАМО/тетрагидрофуран

БАМО также сополимеризуется с нитратометилметилоксетаном (НИМО-NIMO), образуя энергетический жидкий полимер БАМО-НИМО. Так как НИМО является нитроэфиром, содержащим группу –О–NO₂ в молекулярной структуре, то сополимер БАМО-НИМО является более энергетическим, чем сополимер БАМО-ТГФ. Химические структуры БАМО и НИМО основаны на оксетановой структуре, структура сополимера БАМО-НИМО показана на рис. 4.10.



Рис. 4.10. Сополимер БАМО/НИМО

Физические свойства сополимера, такие как вязкость, упругость и твердость, регулируются молекулярной массой путем соответствующего подбора *m* и *n*.

4.3 Классификация твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ

Твердые ракетные топлива и взрывчатые вещества состоят из высокоэнергетических материалов, способных образовывать высокотемпературные газообразные продукты. Твердые ракетные топлива используются для создания реактивной силы, а взрывчатые вещества – для обеспечения разрушительного действия за счет процесса горения и разложения. Когда топливо и взрывчатые вещества сгорают в бомбе, то за счет газообразных продуктов сгорания создается высокое давление, которое превращается в движущую или разрушительную силу. Хотя энергетика топлив и взрывчатых веществ, в основном, одна и та же, однако процессы горения отличаются из-за разницы в механизмах высвобождения теплоты. Топлива горят в области ветви дефлаграции IV, а взрывчатые вещества, описанные в главе 3, горят в области ветви детонации I.

Энергия, выделяемая в единичном объеме и определяемая как "плотность энергии", является важным свойством топлив и взрывчатых веществ. Для ракет и снарядов характерно аэродинамическое торможение при полете в атмосфере, которое увеличивается по мере увеличения площади поперечного сечения этих снарядов. Уменьшение поперечного сечения связано с уменьшением размера камеры сгорания двигателей и увеличением плотности используемого топлива. Другими словами, требуется высокая плотность энергии, чтобы получить высокую объемную реактивную силу.

С другой стороны, для взрывчатых веществ требуется создание высокого давления в закрытом или открытом объеме. Когда оболочка сосуда разрывается под воздействием давления, то образуется большое число фрагментов оболочки, особенно когда градиент давления достаточно высок, чтобы обеспечить недеформируемое разрушение стенки оболочки. Этот процесс образования осколков используется при взрыве бомб и боеголовок. Когда взрывчатое вещество взрывается в высверленном канале в скале, там создается высокое давление, которое разрушает скалу на большое число небольших кусков или на несколько блоков. Эти процессы разрушения применимы к процессам разрушения в шахтах.

Когда энергетический материал горит медленно в закрытой оболочке, сопровождаемый дефлаграционной волной, а не волной детонации, оболочка не разрывается до тех пор, пока давление не достигнет предела прочности при разрушении оболочки. Когда стенка оболочки спроектирована так, чтобы взрываться внезапно и разлетаться на осколки, то ударная волна, создаваемая за счет перепада давления между стенкой оболочки и атмосферой, распространяется в атмосфере. В этом случае энергетический материал ведет себя как взрывчатое вещество, даже если он горит в области дефлаграционной ветви. Если высокое давление создается, когда энергетический материал горит и производит высокотемпературный газ, то высокая температура газа не является единственным условием генерации высокого давления. Когда газ имеет низкую молекулярную массу, создается высокое давление, даже если температура низкая, как описано в главе 1. Это очевидно из следующего примера: в результате реакции между титаном и углеродом образуется карбид титана

 $Ti + C \rightarrow TiC + 184$ кДж/моль

и температура горения достигает около 3460 К без какого-либо повышения давления, если реакция происходит в манометрической бомбе. Это вызвано реакцией, происходящей без выделения газообразных продуктов в течение реакции. Таким образом, этот класс энергетических материалов, так называемых "пиролантов", не может быть использован в качестве топлив и взрывчатых веществ. Однако тепло, выделяемое пиролантами, может быть использовано, например, для инициирования воспламенения топлив и взрывчатых веществ. Таким образом, энергетические материалы классифицируются на два типа: первый тип – для получения высокой температуры и низкой молекулярной массы продуктов сгорания и применения в качестве топлив и взрывчатых веществ, а второй тип – для получения высокой температуры и высокой молекулярной массы и применения в качестве пиролантов. Материалы, используемые для топлив и взрывчатых веществ, классифицируются на два типа: (1) энергетические материалы, состоящие из химически связанных окислителя и компонентов горючего в одной и той же молекуле, и (2) энергетические композиционные материалы, состоящие из физически смешанных компонентов окислителя и горючего. Выбраны стехиометрически сбалансированные материалы, чтобы получить высокое высвобождение тепла и низкомолекулярные продукты сгорания. Нитрополимеры, состоящие из нитрогрупп и углеводородных структур, являются энергетическими материалами, которые производят фрагменты окислителя и горючего при разложении. Нитроцеллюлоза является типичным нитрополимером, используемым в качестве основного компонента нитрополимерных твердых ракетных топлив. Хотя нитроглицерин не является нитрополимером, но он также состоит из нитрогрупп и углеводородных структур и используется вместе с нитроцеллюлозой для получения нитрополимерных твердых ракетных топлив, так называемых двухосновных топлив. Двухосновные твердые топлива являются почти стехиометрически сбалансированными энергетическими материалами и обеспечивают высокую температуру и низкую молекулярную массу продуктов сгорания. На рис 4.11(а) показан полет ракеты с зарядом из двухосновного топлива. Сигнатуры дыма не видно из ракетного сопла, потому что продуктами сгорания являются, главным образом, CO₂, CO, H₂O и N₂.



Рис. 4.11. Траектории полета ракеты с зарядом из двухосновного топлива (а) и с использованием заряда из перхлоратного смесевого топлива (b).

Материалы, содержащие либо избыточные фрагменты окислителя, либо избыточные фрагменты горючего, также используются в их химических структурах для получения энергетических смесевых материалов. Смешивая компонент, обогащенный окислителем, и компонент, обогащенный горючим, можно получить стехиометрически сбалансированный материал, который может быть использован в качестве твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. Хотя перхлорат аммония (ПХА) производит обогащенные окислителем фрагменты, однако плотность энергии у него невысока. Полимерные углеводородные материалы также являются низкоэнергетическими материалами. Однако, когда частицы ПХА и углеводородный полимер смешиваются вместе, то получают стехиометрически сбалансированный материал, называемый перхлоратным смесевым твердым ракетным топливом.

Чтобы увеличить удельный импульс, алюминиевые порошки добавляются в качестве горючего компонента. На рис. 4.11 (b) показан полет ракеты с использованием заряда из перхлоратного смесевого ракетного топлива. Сигнатура белого дыма видна из сопла ракеты, потому что продуктами сгорания являются, главным образом, HCl, Al₂O₃, CO₂ и H₂O. HCl генерирует белый дым при смешении с парами воды (влажность) в атмосфере.

Физико-химические свойства взрывчатых веществ, в основном, эквивалентны свойствам вышеуказанных ракетных топлив. Взрывчатые вещества также изготовлены из энергетических материалов, таких как нитрополимеры, и смесевых материалов, состоящих из кристаллических частиц и полимерных материалов. Тринитротолуол, гексоген и октоген являются типичными энергетическими кристаллическими материалами, используемыми в качестве взрывчатых веществ. Кроме того, когда нитрат аммония (кристаллическое вещество) смешивается с маслом, то получается энергетическое взрывчатое вещество, именуемое ANFO (нитрат аммония с горючим маслом). Нитрат аммония с водой также является взрывчатым веществом, используемым в промышленных и гражданских целях. Различие между материалами, используемыми в качестве взрывчатых веществ и топлив, не очевидно. Топлива могут сдетонировать при воздействии избыточной тепловой энергии или от механического удара. Взрывчатые вещества используются путем инициирования детонации за счет механического удара или сильного теплового потока. Нет причин не детонировать даже в случае материалов с низкой плотностью энергии.

4.4 Состав топлив

Когда компоненты горючего и окислителя связаны химически в одних и тех же молекулах, то эти молекулы выбираются для составления рецептуры энергетического материала. Нитрополимеры состоят из групп O–NO₂ и углеводородной структуры. При разрыве связи O–NO₂ выделяется NO₂, который в газообразном состоянии действует как фрагмент окислителя, а оставшаяся углеводородная структура является фрагментом горючего. Нитроцеллюлоза является типичным нитрополимером, используемым в качестве основного компонента топлив. Топлива, состоящие из нитроцеллюлозы, называются "нитрополимерными топливами".

Кристаллические частицы, которые выделяют газообразные фрагменты окислителя, являются компонентом окислителя, а углеводородные полимеры, которые производят газообразные фрагменты горючего, используются в качестве компонента горючего. Смеси этих кристаллических частиц и углеводородных полимеров образуют энергетические материалы, которые именуются "смесевыми твердыми ракетными топливами". Компоненты окислителя и горючего, образующиеся на поверхности горения каждого компонента, смешиваются вместе, образуя стехиометрически сбалансированный реагирующий газ в газовой фазе.

Полимерный углеводород действует также как связующее для каждой частицы, чтобы связать их, образуя твердотопливный заряд. Перхлорат аммония является типичным кристаллическим окислителем, а гидроксилсодержащий полибутадиен (HTPB) является типичным полимерным горючим. Когда ПХА и каучук HTPB термически разлагаются на поверхности топлива, образуются газы окислителя и горючего и диффундируют друг в друга, а затем реагируют, производя высокотемпературные газообразные продукты сгорания.

Энергетический материал, состоящий из гранулированных энергетических зерен, называется "гранулированным топливом". Гранулированные топлива используются в качестве арт. порохов и пиротехнических составов. Например, смесь частиц кристаллического нитрата калия, серы и древесного угля образует энергетический гранулированный материал, называемый черным порохом. Зерна гранулированной нитроцеллюлозы используются как одноосновное топливо для стрелкового оружия. Гранулированные одно-, двух- и трехосновные топлива используются в качестве арт. порохов. Хотя линейная скорость горения (скорость горения, перпендикулярная поверхности горения топлива) гранулированных топлив не так высока, однако массовая скорость горения (массовая скорость генерации от полной поверхности зерен. Высокая массовая скорость горения топлив используется для создания реактивного движения в орудии, чтобы обеспечить короткое время горения и высокое давление в стволах. Время горения гранулиро-

ванных топлив в трубах стволов орудий составляет порядка 10-100 миллисекунд. Массовая скорость горения этих зерен или элементов является высокой, потому что толщина свода очень мала по сравнению со сводом зарядов из ракетных топлив, и давление при горении составляет от 100 до 1000 МПа. Хотя физические структуры одно- и двухосновных гранулированных топлив, в основном, гомогенные, однако эти зерна горят независимо, когда они находятся в камере сгорания. Поэтому структуры пламен являются гетерогенными по природе. Форма каждого зерна проектируется таким образом, чтобы получить соответствующую зависимость давление-время при горении.

Механические свойства твердых ракетных топлив важны при проектировании зарядов и элементов из них. В процессе подъема давления в ракетном двигателе, как, например, при воспламенении или в случае нестабильного горения в камере или очень высоком давлении (>1 ГПа) в трубах ствола орудий действуют очень высокие механические напряжения на заряды и зерна. Если внутренняя форма заряда сложная, то повышение давления в камере сгорания может вызвать появление трещины в заряде и увеличение площади поверхности горения. Повышенная площадь поверхности горения, обусловленная неожиданным появлением трещины, приводит к увеличению давления в двигателе или стволе, которое может вызвать катастрофический взрыв ракетного двигателя или разрыв сопла. В общем, механические свойства топлив зависят от окружающей температуры. Деформационные свойства топлив становятся низкими при низких температурах (примерно ниже 200 К). Это вызывает распространение трещины вглубь, когда механические напряжения действуют на заряд при низкой температуре. С другой стороны, прочностные свойства становятся плохими при высоких температурах (приблизительно выше 330 К). Это вызывает деформацию заряда, когда внешние силы, такие как силы ускорения и гравитации, действуют на заряд. Соответственно выбор компонентов топлива для получения требуемой формы заряда зависит не только от баллистических характеристик, но также и от механических характеристик отформованного твердотопливного заряда. Критерии проектирования арт. порохов отличаются от критериев создания ракетных топлив. Размер и масса каждого заряда арт. пороха намного меньше, чем для ракетных топлив. Кроме того, рабочее давление при горении арт. пороха составляет порядка 1 ГПа и 1-10 МПа для ракетных топлив.

4.5 Нитрополимерные топлива

4.5.1 Одноосновные топлива

Одноосновные топлива изготавливаются из нитроцеллюлозы, которая предварительно желатинизируется с использованием растворителей: этилового спирта или диэтилового эфира. Небольшое количество дифениламина (C_6H_5)₂NH вводится в качестве стабилизатора химической стойкости нитроцеллюлозы. В некоторых случаях в качестве пламегасящей добавки вводится небольшое количество K_2SO_4 или KNO₃. Этиловый спирт (C_2H_5OH) или диэтиловый эфир ($C_2H_5OC_2H_5$) смешиваются с нитроцеллюлозой, чтобы получить пластичную массу и отформовать топливные заряды заданного размера и формы. Затем поверхность заряда или зерно графитуется, чтобы обеспечить гладкую поверхность. В таблице 4.8 приведены химический состав, температура пламени и продукты сгорания типового одноосновного топлива.

Состав (вес. %)				Темп.,		Проду	кты сго	рания,	
	ь (вес,	/0)		К		MOJ	тьные д	ОЛИ	
Нитроцеллюлоза	ДНТ	ДБФ	ДФА	T_{f}	CO_2	CO	H_2O	H_2	N_2
85,0	10,0	5,0	1,0	1590	0,052	0,508	0,130	0,212	0,098

Таблица 4.8. Физико-химические свойства одноосновного топлива

4.5.2 Двухосновные топлива

Двухосновные топлива получают на основе нитроцеллюлозы, которая желатинизируется высокоэнергетическими нитроэфирами, такими как нитроглицерин, динитрат диэтиленгликоля, динитрат триэтиленгликоля или триметилолэтантринитрат. Эти жидкие нитроэфиры используются для получения жесткой гелевой сетки пластифицированной нитроцеллюлозы, чтобы получить двухосновное топливо, физическая структура которого гомогенна. Например, жидкий нитроглицерин абсорбируется твердой нитроцеллюлозой, образуя гомогенный желатинизированный материал. Хотя оба материала горят сами, однако топлива, состоящие из нитроцеллюлозы и нитроглицерина, сохраняют требуемую форму заряда, используемого для ракет и орудий, и обеспечивают при горении требуемую температуру и продукты сгорания.

Дибутилфталат (ДБФ), диэтилфталат (ДЭФ) и триацетин (ТАЦ) являются типичными пластификаторами и стабилизаторами, используемыми для двухосновных топлив. Эти химические вещества используются для получения превосходных характеристик состава твердотопливного заряда, улучшения механических свойств, уменьшения чувствительности к удару и обеспечения химической стабильности. Для двухосновных топлив в качестве антистарителей используются несколько типов аминов. Как известно, амины реагируют с газообразной окисью азота NO₂, которая выделяется при разрыве связей –O–NO₂ в нитроэфирах. Эта реакция предотвращает газообразование в твердотопливном заряде и предупреждает механическое разрушение заряда. Небольшое количество 2-нитродифениламина (2-НДФА) обычно добавляется к нитрополимерным топливам. Теплоты образования ДБФ, ТАЦ и 2-НДФА приведены в таблице 2.3.

4.5.2.1 Топлива на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина

Двухосновные топлива, известные также как бездымные топлива, используются для орудий и ракет. Для компоновки заряда двухосновного топлива используются два основных ингредиента: нитроцеллюлоза и нитроглицерин. Нитроглицерин, как показано в разделе 4.2.2, является нитроэфиром, характеризующимся наличием групп –O–NO₂, и известен как мощное взрывчатое вещество. Так как нитроглицерин является жидким веществом при комнатной температуре, он абсорбируется и желатинизируется нитроцеллюлозой, образуя двухосновное топливо, обеспечивающее формование зарядов. В таблице 4.9 показаны химические и энергетические свойства типичных двухосновных топлив.

Нитроцеллюлоза и нитроглицерин имеют кислород в виде групп –O–NO₂, которые связаны с органической основой (например, целлюлозой), из которой они получены. Физико-химические свойства двухосновных топлив, такие как плотность энергии, механические свойства и химическая стабильность, зависят от соотношения в составе нитроцеллюлозы, нитроглицерина, стабилизаторов, пластификаторов и катализаторов. Хотя плотность энергии увеличивается с повышением доли нитроглицерина, однако механические свойства при этом ухудшаются и химическая стабильность уменьшается.

Для формования зарядов из двухосновного топлива, применяемых для ракет и орудий, используются два типа технологических процессов: (1) метод экструзии с использованием внешнего механического пресса; (2) метод заливки с использованием мелко измельченных порошков нитроцеллюлозы или порошков на базе нитроцеллюлозы и нитроглицерина. Метод экструзии (прессования) используется для формования небольших зарядов (< 0,1 кг), например, для орудий, стрелкового оружия и пиротехнических средств. Метод заливки используется для больших зарядов (> 1 кг), например, для стартовых и маршевых двигателей ракет. Удельный импульс I_{sp} двухосновного топлива, состоящего из нитроцеллюлозы и нитроглицерина, представлен на рис. 4.12 как функция массовой доли нитроглицерина – ξ (НГл). Если ξ (НГл) = 1,0, то теоретический максимальный удельный импульс I_{sp} составляет 247 с при 10 МПа при горении при идеальном процессе расширения 0,1 МПа. Однако нитроглицерин при комнатной температуре является жидкостью и очень чувствителен к механическому воздействию. Практические двухосновные топлива обычно получают с использованием пластификаторов и/или стабилизаторов, смешанных с нитроглицерином. Так как нитроглицерин является детонирующим взрывчатым веществом, то ξ (ΗГл) составляет менее 0,5 для обычных двухосновных топлив. Кроме того, различные типы химических веществ, такие как катализаторы скорости горения, модификаторы и антистарители, добавляются к смесям НЦ – НГл, чтобы получить отличные механические свойства при высоких и низких окружающих температурах и улучшить характеристики скорости горения.

Механические свойства и чувствительность к удару двухосновных топлив сильно зависят от соотношения НЦ и НГл. Хотя удельный импульс двухосновных топлив увеличивается с увеличением содержания нитроглицерина, однако механическая прочность топлива уменьшается. Становится трудно сохранять форму заряда, когда ξ (НГл) приближается к 0,6 при комнатной температуре. Когда ξ (НГл) становятся менее 0,4, деформационные свойства двухосновных топлив ухудшаются. Поэтому двухосновные топлива должны содержать десенсибилизаторы, стабилизаторы и химические вещества для улучшения механических свойств. Для улучшения механических свойств вводятся пластификаторы и стабилизаторы, такие как дибутилфталат (ДБФ: $C_{16}H_{22}O_4$), триацетин (ТАЦ: $C_9H_{14}O_6$), этилцентралит (ЭЦ: СО {N (C_6H_5)(C_2H_5)}) или диэтилфталат ($C_{12}H_{14}O_4$).

Типичные химические составы и термохимические свойства топлив на основе НЦ – НГл приведены в таблице 4.9.



Рис. 4.12. Удельный импульс и адиабатическая температура пламени двухосновного топлива на базе НЦ – НГл как функция массовой доли нитроглицерина

4.5.2.2 Ракетные топлива на основе НЦ – ТМЭТН

Так как нитроглицерин очень чувствителен к удару, другие типы нитроэфиров могут быть использованы для разработки двухосновных топлив, не содержащих нитроглицерин. Динитрат диэтиленгликоля, динитрат триэтиленгликоля и триметилолэтантринитрат являются типовыми примерами энергетических нитроэфиров, которые могут быть использованы вместе с нитроцеллюлозой. Хотя эти нитроэфиры обладают меньшей энергией, чем нитроглицерин, однако их чувствительность к трению и удару меньше, чем у нитроглицерина. Таким образом, массовая доля десенсибилизаторов будет меньше, чем в случае нитроглицерина, при компоновке двухосновных составов. Физико-химические свойства этих нитроэфиров показаны в таблицах 2.3 и 2.5-2.7.

ТМЭТН является жидкостью при комнатной температуре, и для переработки двухосновных топлив на его основе можно использовать те же техпроцессы, что и для переработки двухосновных топлив с нитроцеллюлозой и нитроглицерином. Хотя плотность энергии у ТМЭТН ниже, чем у НГл, чувствительность к удару у него ниже, чем у НГл, и для топлив на основе НЦ – ТМЭТН десенсибилизаторов не требуется. Вместо диэтилфталата (ДЭФ) или триацетина, используемых в качестве пластификаторов и стабилизаторов с низкой плотностью энергии для двухосновных топлив на основе НЦ – НГл, ТМЭТН смешивается с динитраттриэтиленгликолем, который является нитроэфиром с относительно высокой плотностью энергии. Таким образом, полная плотность энергии двухосновных топлив, состоящих из НЦ – ТМЭТН, эквивалентна или даже выше, чем у двухосновных топлив на основе НЦ – НГл. Для сравнения в таблице 4.9 приведены оба варианта топлив и их характеристики. Хотя массовое отношение НЦ/НГл, равное 0,8, намного меньше, чем отношение НЦ/ТМЭТН (1,38), однако характеристики горения, такие как $T_{\rm f}$ и $M_{\rm g}$, по-видимому, аналогичные и Θ составляет 109 кмоль·К/кг для обоих топлив. Применительно к ракетному двигателю $I_{\rm sp}$ и $\rho_{\rm p}$ приблизительно эквивалентны для обоих топлив.

Ингредиенты	НЦ – НГл	НЦ – ТМЭТН
Нитроцеллюлоза	39,6	53,8
Нитроглицерин	49,4	_
Триметилолэтантринитрат	_	39,1
Диэтилфталат	10,0	_
Триэтиленгликольдинитрат	_	7,0
Этилцентралит	1,0	0,1
Термодинамическая энергия		
Плотность, $\rho_p \kappa r/m^3$	1550	1550
Т _f ,К	2690	2570
М _g , кг/кмоль	24,6	23,6
Θ , кмоль · К/кг	109	109
I _{sp} , сек	242	240
Продукты сгорания	мол. %	мол. %
СО	39,7	39,8
CO_2	12,4	19,4
H_2	11,5	14,3
H ₂ O	23,8	23,6
N_2	12,4	11,8
ОН	0,1	0,0
Н	0,2	0,1

Таблица 4.9. Химический состав и термохимические свойства двухосновных топлив НЦ – НГл и НЦ – ТМЭТН

4.5.2.3 Нитроазидные ракетные топлива

Двухосновные топлива, содержащие азидополимеры, называются нитроазидными топливами. Диэтилфталат, используемый в качестве пластификатора двухосновных топлив, заменяется азидными полимерами, чтобы увеличить плотность энергии. Совместимость глицидилазидного форполимера с нитроглицерином приемлема для десенсибилизации механической чувствительности нитроглицерина и обеспечивает отличные механические свойства для изготовленных ракетных зарядов. В таблице 4.10 приведено сравнение теоретических свойств при горении топлив на базе НЦ – НГл – ДЭФ и НЦ – НГл – ГАП при 10 МПа. Хотя молекулярная масса продуктов сгорания M_g остается относительно неизменной при замещении ДЭФ на ГАП, адиабатическая температура пламени увеличивается с 2557 до 2964 К, когда 12,5% ДЭФ заменяется 12,5 % ГАП. Таким образом, удельный импульс I_{sp} увеличивается с 237 до 253 с. Плотность увеличивается с 1530 до 1590 кг/м³ при замене ДЭФ на ГАП. Так как ГАП совместим с ДЭФ, разрабатываются двухосновные топлива, состоящие из четырех основных компонентов НЦ, НГл, ДЭФ и ГАП.

	НЦ – НГл – ДЭФ	НЦ – НГл – ГАП
Ингредиенты	Bec, %	Bec, %
Нитроцеллюлоза	37,5	37,5
Нитроглицерин	50,0	50,0
Диэтилфталат	12,5	_
Глицидилазидный полимер	_	12,5
Термодинамическая энергия		
р, кг/м3	1530	1590
Tf, K	2560	2960
Мд, кг/кмоль	24,0	25,0
Θ, кмоль К/кг	107	118
Isp, сек	237	253
Продукты сгорания	Мол. %	Мол. %
СО	41,5	33,7
CO2	11,0	13,4
H2	13,4	9,1
H2O	22,2	25,9
N2	11,9	16,9

Таблица 4.10. Химический состав и термохимические свойства топлива на основе НЦ – НГл – ДЭФ и НЦ – НГл – ГАП при 10 МПа

4.5.2.4 Химические материалы для двухосновных топлив

Хотя основными компонентами двухосновных топлив являются НЦ – НГл или НЦ – ТМЭТН, необходимы различные добавки, такие как пластификаторы, модификаторы скорости горения и компоненты, подавляющие нестабильность при горении. В табл. 4.11 показаны материалы, используемые для получения двухосновных топлив.

Таблица 4.11. Химические материалы, используемые для получения двухосновных топлив

Пластификатор (окислитель и	Нитроглицерин триметилолэтантринитрат
	тризтидентникольдинитрат линитротолуод
Пластификатор (горючее)	Пиэтипфтапат пибутипфтапат триацетин по-
Стабилизатор	Этилиентралит 2 нитролифениламии лифени
Стабилизатор	Этилцентралит, 2-нитродифениламин, дифени-
<u>п 1 (</u>	ламин
Пластификатор (энергетиче-	1 лицидилазидныи полимер, оис-азидометил-
ское горючее)	оксетан (ВАМО), 3-азидометил – 3 метил-
	оксетан (АММО)
Связующее (горючее и окис-	Нитроцеллюлоза
литель)	
Катализатор скорости горения	Салицилат свинца (PbSa), стеарат свинца,
	2-этилгексоат свинца, салицилат меди, стеарат
	меди, фторид лития
Модификатор катализатора	Углерод (сажа, графит)
скорости горения	
Компоненты подавления не-	Алюминий, цирконий, карбид циркония
стабильности горения	
Красители	Углерод (сажа, графит)
Подавитель пламени	KNO ₃ , K ₂ SO ₄
Связующее (горючее и окис- литель) Катализатор скорости горения Модификатор катализатора скорости горения Компоненты подавления не- стабильности горения Красители Подавитель пламени	оксетан (АММО) Нитроцеллюлоза Салицилат свинца (PbSa), стеарат свинца, 2-этилгексоат свинца, салицилат меди, стеарат меди, фторид лития Углерод (сажа, графит) Алюминий, цирконий, карбид циркония Углерод (сажа, графит) КNO ₃ , K ₂ SO ₄

4.6 Смесевые ракетные топлива

Кристаллические материалы, такие как KNO₃, NH₄NO₃ и NH₄ClO₄, используются в качестве окислителей из-за высоких концентраций атомов кислорода в их молекулярных структурах. Эти материалы генерируют высокие концентрации газообразных окисляющих фрагментов при термическом разложении. С другой стороны, углеводородные полимерные материалы, такие как полиуретан и полибутадиен, генерируют высокие концентрации газообразных фрагментов горючего при термическом разложении. Оба вида газообразных фрагментов диффундируют друг в друга и реагируют, выделяя тепло и продукты сгорания. Таким образом, смеси кристаллических и полимерных материалов образуют горючие энергетические материалы, физические структуры которых являются негомогенными. Поэтому такие энергетические материалы называются смесевыми или гетерогенными топливами. Соответственно баллистические свойства, такие как скорость горения и чувствительность к давлению, зависят не только от химических ингредиентов окислителя и горючего, но также от формы и размера частиц окислителя.

Механические свойства зарядов из смесевого твердого ракетного топлива зависят от физических и химических свойств полимерных материалов, а также добавок, таких как связывающие агенты, поверхностно-активные вещества, сшивающие агенты и отвердители. Физические свойства, такие как механическая прочность и деформации, изменяются путем использования различных типов связующих, их массовой доли, подбором требуемых размеров фракции окислителей. Низкая вязкость перемешиваемых материалов необходима для получения стехиометрически сбалансированных топлив. Высокие концентрации частиц окислителя и порошкообразного алюминия требуются для получения высокого удельного импульса. Катализаторы и модификаторы скорости горения добавляются, чтобы получить широкий диапазон скоростей горения.

4.6.1 Перхлоратные смесевые ракетные топлива

4.6.1.1 Топлива на основе ПХА и НТРВ

Как показано на рис. 4.13 и 4.14, $T_{\rm f}$ и $I_{\rm sp}$ при 10 МПа для смесевых топлив на основе ПХА достигают самых высоких значений при массовой доле ПХА ξ (ПХА) = 0,90. Максимальный импульс $I_{\rm sp}$ составляет 259 с, максимальная $T_{\rm f}$ – 3020 К. Чтобы получить повышенный импульс $I_{\rm sp}$, в состав в качестве горючего вводится порошкообразный алюминий. Хотя добавление алюминия приводит к увеличению $M_{\rm g}$, однако значительное увеличение $T_{\rm f}$ обеспечивает более высокое значение $I_{\rm sp}$. Влияние массовой доли частиц алюминия ξ (Al) на $I_{\rm sp}$ и $T_{\rm f}$ также показано на рис. 4.13 и 4.14.



Рис. 4.13. Адиабатическая температура пламени алюминизированных смесевых твердых ракетных топлив на основе ПХА-НТРВ



Рис. 4.14. Удельный импульс алюминизированных смесевых твердых ракетных топлив на основе ПХА и НТРВ

Хотя $T_{\rm f}$ увеличивается с увеличением ξ (Al), однако увеличение $I_{\rm sp}$ достигает максимума при ξ (Al) 0,20: $I_{\rm sp}$ = 270 с и $T_{\rm f}$ = 3890 К.

Когда горит смесевое твердое ракетное топливо на основе ПХА, выделяется высокая мольная доля окислов алюминия в качестве продуктов сгорания и образуется видимый дым. Если образование дыма нежелательно в военных целях и фейерверочных показах, то алюминий не вводится в состав топлив. Кроме того, образуется большое количество белого дыма, даже если горит неалюминизированное топливо на основе ПХА. Это связано с тем, что выделяющийся в качестве продукта сгорания HCl приводит к образованию центров конденсации влаги в атмосфере, и водяные капли относительно большого размера образуются в виде тумана. Этот физический процесс происходит только тогда, когда относительная влажность в атмосфере достаточно высока (превышает 60%). Если температура атмосферы низка (ниже 260 К), то белый дым также образуется в процессе горения. Если дым, создаваемый HCl, выделяющийся при горении ПХА, должен быть исключен, то топливо на основе ПХА заменяется двухосновными топливами, или ПХА в смесевых твердых ракетных топливах заменяется на другие, не содержащие галогенов или металлов, окислители, такие как нитрат аммония, гексоген, октоген, АДНА и нитроформиат гидразония. Когда частицы алюминия заменяются на частицы магния, то мольная доля HCl значительно уменьшается из-за образования MgCl₂ в качестве продукта сгорания.

Гидроксилсодержащий полибутадиен (НТРВ) является одним из лучших связующих, обеспечивающих высокие характеристики при горении, превосходные деформационные свойства при низких температурах и отличные прочностные свойства при высоких температурах. Эти характеристики трудно получить при создании двухосновных топлив. НТРВ характеризуется наличием гидроксильной концевой группы в бутадиеновом полимере. Другим типом бутадиенового полимера является карбоксилсодержащий полибутадиен (СТРВ), который отверждается иминами или эпоксидными смолами. Следует отметить, что СТРВ мало чувствителен к влажности, а влажность влияет на характеристики старения. Форполимер НТРВ отверждается и поперечно сшивается изофорондиизоцианатом (IPDI), чтобы получить полимер НТРВ, используемый в качестве связующего для частиц окислителя. Функциональность форполимера НТРВ является также важным химическим параметром для процесса отверждения и поперечной сшивки, чтобы обеспечить необходимые механические свойства связующего на базе НТРВ. Она также влияет на характеристики старения смесевых твердых ракетных топлив на основе ПХА и НТРВ.

4.6.1.2 Твердые ракетные топлива на основе ПХА и глицидилазидного полимера (ГАП)

Азидные полимеры, такие как ГАП и бис-азидометилоксетан (ВАМО), также используются при создании смесевых твердых ракетных топлив, чтобы повысить удельный импульс топлив на основе ПХА–НТРВ.



Рис. 4.15. Удельный импульс, адиабатическая температура пламени и молекулярная масса продуктов сгорания для смесевого твердого ракетного топлива на основе ПХА – ГАП

Так как азидные полимеры являются энергетическими материалами, которые горят самостоятельно, то их использование в качестве связующих для частиц ПХА как с алюминием, так и без него увеличивает удельный импульс по сравнению с топливами на основе ПХА – НТРВ. Как показано на рис. 4.15, максимальный удельный импульс $I_{sp} = 260$ с получается при ξ (ПХА) = 0,80, и это приблизительно на 12% выше, чем удельный импульс у топлив на основе ПХА – НТРВ, потому что максимальная плотность наполнения ξ (ПХА) составляет примерно 0,86 при компоновке смесевых твердых ракетных топлив на основе ПХА. Так как молекулярная масса M_g остается высокой, когда ξ (ПХА) выше 0,8, то I_{sp} быстро уменьшается по мере увеличения ξ (ПХА).

4.6.1.3 Химические материалы для перхлоратных смесевых твердых ракетных топлив

Подобно двухосновным топливам, различные виды материалов, такие как пластификаторы, модификаторы скорости горения, компоненты для подавления нестабильности, вводятся в смесь ПХА и связующего. В табл. 4.12 приведены некоторые материалы, используемые в рецептурах перхлоратных топлив.

Окислитель	ПХА
1	2
Связующее (горючее)	Гидроксилсодержащий полибутадиен (HTPB)
	Карбоксилсодержащий полибутадиен (СТРВ)
	Полибутадиенакрилонитрил (PBAN)
	Гидроксилсодержащий простой полиэфир (НТРЕ)
	Гидроксилсодержащий сложный полиэфир (HTPS)
	Гидроксилсодержащий полиацетилен (НТРА)
	Полиуретан (PU)
	Полисульфидный каучук (PS)
	Поливинилхлорид (PVC)
Связующее (энергетическое	Глицидилазидный полимер (GAP)
горючее)	Бис-азидометилоксетан (ВАМО)
	3-азидометил-3 метилоксетан (АММО)
Отверждающие и поперечно	Изофорондиизоцианат (IPDI)
смешивающие агенты	Толуилендиизоцианат (TDI)
	Парахинондиоксим (PQD)
	Гексаметилендиизоцианат (HMDI)
	Трис (1-(2-метил) азиридинил) фосфин оксид (МАРО)
Связующий (адизионный)	Трис (1-(2-метил) азиридинил) фосфин оксид (МАРО)
агент	Триэтаноламин (ТЕА)
	Аддукт 2-х молей МАРО, 0,7 моля адипиновой кислоты
	и 0,3 моля винной кислоты (МТ-4)
Пластификаторы	Диоктиладипинат (DOA)
	Изодецилпеларгонат (IDP)
	Диоктилфталат (DOP)

Таблица 4.12. Химические материалы для рецептур смесевых твердых ракетных топлив

1	2
Катализаторы скорости	Окись железа Fe ₂ O ₃ , FeO(OH)
горения	Н- бутилферроцен (n-BF)
Отрицательный катализатор	Фторид лития LiF
скорости горения	
Отрицательный модифика-	Оксамид (ОХМ)
тор скорости горения	
Металлическое горючее	Алюминий
Высокоэнергетические	Гексоген (RDX), октоген (HMX)
добавки	Нитрогуанидин (NQ)
	Гексанитрогексаазатетрациклододекан (CL-20)
	Аммония динитрамид(ADN)
Компоненты для подавле-	Алюминий, цирконий,
ния нестабильности при го-	Карбид циркония (ZrC)
рении	
Компоненты для подавле-	Магний (Mg), магний алюминиевый сплав (MgAl),
ния НС1	нитрат натрия (NaNO ₃)

4.6.2 Смесевые твердые ракетные топлива на основе нитрата аммония

Нитрат аммония содержит относительно высокую концентрацию фрагментов окислителя, как показано в табл. 2.6.



Рис. 4.16. Удельный импульс, адиабатическая температура пламени и молекулярная масса продуктов сгорания смесевого твердого ракетного топлива на основе нитрата аммония (НА) и глицидилазидного полимера (ГАП)

Чтобы получить достаточно высокий удельный импульс I_{sp} , необходимо использовать в качестве связующего для нитрата аммония глицидилазидный полимер. Однако, как показано на рис. 4.16, максимальные значения I_{sp} и T_f составляют 238 с и 2400 К при ξ (HA) = 0,85. Так как кристаллы нитрата аммония отличаются по форме от перхлората аммония, то практическое значение ξ (HA) обычно меньше 0,8 и удельный импульс I_{sp} падает до 225 с и T_f падает до 2220 К.

4.6.3 Нитраминные смесевые твердые ракетные топлива

Нитраминные топлива, состоящие из частиц октогена (HMX), гексогена (RDX) и полимерных материалов, имеют преимущество в части обеспечения низкой температуры пламени и низкой молекулярной массы продуктов сгорания наряду с уменьшенными инфракрасными излучениями. Уменьшенные инфракрасные излучения являются результатом получения CO₂ и H₂O в продуктах сгорания. Чтобы получить эти смесевые топлива, кристаллические нитраминные монотоплива, такие как HMX или RDX, смешивают с полимерным связующим, а поскольку октоген и гексоген стехиометрически сбалансированы, то полимерное связующее действует как охладитель, производящий низкотемпературные обогащенные горючим продукты сгорания. Это является противоположностью перхлоратным топливам, в которых связующее, окружающее частицы ПХА, действует как горючее для получения высокотемпературных продуктов сгорания.



Рис. 4.17. Удельный импульс, адиабатическая температура пламени и молекулярная масса продуктов сгорания для смесевого твердого ракетного топлива на основе октоген – ГАП

Полимерные связующие, аналогичные тем, которые используются для перхлоратных топлив, применяются для нитраминных топлив, например, гидроксилсодержащий полибутадиен (НТРВ), гидроксилсодержащий простой полиэфир (НТРЕ) и глицидилазидный полимер (ГАП). Совершенство топлив и их продуктов сгорания для нитраминных топлив показаны на рис. 4.17 и 4.18, соответственно. В качестве сязующего для октогена выбран ГАП по аналогии с топливом на основе НА – ГАП, характеристики которого представлены на рис. 4.16. Хотя максимальные значения T_f и I_{sp} получены при содержании октогена ξ (НМХ) = 1,0, однако максимальная степень наполнения октогена меньше, чем ξ (НМХ) = 0,80 для практических составов топлив, у которых I_{sp} = 250 с и T_f = 2200 К. Важно отметить, что H₂O, CO₂ и C_(тв.) не образуются в качестве продуктов сгорания при ξ (НМХ) = 0,60. Хотя мольные доли H₂ и N₂ относительно высоки, однако инфракрасного излучения или абсорбции нет от этих молекул. Эмиссия CO не так высока по сравнению с CO₂, H₂O и C_(тв.). При использовании этого класса топлив значительно уменьшается инфракрасное излучение от истекающих из сопла продуктов сгорания.

На рис. 4.18 показан удельный импульс топлив на основе АДНА-ГАП и CL-20 – ГАП как функция массовой доли АДНы, ξ (АДНА) или CL-20, ξ (CL-20). Максимальный импульс $I_{sp} = 270$ с получен при ξ (АДНА) = 0,87, а $I_{sp} = 280$ с – при ξ (CL-20) = 1,0. Так как массовая доля ГАП, необходимая для формирования практических рецептур, составляет по крайней мере 0,13, можно достичь $I_{sp} = 270$ с для топлив на основе АДНА – ГАП и только $I_{sp} = 260$ с для топлив на основе CL-20 – ГАП.



Рис. 4.18. Мольная доля продуктов сгорания для смесевого твердого ракетного топлива на основе октогена и ГАП


Рис. 4.19 Удельный импульс смесевых твердых ракетных топлив на основе АДНА – ГАП и CL-20 – ГАП

4.6.4 Смесевые ракетные топлива на основе нитроформиата гидразония

Нитроформиат гидразония (HNF) содержит относительно высокую концентрацию фрагментов окислителя, как показано в табл. 2.6.



Рис. 4.20. Удельные импульсы смесевых ракетных топлив на основе HNF-GAR и HNF-HTPB

В тех случаях, когда GAP используется в качестве связующего частиц HNF, получают смесевые ракетные топлива на основе HNF-GAP. При ξ (HNF) = 0,90 и оптимальном расширении от 10 до 0,1 МПа, как показано на рис. 4.20 и 4.21, соответственно, получают максимальный I_{sp} 285 с и максимальную T_f порядка 3280 К. А поскольку ξ (HFF) 0,90 слишком высоко для того, чтобы получить топливо на основе HNF-GAP, то выбирают ξ (HNF) 0,75. Хотя I_{sp} и T_f уменьшаются до 274 с и 3160 К, соответственно, однако превосходство топлив на основе HNF-GAR над топливами на основе HNF-HTPB очевидно, как показано на рис. 4.20 и 4.21. Однако важно отметить, что HNF является высокогигроскопичным чувствительным к удару и трению веществом в сравнении с теми, которые содержат другие кристаллические окислители.



Рис. 4.21. Адиабатические температуры пламени смесевых ракетных топлив на основе HNF-GAR и HNF-HTPB

4.6.5 Смесевые ракетные топлива на основе триаминогуанидиннитрата

Триаминогуанидиннитрат является единственным энергетическим материалом, который содержит относительно высокие мольные доли атома водорода. Когда триаминогуанидиннитрат смешивается с полимерным материалом, он действует как второстепенная часть окислителя и производит обогащеные горючим продукты сгорания. На рис. 4.22 приведены значения I_{sp} , T_f и M_g топлив, состоящих из триаминогуанидинанитрата (ТАГН) и ГАП, на рис. 4.23 показано изменение газового состава продуктов сгорания как функции содержания ТАГН – ξ (ТАГН) или ξ (ГАП). Так как T_f низка, то и I_{sp} низок, поэтому топлива на основе ТАГН – ГАП разрабатываются для использования в качестве газогенерирующих

топлив для ракет с прямоточным двигателем на твердом топливе или в качестве артиллерийских порохов, которые уменьшают эрозию ствола.



Рис. 4.22. Удельный импульс, адиабатическая температура пламени и массовая доля продуктов сгорания для смесевого твердого ракетного топлива на основе ТАГН – ГАП



Рис. 4.23. Мольные доли продуктов сгорания для смесевого твердого ракетного топлива на основе ТАГН – ГАП

4.7 Смесевые модифицированные двухосновные ракетные топлива

Поскольку энергетика нитрополимерных топлив, содержащих нитроцеллюлозу и нитроглицерин или нитроцеллюлозу и триметилолэтантринитрат, ограничена в результате ограниченной концентрации фрагментов (долей) окислителя, частицы некоторых кристаллических веществ смешивают с этими топливами, чтобы повысить термодинамическую энергию или удельный импульс. Полученный класс топлив называют "смесевыми модифицированными двухосновными топливами" (CMDB). Физико-химические свойства CMDB топлив являются промежуточными между физико-химическими свойствами смесевых и двухосновных ракетных топлив. Эти системы широко используются из-за их большого потенциала при получении высокого удельного импульса и гибкости при регулировании скорости горения.

Хотя физические структуры CMDB топлив являются гетерогенными (разнородными), подобно структурам смесевых топлив, базовая матрица, использованная в качестве связующего, горит самостоятельно, а режим горения, по всей вероятности, отличается от режима горения смесевых и двухосновных ракетных топлив. Скорость горения CMDB топлива зависит от типа введенных кристаллических частиц.

4.7.1 Смесевые модифицированные двухосновные ракетные топлива, содержащие перхлорат аммония

В том случае, когда частицы кристаллического ПХА смешивают с нитрополимерами, получают смесевые модифицированные двухосновные топлива на основе ПХА.



Рис. 4.24. Удельный импульс и адиабатическая температура пламени СМDВ топлив на основе ПХА

Нитрополимеры, такие как двухосновные топлива НЦ-НГл, НЦ-ТМЭТН, используются в качестве базовой матрицы для связывания кристаллических частиц в топливе. Каждая частица ПХА термически разлагается с образованием потока пламени с высоким содержанием окислителя, который диффундирует в реакционные газы, образовавшиеся в результате разложения базовой матрицы. В газовой фазе образуются конечные продукты сгорания и температура горения повышается до максимума.

На рис. 4.24 показаны удельный импульс и температура пламени СМDВ топлив на основе ПХА как функция ξ (АР) при 10 МПа. Соотношение НЦ и НГл в базовой матрице составляет 0,5/0,5. При ξ (ПХА) = 0,5 получают максимальные удельный импульс I_{sp} (253 с) и T_f (3160 К).

4.7.2 Нитраминные смесевые модифицированные двухосновные топлива

Когда частицы нитрамина, например частицы октогена (HMX) или гексогена (RDX), смешивают с двухосновным топливом, получают нитраминные смесевые модифицированные двухосновные топлива. Поскольку октоген и гексоген являются стехиометрически сбалансированными материалами, то использование их приводит к другому режиму горения, в сравнении с режимом горения CMDB топлив на основе ПХА. Поскольку каждая частица нитрамина может сгореть независимо от базовой матрицы на поверхности горения, то в газовой фазе образуется небольшое пламя от монотоплива. Оно диффундирует в реакционный газ базовой матрицы над поверхностью горения и образуется смешанный газ.



Рис. 4.25. Удельный импульс и адиабатическая температура пламени СМDВ топлив на основе октогена (HMX)

На рис. 4.25 показаны адиабатические температуры пламени от смесей октогена с двухосновным НЦ-НГл топливом как функция массовой доли октогена ξ (HMX). Газовая матрица двухосновного топлива состоит из НЦ и НГл в соотношении 0,2/0,8. Поскольку октоген является стехиометрически сбалансированным энергетическим материалом, то он действует как энергетический материал, а не как окислитель. В соответствии с этим температура пламени монотонно увеличивается с увеличением содержания октогена ξ (HMX).

4.7.3 Трехосновные ракетные топлива

Трехосновные топлива получают путем добавления кристаллического нитрогуанидина (НГ) в двухосновные топлива таким же способом, как добавляют нитрамин в СМDВ, как описано в предыдущем разделе. Так как нитрогуанидин содержит относительно высокую мольную долю атомов водорода в молекулярной структуре, молекулярная масса продуктов сгорания становится низкой, даже если температура пламени становится низкой. В табл. 4.13 приведен химический состав, адиабатическая температура пламени и термодинамическая работа при 10 МПа, определенная по уравнению (1.84) трехосновного топлива (нитроцеллюлоза 12,6% N).

	-			1	
Состав (вес, %))	Температура пламени (К)	Термодинамическая работа (МДж/кг)
HЦ	ΗГл	ΗΓ	ЭЦ	T_{f}	f
28,0	22,8	47,7	1,5	3050	1,09

Таблица 4.13. Химический состав и свойства трехосновного топлива



На рис. 4.26 показана термодинамическая энергия *f*, определенная по уравнению (1.84), для одно-, двух- и трехосновного топлива как функция температуры

горения $T_{\rm g}$. Хотя значение f двухосновных топлив высоко, $T_{\rm g}$ является также высокой. Чтобы подавить эрозию ствола, необходимо иметь низкое значение $T_{\rm g}$. Трехосновные топлива разрабатывались, чтобы уменьшить эрозию и обеспечить высокие, насколько возможно, значения f.

4.8 Черный порох

Это гранулированное топливо состоит из нескольких порошкообразных энергетических материалов и засыпается в гильзу или картуз. Такие составы, именуемые гранулированными топливами, используются для стрельбы из орудий и в качестве зарядов для выброса фейерверков. Черный порох является типичным гранулированным топливом, используемым для ракет малого размера, ружей и фейерверков. Так как каждая частица черного пороха имеет высокую пористость и небольшой размер, массовая скорость горения его очень велика.

Хотя теоретический удельный импульс *I*_{sp} черного пороха меньше, чем одно- и двухосновных топлив, а также перхлоратных смесевых твердых топлив, однако черный порох удобен для быстродействующих простых ракетных систем. Преимущества черного пороха: низкая стоимость, высокий срок службы, легко регулируемая величина заряда.

Черный порох получается механическим смешением материала, состоящего из порошкообразного нитрата калия (60-80%), древесного угля (10-25%) и серы (8-25%), который прессуется, гранулируется и формуется в твердую форму для применения. После воспламенения черного пороха горение распространяется по всей поверхности зарядов. Поэтому скорость газоприхода становится намного выше, чем для обычных топлив, используемых для ракет. Однако это явление горения является дефлаграцией, но не детонацией. Скорость горения черного пороха не определяется методами, подобными тем, которые использовали для определения скорости горения твердых ракетных топлив, из-за природы горения гранулированного материала. Общая скорость газоприхода является важным параметром для горения, который зависит от типа гранулированного пороха и плотности упаковки заряда. Скорость горения черного пороха сильно зависит от размера частиц ингредиентов. Пористость древесного угля является доминирующим фактором в скорости горения, когда соотношение компонентов в смеси фиксировано. Тип древесины, используемой в качестве исходного материала для получения древесного угля, является важным параметром в определении характеристик горения. В таблице 4.14 приведен химический состав дымного пороха, используемого для зарядов выброса фейерверков.

Ингредиент	Bec, %
Нитрат калия	60-80
Древесный уголь	10-25
Cepa	8-25
Плотность, $\rho_{\rm p}$, кг/м ³	1200-2000
T _f , K	1400-3200
$I_{\rm sp}$, c	60-150

Таблица 4.14. Химический состав и термодинамические свойства черного пороха

4.9 Разработка составов взрывчатых веществ

Нитроглицерин используется в составах взрывчатых веществ при смешении с нитроцеллюлозой, как в случае двухосновных топлив. Однако массовая доля нитроцеллюлозы составляет 0,06-0,08 для ВВ и 0,3-0,6 для двухосновных топлив. Хотя оба материала гомогенны по их физической структуре, плотность энергии ВВ выше, чем у двухосновных топлив, из-за высокой массовой доли нитроглицерина. Нитрогликоль имеет подобные физические и химические свойства, что и у нитроглицерина. Однако давление паров у него довольно высоко, чтобы использовать в качестве основного компонента для топлив и ВВ.

Нитрогликоль используется в качестве добавки к нитроглицерину, чтобы уменьшить температуру замерзания нитроглицерина при разработке составов BB. Однако чувствительность к удару BB на основе нитроглицерина намного выше, чем у других типов BB.

Добавки кристаллических окислителей, таких как нитрат аммония и нитрат калия, к нитроэфирам или энергетическим полимерам приводят к образованию смесевых взрывчатых веществ, физические структуры которых являются гетерогенными. В противоположность гомогенным ВВ плотность энергии смесевых ВВ выше, чем у гомогенных ВВ.

Когда ВВ используются для боеголовок снарядов и ракет, сила ускорения, действующая на ВВ, является высокой, и аэродинамический нагрев, обусловленный сверхзвуковой скоростью полета, также становится высоким. Так, например, ВВ, включающие тринитротолуол в качестве основного химического компонента, не стойки к высоким ускорениям и нагреву. Смеси полимерных материалов и кристаллических энергетических веществ в дисперсном состоянии, таких как октоген, пентаэритриттетранитрат, диаминотринитробензол и гексанитростилбен, используются в качестве мощных ВВ. Применение полимерных материалов улучшает напряжение при растяжении и деформационные свойства, что защищает ВВ от внешнего механического удара и внешнего нагрева.

4.9.1 Промышленные ВВ

4.9.1.1 ВВ типа АNFO

Смесь нитрата аммония и легкого масла образует BB с низкой прочностью, которое используется в качестве подрывного материала в шахтах и в промышленности. Эти BB носят названия ANFO (BB на основе нитрата аммония и горючего масла) [3]. Смесь частиц нитрата аммония (95 %) и легкого масла (5 %) образует BB ANFO. Частицы пористого нитрата аммония используются, чтобы эффективно абсорбировать масло и изготовить заряды BB определенной формы. Так как нитрат аммония по природе является сильно гигроскопичным, в процессе изготовления BB необходим контроль влажности.

Плотность ANFO колеблется в пределах 8000-9000 кг/м³, а скорость детонации составляет 2500-3500 м/с.

4.9.1.2 Суспензионные ВВ

Суспензионные BB состоят из насыщенных водных растворов нитрата аммония с сенсибилизирующими добавками [1, 3]. Нитраты, такие как монометиламиннитрат, этиленгликольмононитрат или этаноламинмононитрат используются в качестве сенсибилизаторов. Алюминиевые порошки также добавляются как энергетические материалы. В таблице 4.15 показан типичный химический состав суспензионного BB. Важно включить в состав так называемые "микропузырьки", чтобы вызвать начало детонации и создать последующую детонационную волну. Микропузырьки делаются из стекла или полимерных материалов.

Ингредиент	Bec, %
Вода	0,10
Нитрат аммония	0,45
Нитрат калия	0,10
Монометиламиннитрат	0,30
Алюминиевый порошок	0,02
Другие	0,03

Таблица 4.15. Химический состав суспензионных ВВ

Суспензионные BB не зависят от относительной влажности и не чувствительны к механическому удару и нагреву. Сила детонации приблизительно равна силе детонации BB на основе нитроглицерина и нитроцеллюлозы. Так как суспензионные BB являются смесью водного раствора нитрата аммония и масла, то по физической природе суспензия является эмульсией и их именуют "эмульсионными BB".

4.9.2 Взрывчатые вещества военного назначения

4.9.2.1 ВВ на основе тринитротолуола (ТНТ)

Смеси тринитротолуола, гексогена и/или нитрата аммония используются как ВВ на основе ТНТ.

Используются различные добавки, такие как алюминиевые порошки, нитрат бария и/или некоторые другие небольшие количества материалов. Плотность колеблется в диапазоне 1450-1810 кг/м³. Алюминиевые порошки добавляются, чтобы придать энергию пузырьку при использовании BB в воде.

4.9.2.2 Взрывчатые вещества с полимерным связующим

Так как BB на основе THT имеют относительно низкие температуры плавления, то имеет место деформация BB или неожиданное воспламенение, когда сильный тепловой поток передается боеголовкам за счет аэродинамического нагрева в условиях сверхзвукового и гиперзвукового полета. Основываясь на принципах создания смесевых твердых ракетных топлив, были разработаны BB с полимерным связующим. Кристаллические материалы, такие как гексоген и октоген, смешиваются с жидкими сополимерами, такими как полистирольные и полибутадиеновые форполимеры. Смеси заливаются в боеголовки под вакуумом, чтобы удалить воздушные пузырьки из смесей. Затем смеси поперечно сшиваются и отверждаются, чтобы придать им каучукоподобные свойства, при этом механическая прочность и температура разложения полученных ВВ намного выше, чем у ВВ на основе тринитротолуола. Имеются различные типы кристаллических материалов и полимеров, используемых для формирования ВВ с полимерным связующим (раздел 9.2.3.1).

В таблице 4.16 показаны типичные материалы, используемые для BB с полимерным связующим. В целом, концепция подбора полимеров для пластичных BB такая же, что и для ракетных топлив, хотя структура полимеров несколько отличается.

Таблица 4.16. Химические материалы, используемые для получения BB с полимерным связующим

Энергетические материалы (окислитель)	Гексоген, октоген, ТНТ, ПХА, HNIW, нитрат аммония
Полимерные материалы (энергетическое связующее)	GAP-THF, BAMO-AMMO, BAMO-NIMO
Полимерные материалы (связующее и горючее)	Нейлон, Вайтон, силиконовая смола, полиэфир-стирол, НТРВ, полиуретан
Пластификаторы	Фторнитрополимер, триэтиленгликольтринитрат
Металлическое горючее	Al, Mg, сплав Mg-Na, B, Zr

Ссылки

- 1. Elliot, M. S., Smith, F. J., and Fraser, A. M., Synthetic Procedures Yielding Targeted Nitro and Nitroso Derivatives of the Propellant Stabilisers Diphenylamine, N-Methyl-4-nitroaniline, and N,N'-diphenylurea, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 31-36.
- 2. Teipel, U., Heintz, T., and Krause, H. H., Crystallization of Spherical Ammonium Dinitramide (ADN) Particles, Propellants, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 81-85.
- **3.** Niehaus, M., Compounding of Glucidyl Azide Polymer with Nitrocellulose and its Influence on the Properties of Propellants, Propellants, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 236-240.
- 4. Beal, R. W., Incarvito, C. D., Rhatigan, B. J., Rheingold, A. L., and Brill, T. B., Xray Crystal Structures of File Nitrogen-Bridged Bifurazan Compounds, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 277-283.
- 5. Hammerl, A., Klapötke, T. M., Piotrowski, H., Holl, G., and Kaiser, M., Synthesis and Characterization of Hydrazinate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 161-164.
- **6.** Klapötke, T. M., and Ang, H.-G., Estimation of the Crystalline Density of Nitramine (N-NO₂-based) High Energy Density Materials (HEDM), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 221-224.

- Simöes, P., Pedroso, L., Portugal, A., Carvalheira, P., and Campos, J., New Propellant Component, Part I. Study of 4,6-Dinitroamino-1,3,5-triazine-2(1H)-one(DNAM), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 273-277; Simöes, P., Pedroso, L., Portugal, A., Plaksin, I., and Campos, J., New Propellant Component, Part I. Study of a PSAN/DNAM/HTPB Based Formulation, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 278-283.
- 8. Eaton, P. E., Zhang, M.-X, Gilardi, R., Gelber, N., Iyer, S., and Surapaneni, R., Octanitrocubane: A New Nitrocarbon, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 1-6.
- 9. Bunte, G., Neumann, H., Antes, J., and Krause, H. H., Analysis of AND, its Precursor and Possible By-Products Using lon Chromatography Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 119-124.
- **10.** Teipel, U., and Mikonsaari, I., Size Reduction of Particulate Energetic Material, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 168-174.
- Kwok, Q. S. M., Fouchard, R. C., Turcotte, A.-M., Lightfoot, P. D., Bowes, R., and Jones, D. E. G., Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 229-240.
- **12.** Wingborg, N., and Eldsäter, C., 2,2-Dinitro-1,3-bis-nitrooxy-propane (NPN); A New Energetic Plasticizer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 314-319.
- **13.** Chen, F.-T., Duo, Y.-Q., Luo, S.-G., Luo, Y.-J., and Tan, H.-M., Novel Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Tetrahydrofuran/Ethylene Oxide Copolymers as High Energetic Propellant Binders, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 28, 2003, pp. 7.
- 14. Spitzer, D., Braun, S., Schäfer, M. R., Ciszek, F., Comparative Crystallization Study of Several Linear Dinitramines in Nitrocellulose-Based Gels, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 28, 2003, pp. 58.
- Venkatachalam, S., Santhosh, G., and Ninan, K. N., High Energy Oxidisers for Advanced Solid Propellants and Explosives (Eds.: Varma, M., and Chatterjee, A. K), pp. 87-106, Tata McGraw-Hill Publishing Go., Ltd., India, 2002.
- 16. Wang, N.-X., Review on the Nitration of [60]Fullerene, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 109-111.
- 17. Matsunaga, T., and Fujiwara, S., Material Design of High Energy Density Materials, Explosion, Japan Explosives Society, Vol. 9, No. 2, 1999, pp.100-110.
- 18. Meyer, R., Explosives, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- **19.** Sarner, S. F., Propellant Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1966.
- 20. Japan Explosives Society, Energetic Materials Handbook, Kyoritsu Shuppan, 1999.
- **21.** Kubota, N., Propellant Chemistry, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Colorado, 2004, Chapter 12.
- 22. Chan, M.L, Reed, Jr., R., and Ciaramitaro, D.A., Advances in Solid Propellant Formulations, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballis-

tics (Eds.: Yang, V., Brill, T. B., and Ren, W.-Z.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 1.7, AIAA, Virginia, 2000.

- 23. Doriath, G., Available Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada (1994).
- 24. Miller, R.R. and Guimont, J.M., Ammonium Dinitramide Based Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada (1994).
- 25. Kubota, N., Combustion of Energetic Azide Polymer, J. Propulsion and Power, Vol. 11, No. 4, 1995, pp. 677-682.
- 26. Sanderson, A., New Ingredients and Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada (1994).
- 27. Miller. R., Advancing Technologies: Oxidizers, Polymers, and Processing, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA Aerospace Sciences Meeting, Nevada (1994).
- **28.** Kuwahara, T., Takizuka, M., Onda, T., and Kubota, N., Combustion of GAP Based Energetic Pyrolants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 112-116.
- 29. Beckstead, M.W., Overview of Combustion Mechanisms and Flame Structures for Advanced Solid Propellants, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics (Eds.: Yang, V., Brill, T. B., and Ren, W.-Z.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 2.1, AIAA, Virginia, 2000.
- Bazaki, H., Combustion Mechanism of 3-Azidomethyl-3-methyloxetane (AMMO) Composite Propellants, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics(Eds.:Yang, V., Brill, T. B., and Ren, W.-Z), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 2.8. AIAA, 2000.
- **31.** Komai, I., Kobayashi, K., and Kato, K., Burning Rate Characteristics of Glycidyl Azide Polymer (GAP) Fuels and Propellants, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics (Ed.: Yang, V, Brill, T. B., and Ren, W.-Z.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 2.9, AIAA, Virginia, 2000.
- **32.** Kubota, N. and Sonobe, T., Combustion Mechanism of Azide Polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 13, 1988, pp.172-177.
- **33.** Miyazaki, T. and Kubota, N., Energetics of BAMO, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.17, 1992, pp.5-9.

Глава 5 Горение кристаллических и полимерных материалов

5.1 Горение кристаллических материалов

5.1.1 Перхлорат аммония (ПХА)

5.1.1.1 Термическое разложение

Были выполнены экспериментальные исследования термического разложения и процессов горения ПХА и их детальные механизмы неоднократно рассматривались [1-12]. На рис. 5.1 показано термическое разложение ПХА, полученное с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) при скорости нагрева 0,33 К/с. При 520 К наблюдается эндотермический пик, который связан с фазовым переходом орторомбической структуры кристалла в кубическую, при этом теплота реакции составляет –85 кДж/кг без потери массы. Экзотермическая реакция имеет место между 607 и 720 К, сопровождается потерей массы и протекает по следующей схеме [1, 2]:

 $NH_4ClO_4 \rightarrow NH_3 + HClO_4$

 $HClO_4 \rightarrow HCl + 2O_2$

При этом выделяется избыточный кислород, являющийся окислителем. Экзотермический пик смещается в направлении более высоких температур при повышении скорости нагрева.

На рис. 5.2 представлена зависимость обратной температуры от скорости нагрева; изображенная прямая линия определяет энергию активации для экзотермической реакции газификации. Энергия активации составляет 134 кДж/моль. Однако реакция разложения включает процессы сублимации и плавления, которые не могут быть идентифицированы с помощью данных ДТА и ТГ. Диссоциативная сублимация происходит тогда, когда скорость нагрева достаточно медленная по сравнению со скоростью нагрева при нормальном горении [5]. Этот процесс сублимации является эндотермическим в пределах 2,1 МДж/кг и является реакцией нулевого порядка относительно давления. Плавление ПХА происходит в более высокотемпературной зоне, причем при высокой скорости нагрева, превышающей 725 К.



Рис. 5.1. Процесс термического разложения ПХА, измеренный методом термогравиметрии (ТГ) и с помощью термического дифференциального анализа



5.1.1.2 Скорость горения

Механизм разложения ПХА был впервые изучен Bircumshaw и Newman [3]. Они обнаружили, что ниже 570 К степень разложения составляет около 30%, а оставшиеся 70% представляют собой пористый твердый остаток, химически идентичный начальному ПХА, который в дальнейшем не реагирует, когда давление и температура очень низкие. Свыше 670 К твердого остатка не остается. Когда давление увеличивается, чистая сублимация замедляется и реакция разложения усиливается. Разложение ПХА включает первый этап: диссоциативную сублимацию рыхло упакованного комплекса NH₃ HClO₄ и получение газообразных NH₃ и HClO₄. Горение частиц ПХА поддерживается за счет теплоты, генерируемой на поверхности горения, и обратного переноса из газовой фазы теплоты, генерируемой за счет реакции между молекулами HClO₄ и NH₃. Реакция в газовой фазе является реакцией второго порядка, а адиабатическая температура пламени составляет 1205 К.

Скорость горения прессованного столбика ПХА как функция давления обсуждалась Арденом [1], Леви и Фридманом [2]. Нижний предел давления при горении ПХА составляет около 2,7 МПа, и скорость горения увеличивается при увеличении давления выше этого нижнего предела. Полнота реакции в газовой фазе NH₃/HClO₄ менее чем 100 мк при 100 МПа; она уменьшается с повышением давления, время реакции обратно пропорционально давлению (МПа), выраженному как $6,5 \times 10^{-7}/p$ секунд [8].

5.1.1.3 Структура волны горения

При горении прессованного столбика ПХА в газовой фазе создается высокая температура пламени, обусловленная протеканием экзотермической реакции между NH₃ и HClO₄. Митани и Нииока измерили структуру газовой фазы над убывающей поверхностью гранулы ПХА и обнаружили двухступенчатое пламя [12]. Теплопроводность от пламени к горящей поверхности обеспечивает нагрев твердой фазы от начальной температуры до температуры поверхности. На горящей поверхности кристаллы ПХА переходят из орторомбической в кубическую форму. Этот эндотермический (80 кДж/кг) переход происходил при температуре около 513 К. Танака и Бекстад сделали расчет структуры конденсированной фазы и газовой фазы ПХА, предполагая протекание 107 ступеней реакции и наличие 32 газообразных продуктов [14]. Температура поверхности горения и толщина расплавленного слоя были также рассчитаны как функции давления. Установили, что энергия активации реакции на поверхности составляет примерно 63 кДж моль⁻¹, а показатель степени *n* в законе скорости горения ~ 0,77 при давлении между 2,7 и 10 МПа [14].

5.1.2 Нитрат аммония (НА)

5.1.2.1 Термическое разложение

Нитрат аммония плавится при 443 К и начинает газифицировать при температуре выше 480 К. Процесс разложения НА зависит от температуры. При низких температурах (около 480 К) процесс газификации НА является эндотермически (–178 кДж/моль) обратимой реакцией, которую можно представить [15]

 $NH_4NO_3 \longrightarrow NH_3 + HNO_3$

Процесс разложения смещается в сторону экзотермической (37 кДж/моль) реакции газификации по мере увеличения температуры:

 $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

и полная реакция разложения НА может быть представлена как

 $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 1/2O_2$

Эта реакция является сильно экзотермической (119 кДж/моль) и в результате ее выделяются молекулы кислорода, действующие как окислитель. Хотя воспламенение НА довольно трудно из-за протекания эндотермической реакции на начальной стадии, НА становится легко воспламеняемым в области высоких давлений и детонационноспособным при нагреве выше 550 К. Кроме того, характеристики воспламеняемости НА зависят от примесей и добавок.

5.1.3 Октоген

5.1.3.1 Термическое разложение

Детальный обзор литературы и обсуждения термического разложения октогена был сделан Боггсом [16], и общая картина процесса разложения октогена может быть понята из этого обзора [15-24]. Когда октоген медленно нагревается, то наблюдается одностадийный процесс потери массы: потеря массы начинается при 550 К, а быстрая реакция газификации имеет место при 553 К. При температуре выше 553 К твердого остатка не остается. Наблюдаются два эндотермических пика и один экзотермический: первый эндотермический пик при 463 К характеризует фазовый переход из β - в δ -форму, а второй эндотермический пик при 550 К связан с фазовым переходом из твердого состояния в жидкое. Экзотермический пик при 553 К вызван реакцией, сопровождающей протекание газофазной реакции.

Термически разложившийся образец октогена, который получается в результате прерывания процесса разложения при условии 50% потери массы (нагрев останавливается при 552 К, и затем образец охлаждается до комнатной температуры, 293 К), идентифицируется как перекристаллизованный материал [17]. Реакция газификации термически разложившегося октогена начинается при 550 К, и затем происходит быстрое разложение при 553 К, что свидетельствует об эквивалентности термического процесса разложения с исходным октогеном. Однако эндотермический пик при 463 К не наблюдается у частично разложенного октогена. Результаты инфракрасного анализа (ИА) β , δ и частично разложенного октогена показывают, что последний эквивалентен δ -форме октогена, что свидетельствует о том, что эндотермическая реакция фазового изменения при переходе из твердого состояния в жидкое, наблюдаемая при 550 К, вызвана δ -формой октогена.

5.1.3.2 Скорость горения

Так как октоген является мелкокристаллическим веществом, то трудно измерить его линейную скорость горения. Когда воспламеняется большой монокристалл октогена (размером приблизительно 10x10x20 мм) электрически нагреваемой проволокой, которая касается вершины кристалла, кристалл октогена воспламеняется и затем мгновенно разрушается на фрагменты из-за термических напряжений, создаваемых в кристалле. В результате этого стабильное горение кристалла невозможно и линейной скорости горения для октогена не существует, потому что скорость теплопроводности от воспламененной поверхности внутрь кристалла выше, чем скорость поверхностной регрессии (скорость горения). Происходит разрушение структуры кристалла октогена вследствие воздействия термических напряжений, вызванных разницей температур в кристалле.

Когда прессованная таблетка делается из порошкообразного октогена и воспламеняется сверху, она горит устойчиво без разрушения. Термические напряжения, создаваемые в объеме прессованной таблетки, релаксируют на поверхности раздела частиц октогена в таблетке. Кроме того, плотность прессованной таблетки составляет, в лучшем случае, 95% от теоретической плотности октогена, и термические напряжения, создающиеся в кристалле, абсорбируются в пустотах между частицами октогена. Скорость горения образца октогена, сделанного из прессованной таблетки, показана на рис. 5.3. Прессованная таблетка представляет собой смесь частиц октогена β -формы, 33% которых имели размер 20 микрон, а 67% – 200 микрон. Таблетки имели диаметр 8 мм и длину 7 мм, плотность – 1700 кг/м³, которая составляет 89% теоретической максимальной плотности (1900 кг/м³). Скорость горения таблеток октогена увеличивается линейно в логарифмических координатах: ln *p* от ln *r*. Показатель степени в законе скорости горения составляет 0,66 при исходной температуре 293 К.



Рис. 5.3. Скорости горения октогена и триаминогуанидиннитрата, свидетельствующие, что скорость октогена ниже, чем ТАГН

5.1.3.3 Газофазная реакция (Реакция в газовой фазе)

Общая реакция разложения октогена может быть записана в следующем виде [18, 19]:

 $3(CH_2NNO_2)_4 \rightarrow 4NO_2 + 4N_2O + 6N_2 + 12CH_2O$

Так как двуокись азота довольно быстро реагирует с формальдегидом [16, 20, 25], то газофазная реакция может быть представлена следующим образом:

 $7NO_2+5CH_2O \rightarrow 7NO+3CO+2CO_2+5H_2O$

и эта реакция является, вероятно, доминирующей реакцией и сразу же следует за реакцией начального разложения. Реакция между NO₂ и CH₂O является сильно экзотермической и протекает быстрее, чем в случае реакции с другими газообразными компонентами.

Продукты, выделяющиеся в процессе реакций, показанных выше, на последней стадии снова реагируют, то есть NO и NO₂ действуют как окислители, а H₂ и CO – как горючие. Реакции с участием NO и NO₂ могут быть представлены [25]:

 $2NO{+}2H_2 {\rightarrow} N_2 + 2H_2O$

 $2NO+CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$

 $2N_2O \rightarrow 2NO + N_2$

Все реакции, включающие NO и N₂O, протекают медленно и являются тримолекулярными, поэтому скорость реакции является очень медленной при низком давлении и увеличивается быстро по мере увеличения давления.

5.1.3.4 Структура волны горения и теплопередача

Типичные структуры пламени таблеток октогена показаны на рис. 5.4 как функции давления.



Рис. 5.4. Фотографии пламени октогена при трех различных давлениях: (a) 0,18 МПа; (b) 0,25 МПа и (c) 0,30 МПа

Тонкая светящаяся полоска пламени отстоит на некотором расстоянии от горящей поверхности, а выше этой светящейся полосы образуется красноватое пламя. Эта полоска пламени приближается к горящей поверхности по мере увеличения давления [17]. Когда давление менее 0,18 МПа, светящаяся полоска пла-

мени выдувается из горящей поверхности, как показано на рис. 5.4 (а). По мере увеличения давления полоска светящегося пламени быстро приближается к поверхности горения. Однако оно становится очень нестабильным выше поверхности горения, и образуется волнообразная полоса пламени в диапазоне давлений между 0,18 и 0,30 МПа, как показано на рис. 5.4 (b). При дальнейшем увеличении давления выше 0,30 МПа светящаяся полоса пламени становится стабильной и одномерной лишь выше поверхности горения, как показано на рис. 5.4 (c). Волна горения октогена делится на три зоны: кристаллическую твердую фазу (зона II), твердую или жидкую конденсированную фазу (зона II) и газовую фазу (зона III).

Схематичное представление процесса теплопередачи волны горения показано на рис. 5.5. В зоне I температура увеличивается от начальной температуры T_0 до температуры разложения T_u без реакции. В зоне II температура увеличивается от T_u до температуры горящей поверхности T_s (на границе раздела конденсированной и газовой фазы). В зоне III температура увеличивается быстро от T_s до температуры светящегося пламени (полоса пламени на рис. 5.4). Так как реакционная зона конденсированной фазы является очень тонкой (~0,1 мм), то T_s приблизительно равна T_u .





Тепловой поток, передаваемый обратно из зоны III в зону II, составляет

$$\Lambda_{\rm III} = \lambda_{III} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_{III},\tag{5.1}$$

а тепловой поток, создаваемый в зоне II, Θ_{II} равен

$$\Theta_{\rm II} = \rho_I r Q_{\rm II} \quad , \tag{5.2}$$

где Q_{II} является теплотой реакции в зоне II. Уравнение теплового баланса на поверхности горения описывается следующим образом:

$$\Theta_{\rm II} = \rho_I r c_I (T_S - T_0) - \Lambda_{\rm III} \tag{5.3}$$

127

Температурный градиент в зоне III $(dT/dx)_{III}$ увеличивается по мере увеличения давления и описывается зависимостью $(dT/dx)_{III} \sim p^{0,7}$. Однако T_s остается относительно постоянной (~700 K) в диапазоне давлений между 0,1 и 0,5 МПа. Используя физические параметры октогена $\rho_1 = 1700$ кг/м³, $c_1 = 1,30$ кДж/кг K и $\lambda_{III} = 8,4\cdot10^{-5}$ кВт/м K, получаем $Q_{II} = 300$ кДж/кг.

На рис. 5.6 показан тепловой поток, получаемый в зоне II, и тепловой поток, передаваемый обратно из зоны III в зону II, как функция давления.



Рис. 5.6. Тепловой поток, передаваемый обратно от газовой фазы к поверхности горения, и тепловой поток, создаваемый на поверхности горения

 $\Theta_{\rm II}$ приблизительно равен $\Lambda_{\rm III}$, и оба тепловых потока увеличиваются с увеличением давления, при этом $\Lambda_{\rm III} \sim p^{0.75}$ и $\Theta_{\rm II} \sim p^{0.65}$. Из уравнения (5.2) очевидно, что чувствительность к давлению $\Theta_{\rm II}$ приблизительно равна чувствительности к давлению скорости горения. Тогда чувствительность к давлению скорости горения октогена (~ $p^{0.66}$) зависит от $\Lambda_{\rm III}$, то есть чувствительность к давлению газофазной реакции [17].

5.1.4 Триаминогуанидиннитрат

5.1.4.1 Термическое разложение

Фрагмент окислителя (HNO₃) в ТАГН связывается водородной связью в молекулярной структуре, а физико-химические процессы горения ТАГН отличаются от физико-химических процессов горения октогена и гексогена, фрагмент окислителя которых ($-N-NO_2$) связывается ковалентной связью в их молекулярных структурах. Хотя температура пламени ТАГН ниже температуры пламени октогена на 1200 К, значение термодинамического параметра (T_f/M_g)^{1/2}, по всей вероятности, одинаковое для обоих материалов. Основными продуктами сгорания ТАГН являются N_2 , H_2 и H_2O , а октогена – N_2 , CO и H_2O . Молекулярная масса M_g ТАГН составляет 18,76 кг кмоль⁻¹, а октогена – 24,24 кг кмоль⁻¹. ТАГН образует водород высокой концентрации, который увеличивает значение термодинамического параметра, даже если температура пламени низкая.

На рис. 5.7 показаны микрофотографии поверхности ТАГН до горения (а) и после гашения (b), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Потухшую поверхность получали путем быстрого понижения давления в прутковой камере, как описано в приложении В.



Рис. 5.7. Микрофотографии поверхности ТАГН до горения (а) и после гашения (b) при давлении горения 1,0 МПа, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

На потухшей поверхности обнаруживается тонкоизмельченный рекристаллизованный материал, гомогенно диспергированный по ней (поверхности). Очевидно, что ТАГН образует расплавленный слой, а затем разлагается с образованием при горении реакционных газообразных веществ на поверхности горения.

Термическое разложение ТАГН включает три стадии тепловыделения и процесс потери массы и измеряется методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии, как показано на рис 5.8 [26]. Первая стадия соответствует быстрой экзотермической реакции между отсутствием потери массы (488 K) и 27% потерей массы (498 K), вторая стадия соответствует относительно медленной эндотермической реакции между 27% (498 K) и 92% потерей массы (573 K), а третья стадия соответствует очень медленной эндотермической реакции

между 92% (573 К) и 100% потерей массы (623 К). Эндотермический пик при 488 К вызван фазовым изменением при переходе из твердого состояния в жидкое. Экзотермическая быстрая реакция на первой стадии является процессом, характеризующим природу энергетики ТАГН.



Температура, К

Рис. 5.8. Результаты DTA и TG ТАГН, показывающие быструю экзотермическую реакцию на первой стадии процесса разложения

Термически обработанный ТАГН, который получается прерыванием разложения при 27% потере массы, разлагается без экзотермического пика, наблюдаемого на первой стадии разложения ТАГН. Как показано на рис 5.9 (пунктирные линии), реакция газификации начинается при температуре 498 К, а реакция разложения завершается при температуре 553 К. Экзотермический пик, наблюдаемый на первой стадии процесса разложения ТАГН, показанный на рис. 5.8, полностью отсутствует. Это показывает, что основной энергетический фрагмент ТАГН используется на первой стадии реакции разложения, сопровождаемой 27% потерей массы.

Молекулярная структура гуанидиннитрата (ГН: $CH_6N_4O_3$) подобна структуре ТАГН, за исключением трех аминогрупп:



Молекулярная структура ГН

Молекулярная структура ТАГН

Результаты ДТА и ТГ для ГН показаны на рис. 5.9 (сплошные линии). Эндотермический пик при 487 К является фазовым изменением при переходе из твердого состояния в жидкое, и затем имеет место после этого фазового изменения очень медленная реакция. Основное разложение гуанидиннитрата начинается при температуре около 530 К и завершается при 539 К (70% потери массы). Оставшаяся 30% доля массы разлагается эндотермически при более высоких температурах. Хотя гуанидиннитрат является также энергетическим материалом ($T_f = 1370$ К и $\Delta H_f = -3,19$ МДж/кг), состоящим из фрагмента окислителя (HNO₃), связанного ионной связью, и фрагментов горючего, однако быстрой реакции газификации и экзотермической реакции не происходит. Это является значительным контрастом по сравнению с процессом разложения ТАГН. Таким образом, можно сделать вывод, что HNO₃, связанная с молекулярной структурой ТАГН, не является фрагментом для получения быстрой экзотермической реакции на первой стадии процесса разложения [26].



Температура, К



На рис. 5.10 показаны инфракрасные спектры ТАГН, термически обработанного ТАГН и ГН. Очевидно, что связи – NH₂ и – С– N в ТАГН почти полностью исчезают, когда он термически обрабатывался до появления экзотермического пика (массопотеря 27%).

Спектр термически обработанного ТАГН аналогичен спектру гуанидиннитрата (ГН). В результате разрыва связи С–N образуются разжиженные газообразные фрагменты; в термически обработанном ТАГН связь –NH₂ больше не присутствует. Это означает, что происходит разрыв связи N–NH₂ с высвобождением фрагментов NH₂ на первой стадии процесса разложения. Так как слабейшей химической связью в молекуле ТАГН является связь N–N (159 кДж/моль), то начальное разрушение связи происходит в аминогруппах. Радикалы NH₂, связанные с молекулой ТАГН, отщепляются. Массовая доля 3 (NH₂) в молекуле ТАГН составляет 0,288, которая приблизительно равна наблюдаемой потере массы (0,27) на первой стадии процесса разложения. Разница химической энтальпии между ТАГН и гуанидиннитратом составляет 344 кДж/моль, а энергия, высвобождаемая при реакции с радикалами NH₂, производящими N₂ и H₂, составляет 168 кДж/моль [26]. Эта энергия является теплом, выделяющимся на первой стадии процесса разложения ТАГН.



Рис. 5.10. ИК-спектры ТАГН, термически обработанного ТАГН и ГН

5.1.4.2 Скорость горения

Так как ТАГН состоит из кристаллических частиц, то скорость горения ТАГН может быть измерена с использованием прессованных таблеток. Скорость горения ТАГН показана на рис. 5.3 как функция давления. Каждая прессованная таблетка изготавливается с использованием частиц ТАГН диаметром 5 мкм, а плотность таблеток 1470 кг/м³, которая составляет 98% от теоретической максимальной плотности. Скорость горения увеличивается линейно в логарифмических координатах $\ln p = f (\ln r)$, а показатель степени *n* в законе скорости горения составляет 0,78, который эквивалентен показателю степени *n* в законе скорости октогена, который для сравнения показан на рис. 5.3. Скорость горения ТАГН почти в два раза больше скорости горения октогена, как показано в таблице 2.7.

5.1.4.3 Структура волны горения и теплопередача

На рис. 5.11 показана фотография пламени горящего ТГАН при давлении 0,2 МПа. Светящееся пламя ТАГН отстоит на некотором расстоянии от поверхности горения. Когда давление увеличивается, фронт светящегося пламени приближается к горящей поверхности, подобно светящемуся пламени октогена, как описано в разделе 5.1.3.



Рис. 5.11. Структура пламени ТАГН, показывающая размещение светящеегося пламени над поверхностью горения: фронт пламени приближается к поверхности горения при повышении давления (на рисунке не показано)

Расстояние отбрасывания пламени в случае двухосновных топлив и нитраминов записывается следующим образом:

$$L_g = ap^d$$
, где $d = -1,00$ (5.4)

Основываясь на анализе, связанном с уравнением (3.70), полную скорость реакции в газовой фазе $[\omega_g]$ можно записать:

$$\left[\omega_g\right] = \frac{\rho p r}{L_g} \tag{5.5}$$

$$\sim p^{m-d} \sim p^m \tag{5.6}$$

Скорость реакции увеличивается линейно в координатах $\ln [\omega_g] - \ln p$. Общий порядок реакции в газовой фазе задается зависимостью m = n - d и, как определено, составляет 1,78. Это свидетельствует о том, что скорость реакции в газовой фазе ТАГН менее чувствительна к давлению, чем в случае других топлив, например, в случае двухосновных топлив m = 2,5 [26].

Процесс теплопередачи в волне горения ТАГН состоит из трех зон, как и в случае октогена, который показан на рис. 5.5. Зона I является твердой фазой, где температура увеличивается экспоненциально от начальной температуры T_0 до температуры разложения T_u без химической реакции. Зона II является конденсированной фазой, где температура увеличивается от T_u до температуры горящей поверхности T_s с протеканием экзотермической реакции. Зона III представляет собой газовую фазу, где температура увеличивается быстро от T_s до конечной температуры горящи также при продолжении экзотермической реакции.

На рис. 5.12. показаны результаты измерений температуры в волне горения ТАГН. Температура расплавленного слоя T_u составляет около 750 К и T_s – около 950 К, причем обе температуры остаются относительно неизменными при увеличении давления.



Рис. 5.12. Профиль распределения температур в волне горения ТАГН

Толщина реакционной зоны II конденсированной фазы и обратный тепловой поток из зоны III в зону II Λ_{III} увеличиваются по мере увеличения давления, как показано на рис. 5.13. Тепловой поток в зоне II (Θ_{II}) приблизительно в 13 раз выше, чем тепловой поток в зоне III (Λ_{III}) при 0,3 МПа, как показано на рис 5.14. Теплота реакции в зоне II (Q_{II}), как определено, составляет 525 кДж/кг. Очевидно, что (Q_{II}) ТАГН приблизительно на 75% выше, чем (Q_{II}) октогена. Таким образом, более высокая скорость горения ТАГН по сравнению со скоростью горения октогена, как показано на рис. 5.3, вызвана более высоким значением (Q_{II}) ТАГН по сравнению с (Q_{II}) октогена, даже если адиабатическая температура пламени ТАГН почти на 1200 К ниже, чем для октогена. Детальное описание разложения и горения ТАГН приведено в [26].



Рис. 5.13. Обратный перенос теплового потока из газовой фазы на поверхность горения ТАГН



Рис. 5.14. Скорость выделения теплоты на поверхности горения ТАГН как функция горения

5.1.5 Динитрамид аммония (АДН)

Измерения, произведенные с помощью DSC и ДТА, показывают, что АДН, $NH_4N(NO_2)_2$ плавится при температуре 328 К, начало его разложения происходит при температуре 421 К, а экзотермический пик появляется при температуре 457 К [27]. Газификация 30% массы АДН происходит при температуре ниже температуры экзотермического пика, а оставшиеся 70% разлагаются после пиковой температуры. Разложение инициируется разложением на аммиаксодержащий и водородсодержащий динитрамид. Водородсодержащий динитрамид далее разлагается на нитрат аммония и N₂O. Конечными продуктами разложения в диапазоне температур 400-500 К являются NH₃, H₂O, NO, N₂O, NO₂ HONO и HNO₃ с общим выделением теплоты примерно 240 кДж моль⁻¹ [28]. Эти молекулы вступают в реакцию в газовой фазе, образуя O₂, H₂O и N₂ в качестве конечных продуктов реакции, и адиабатическая температура пламени достигает 3640 К. Избыточные молекулы кислорода действуют как окислитель при смешении АДН с компонентами горючего.

Структура волны горения АДН состоит из трех зон: зоны расплавленного слоя, темной зоны и зоны пламени. В зоне расплавленного слоя температура остается относительно стабильной, затем быстро повышается непосредственно над этой зоной, образуя темную зону, в которой она (температура) повышается с 1300 до 1400 К. На некотором расстоянии над зоной расплавленного слоя температура быстро повышается и создается зона пламени, в которой образуются конечные продукты горения.

Аналогично ситуации с нитроэфирами в результате горения АДН возникает двухступенчатая реакция в газовой фазе вследствие регенерации NO в N₂, которая является термомолекулярной реакцией. Обратный перенос теплового потока из (подготовительной) темной зоны в зону расплавленного слоя доминирует над процессом газификации, происходящим в ней (зоне расплавленного слоя).

5.1.6 Нитроформат гидразиния (НФГ)

НФГ N₂H₅C(NO₂)₃ плавится при температуре 397 К и полностью разлагается при температуре 439 К, сопровождаемый выделением энергии 113 кДж моль⁻¹. ДТА и ТГ анализ позволил заключить, что термическое разложение нитроформата гидразиния происходит в два этапа. Первый этап – экзотермическая реакция, сопровождаемая 60% потерей массы в диапазоне температур 389-409 К. Второй этап – другая экзотермическая реакция, сопровождаемая 30% потерей массы в диапазоне температур 409-439 К. Оба эти этапа осуществляются последовательно, а механизм разложения, по всей вероятности, срабатывает при температуре 409 К.

Как и в случае НА, процесс термического разложения нитроформата гидразиния изменяется с изменением температуры разложения. В результате воспламенительного разложения НФГ образуется нитроформат аммония, который разлагается на гидразин, нитроформ и аммиак [28]. Эти продукты вступают в реакцию, в результате которой выделяется теплота в газовой фазе и образуются продукты горения в соответствии

$$N_2H_5C(NO_2)_3 \rightarrow 2NO + CO_2 + 2H_2O + 3/2N_2 + 1/2H_2$$

Аналогично АДН структура волны горения НФГ состоит из двух газофазных зон. Однако в случае НФГ зона расплавленного слоя, наблюдаемая на АДН, не просматривается. Температура в газовой фазе быстро повышается непосредственно над разлагающейся поверхностью нитроформиата гидразиния. Затем она медленно повышается в первой газофазной зоне и снова быстро повышается в начале второй газофазной зоны с образованием конечных продуктов сгорания. Поэтому вторая реакционная зона находится на некотором расстоянии над разлагающейся поверхностью НФГ. Предполагается, что вторая реакционная зона вызывает реакцию между 2NO и 1/2H₂, образовавшихся в первой реакционной зоне, как представлено в виде

 $2NO + 1/2H_2 \rightarrow N_2 + 1/2H_2O + 3/4O_2$

Этот процесс восстановления NO является высокоэкзотермическим, но протекающим довольно медленно при низком давлении, что обусловлено наличием реакции третьего порядка, аналогичной реакции в темной зоне горения нитрополимера. Полная (итоговая) реакция НФГ представлена в следующем виде:

$$N_2H_5C(NO_2)_3 \rightarrow CO_2 + 5/2H_2O + 5/2N_2 + 3/4O_2$$
,

а адиабатическая температура пламени достигает 3120 К. При горении НФГ образуется большое количество молекул кислорода, которые служат в качестве окислителей при смешении НФГ с компонентами горючего.

5.2 Горение полимерных материалов

5.2.1 Нитроэфиры

Нитроэфиры являются либо жидкими, либо твердыми веществами и характеризуются наличием химической связи О–NO₂. Типичными нитроэфирами являются нитроцеллюлоза (НЦ) и нитроглицерин (НГл). НЦ известна как пироксилин, одноосновный порох, использованный для орудий. Поскольку НЦ – это волокнистый материал, то зерна образуются путем обработки его растворителем. С другой стороны, НГл при комнатной температуре представляет собой жидкое вещество. Его смешивают с НЦ для получения каучукоподобного энергетического материала. Эту смесь НЦ/НГл используют в ВВ и топливах. Когда эта смесь используется в орудиях и ракетах, ее называют двухосновным топливом.

Для определения механизмов разложения и горения нитроэфиров были проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования. В этом подразделе вкратце рассматриваются механизмы разложения и горения различных видов нитроэфиров, рассмотренных ранее. Очень важно понять основные факторы, управляющие процессом горения нитроэфиров, с тем чтобы можно было заранее просчитать характеристики горения. Понимание основного механизма стационарного горения является необходимым условием для создания моделей, с помощью которых можно представить скорость горения как функцию давления и начальной температуры.

5.2.1.1 Разложение метилнитрата

Простейшим нитроэфиром является метилнитрат, который имеет химическую структуру CH₃ONO₂. Процесс разложения происходит следующим образом [20, 29]:

CH₃ONO₂ →CH₃O + NO₂
$$Q_p = -147$$
 кДж/моль
→CH₂O +1/2 H₂ + NO₂ $Q_p = -34$ кДж/моль
→CO, H₂O, NO, H₂, N₂, N₂O, CH₂O, CO₂

Первые два этапа реакции являются эндотермическими, а полная реакция – экзотермической, и окончательная температура пламени составляет 1800 К. Зависимость скорости горения от давления отвечает закону скорости второго порядка; полная энергия активации согласуется с реакцией окисления NO₂, которая является самым медленным и контролирующим скорость этапом.

5.2.1.2 Разложение этилнитрата

Первый этап в разложении этилнитрата (C₂H₅ONO₂) связан снова с разрушением связи C₂H₅O–NO₂ [30] и скорость разложения подчиняется реакции первого порядка. Процесс разложения этиленгликольдинитрата может быть описан следующим образом [29]:

СH₂ONO₂ CH₂O
$$Q_p = -147 \text{ кДж/моль}$$

 $| \longrightarrow | + \text{NO}_2$
CH₂ONO₂ CH₂ONO₂ $Q_p = 113 \text{ кДж/моль}$
 $\rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$

Разрушение одной связи О–NO₂ приводит к образованию свободного радикала, который распадается на формальдегид и двуокись азота. Когда бутан-2,3диолдинитрат разлагается при атмосферном давлении, то образуются двуокись азота и ацетальдегид [31]. Однако эти компоненты реагируют быстро, образуя окись азота NO на расстоянии около 2 мм от разлагающейся поверхности. При распаде бутан-1,4-диолдинитрата образуется двуокись азота, формальдегид и этилен. Резкое увеличение температуры и быстрое уменьшение концентрации двуокиси азота и формальдегида наблюдается в пределах 1 мм разлагающейся поверхности. Полагают [31], что динитрат гликоля распадается, выделяя равные количества альдегида и двуокиси азота:

 $\begin{array}{l} R - CHONO_2 \\ | & \rightarrow 2RCHO + 2NO_2 \\ R - CHONO_2 \end{array}$

NO₂ затем превращается в NO за счет реакции окисления RCHO.

5.2.1.3 Процесс разложения нитроэфиров

Как видно из экспериментальных исследований, большинство видов нитроэфиров, по-видомому, разлагается на NO₂ и C, H, O – компоненты за счет разрушения связи O–NO₂ на начальной стадии. Сильное тепловыделение имеет место в газовой фазе вблизи разлагающейся поверхности, что обусловлено восстановлением NO_2 в NO с сопровождающимся окислением компонентов типа C, H, O в H₂O, CO и CO₂. Восстановление NO, однако, очень медленный процесс, и эта реакция не наблюдается при разложении некоторых видов нитроэфиров. Даже когда реакция имеет место, тепловыделение не делает вклад в обратный тепловой поток к поверхности, потому что реакция происходит на достаточном удалении от поверхности.

Процесс разложения делится, в основном, на три этапа в случае простых нитроэфиров:

Этап 1: $RNO_2 \rightarrow NO_2 +$ органические молекулы (главным образом альдегиды)

Этап 2: NO₂ + промежуточные органические продукты стадии 1 →NO + H₂, CO, CO₂, H₂O и т.д. при низком давлении.

Этап 3: NO + H₂, CO и т.д. \rightarrow N₂, CO₂, H₂O и т.д. при высоком давлении.

Стадия 2 имеет место при высоком или низком давлении.

Процесс разложения двухосновных топлив является автокаталитическим, причем NO₂ сначала выделяется и затем реагирует, увеличивая скорость выделения двуокиси азота [32]. Первым этапом разложения является разрыв связи RO–NO₂ с последующим получением сложных органических газов [33].

Реакция формальдегида и окислов азота происходит очень быстро при температурах выше 430 К; NO₂ в значительной степени восстанавливается в окись азота (NO), а альдегид окисляется в моноокись углерода (CO), углекислый газ (CO₂) и воду (H₂O). [34]. Этот процесс подробно обсуждается в разделе 5.2.1.4.

5.2.1.4 Реакции NO₂ и NO в газовой фазе

Из обсуждения в предыдущем разделе становится очевидно, что прежде всего NO_2 , а затем NO являются основными окислителями, образованными в пламенах нитроэфиров. Реакция NO_2 с альдегидами играет важную роль при горении нитроэфиров, поскольку эти молекулы являются основными продуктами разложения этих материалов на первой стадии горения. Pollard и Wyatt изучили процесс горения смесей HCHO/NO₂ при давлении ниже атмосферного [34]. Они нашли, что реакция при температурах выше 433 К протекает очень быстро, при этом NO_2 почти полностью восстанавливается до NO, а альдегид окисляется с образованием CO, CO₂ и H₂O. Они установили, что порядок реакции одинаков в случае обоих реагентов. Такие же результаты были получены McDowell и Thomas [35]. Предполагаемые этапы реакции следующие:

 $CH_2O + NO_2 \rightarrow CH_2O_2 + NO$ $CH_2O_2 \rightarrow CO + H_2O$ $CH_2O_2 + NO_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + NO$

Скорость распространения пламени не зависит от давления; максимальная скорость составляет 1,40 м/с в случае использования смеси, содержащей 43,2 моль % НСНО. Скорость в значительной степени зависит от соотношения компонентов смеси; например, она падает на половину этой величины (этого зна-

чения) в случае использования смеси, содержащей 60% HCHO. Powling и Smith измерили скорости распространения пламени от смесей CH₃CHO/NO₂ [31]. Доказано, что скорость чрезвычайно чувствительна к соотношению компонентов CH₃CHO/NO₂, как установили Pollard и Wyatt на пламени HCHO/NO₂. При 37% CH₃CHO скорость составляет ~ 0,10 м/с, а в случае 60% CH₃CHO она уменьшается до 0,04 м/с.

Горение H_2 , CO и углеводородов с NO представляет важность в обеих зонах (темной зоне и зоне пламени) топлив на основе нитрополимера. Хорошо известно, что NO ведет себя по-разному в процессах горения, так, например, при определенных концентрациях она может катализировать реакцию, ускоряя процесс, тогда как при других концентрациях она может ингибировать (тормозить) реакцию. Sawyer и Glassman [36] предприняли попытку изучить реакцию между H_2 и NO в проточном реакторе при давлении 0,1 МПа. Используя широкий диапазон соотношений компонентов смеси, они установили, что при температуре ниже температуры разложения (диссоциации) NO реакция не происходила, кроме того случая, когда присутствовали некоторые радикалы. Смеси CO и NO тоже воспламеняться при температуре 1720 К.

Cummings [37] измерил скорость горения смеси NO и H_2 в пламени горелки в широком диапазоне давлений и установил, что она не зависит от давления (~0,56 м/с) между 0,1 и 4,0 МПа. Однако Stauss и Edse [38] нашли, что при соотношении компонентов смеси 1:1 скорость горения увеличилась с 0,56 до 0,81 м/с при давлении 5,2 МПа.

Sawyer [39] провел обширное экспериментальное изучение механизмов реакции NO₂ и NO и установил, что реакция H_2 с NO₂ протекает в три раза быстрее, чем реакция H_2 со смесью NO/O₂ в соотношении 2:1, а между H_2 и NO реакции вообще не было.

Обычно при расчете скоростей распространения пламени от предварительно смешанного газа предполагается, что результирующая реакция в газовой фазе является реакцией второго порядка. Однако хорошо известно, что реакции окисления с участием NO обычно являются тримолекулярными, например [40-42]:

 $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Экспериментальные результаты, полученные Hinshelwood и Green [42], позволили подтвердить следующий механизм реакции между NO и H₂:

 $2NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O_2$ (медленная)

 $H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O$ (быстрая)

Измеренный порядок итоговой реакции изменяется между 2.60 и 2.89. Однако Pannetier и Souchay [43] предположили невозможность возникновения вышеуказанной реакции вследствие невероятной природы тримолекулярного процесса. Они предположили, что

2NO \implies N₂O₂ (быстрая) N₂O₂ + H₂ \rightarrow N₂ + H₂O₂ (медленная) H₂O₂ + H₂ \rightarrow 2H₂O (быстрая)

В вышеуказанной последовательности реакций медленная реакция с участием N_2O_2 является регулирующей скорость ступенью. Реакция с участием NO является достаточно быстрой, чтобы поддержать равновесие с N_2O_2 . Следовательно, можно предложить, что скорость образования N_2 и H_2O – третьего порядка по сравнению с NO и H_2 . Общая сумма этих реакционных ступеней фактически третьего порядка, хотя элементарные реакции являются все бимолекулярными, т.е. второго порядка.

Итак, реакции в газовой фазе между альдегидами и NO_2 происходят легко и являются экзотермическими. Скорость реакции в значительной степени зависит от соотношения компонентов смеси альдегид/ NO_2 и увеличивается с увеличением концентрации NO_2 в обогащенных альдегидом смесях. С другой стороны, при температуре ниже 1200 К реакции в газовой фазе с участием NO, вероятно, не происходят. По всей вероятности, итоговая химическая реакция с участием NO является реакцией третьего порядка; это означает, что она зависит от давления. Обсуждаемые выше реакции представляют важность для понимания механизмов реакций в газовой фазе топлив на основе нитрополимера.

5.2.2 Полиглицидилазид (ГАП)

5.2.2.1 Термическое разложение и скорость горения

Концевые функциональные группы ОН - форполимера ГАП отверждаются NCO - группами гексаметилендиизоцианата и поперечно сшиваются триметилолпропаном (ТМП), чтобы получить сополимер ГАП, состоящий из 84,8% форполимера ГАП, 12% гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и 3,2% ТМП, как показано на рис. 4.8. Термохимические данные для сополимера ГАП, полученные методом ДТА и термогравиметрией (ТГ), показаны на рис. 5.15. Экзотермический пик, сопровождаемый потерей массы при температуре между 475 и 537 К приписывается реакциям разложения и газификации. Двухстадийная реакция газификации имеет место, причем первая стадия происходит быстро, сопровождаемая тепловыделением, а вторая стадия протекает относительно медленно без тепловыделения [44]. Энергия активации первой стадии экзотермической газификации составляет 174 кДж/моль.

Термически разложившийся сополимер ГАП получается при 532 К с $\beta = 0.25$, где β – массовая доля потери веса, полученная при термораспаде [44]. Экзотермический пик уменьшается, и первая стадия реакции завершается при 529 К с $\beta = 0.25$, как показано на рис. 5.15. Термически разложившийся сополимер ГАП, который получается путем прекращения нагрева в конце первой стадии реакции (537 К с $\beta = 0.42$), не показывает экзотермического пика. Экзотермическая реакция сополимера ГАП происходит только на ранней стадии разложения и не происходит при газификации оставшейся массы.



Рис. 5.15. Разложение термически деструктированного ГАП, показывающее, что экзотермический пик уменьшается по мере увеличения массовой доли разложения

Доля атомов азота в сополимере ГАП уменьшается линейно по мере увеличения β , как показано на рис. 5.16. Массовая доля атомов азота, равная 0,68, содержалась на первой стадии реакционного процесса ($\beta < 0,41$), и оставшаяся массовая доля атомов азота (0,32) газифицируется на второй стадии реакционного процесса ($\beta > 0,41$). Аналогично высвобождению атомов азота, атомы водорода, углерода и кислорода из сополимера ГАП также высвобождаются линейно по мере увеличения β в диапазоне $\beta < 0,41$.

Инфракрасный анализ сополимера ГАП до и после термического разложения показывает, что абсорбция (поглощение) тройной связи в азоте наблюдается в сополимере ГАП ($\beta = 0$) в районе волнового числа 2150 см⁻¹ [44]. Поглощение тройной связи азота прекращается полностью при термическом разложении ($\beta = 0,41$). Связи – N₃ в сополимере ГАП разлагаются термически при температуре выше 537 К, выделяя N₂. Таким образом, газификация сополимера ГАП, наблюдаемая на первой стадии, происходит за счет отщепления двух атомов азота, сопровождаемого тепловыделением. Оставшиеся С, Н, О фрагменты разлагаются на второй стадии без тепловыделения.





Рис. 5.17. Скорость горения сополимера ГАП при трех различных температурах

Скорость горения сополимера ГАП увеличивается линейно по мере увеличения давления в логарифмических координатах $\ln p - \ln r$, как показано на рис. 5.17. Показатель степени в законе скорости горения при постоянной началь-

ной температуре, определенный по уравнению (3.71), составляет 0,44. Температурная чувствительность скорости горения, определяемая уравнением (3.73), при постоянном давлении составляет 0,010 К⁻¹.

5.2.2.2 Структура волны горения

Волна горения сополимера ГАП подразделяется на три зоны: зона I является нереакционноспособной зоной теплопроводности, зона II – зона реакции в конденсированной фазе и зона III – зона газофазной реакции, в которой образуются конечные продукты реакции. Реакция разложения происходит при T_u в зоне II и реакция газификации завершается при T_s в зоне II. Схема этой реакции подобна схеме реакций октогена или ТАГН, показанной на рис. 5.5.



Рис. 5.18. Обратный тепловой поток из газовой фазы на поверхность горения и тепловой поток, испускаемый поверхностью горения глицидилазидного сополимера как функция давления

Используя уравнения (5.1) и (5.2), тепловой поток в зоне II (Θ_{II}) и тепловой поток в зоне III (Λ_{III}) определяют данными по профилю температур в волне горения. Как показано на рис. 5.18, оба тепловых потока Θ_{II} и Λ_{III} увеличиваются линейно по мере увеличения давления в логарифмических координатах:

 $\Theta_{\rm II} \sim p^{0,75}$ и $\Lambda_{\rm III} \sim p^{0,80}$.

Теплота реакции в зоне II (Θ_{II}), как определено, составляет 624 кДж/кг [44]. Следует отметить, что теплота реакции в зоне II октогена составляет 300 кДж/кг, даже если адиабатическая температура пламени октогена на 1900 К выше, чем для сополимера ГАП. Кроме того, Λ_{III} ГАП одного и того же порядка, что Λ_{III} октогена; однако Θ_{II} ГАП приблизительно в 10 раз больше, чем Θ_{II} октогена, как показано на рис. 5.6.
5.2.3 Бис-азидометил оксетан (ВАМО)

5.2.3.1 Термическое разложение и скорость горения

Когда ВАМО нагревается, имеет место экзотермическая реакция газификации, и она завершается, когда потери массы достигают 0,35, как показано на рис. 5.19. В течение этого процесса газификации происходит расщепление двух тройных связей азота в ВАМО, при этом образуется азот и реакция сопровождается тепловыделением [45]. Оставшаяся часть продолжает газифицироваться без экзотермической реакции в диапазоне высоких температур. В качестве примера на рис. 5.19 показано термическое разложение ВСМО. В течение процесса газификации экзотермической реакции не происходит. На рис. 5.20 показана температура разложения T_d и температура экзотермического пика T_P как функция скорости нагрева ВАМО. Обе температуры смещаются в область более высоких температур, как видно на графике, построенном в координатах ln (Θ/T^2) и 1/T, при увеличении скорости нагрева Θ . Энергия активации разложения составляет 158 кДж/моль [30].



Рис. 5.19. ВАМО, содержащий связи С–N₃, разлагается с быстрым выделением тепла, сопровождаемым потерей массой 0,3. С другой стороны ВСМО, содержащий связи С–Cl, разлагается относительно спокойно без тепловыделения.

Теплота разложения Q_d сополимера ВАМО, состоящего из различных уровней плотности связи N₃, ξ (N₃), показана на рис. 5.21 как функция плотности связи N₃ в сополимере ВАМО. Форполимер ВАМО сополимеризуется с тетрагидрофураном. Плотность связей N₃ изменяется с изменением соотношения между форполимером ВАМО и тетрагидрофураном.

Зависимость между Q_d (МДж/кг) и ξ (N₃) (моль/мг), измеренная с помощью ДСК (дифференциального сканирующего калориметра), представлена в [46] и может быть записана как

$$Q_{\rm d} = 0.6 \,\xi \,({\rm N}_3) - 2.7 \tag{5.7}$$

Теплота разложения увеличивается линейно с увеличением плотности связей N₃.



Плотность связей N₃, моль/мг

Рис. 5.20. Температура экзотермического пика и температура разложения ВАМО смещаются в область более высоких температур при увеличении скорости нагрева

Рис. 5.21. Теплота разложения увеличивается по мере увеличения плотности связей N₃ в пределах сополимера ВАМО

Реакционная зона конденсированной фазы термообработанного при горении сополимера ВАМО идентифицирована с помощью анализа инфракрасного спектра (IR). В ненагретой зоне видны поглощения связей N_3 , С–О, С–Н и N–H. В зоне реакции на поверхности (0 – 0,5 мм ниже поверхности горения) поглощение полос связей N_3 исчезает. Однако поглощение полос С–О, С–Н и N–H остается таким же, как в ненагретой зоне. Это свидетельствует о том, что экзотермическая реакция сопровождается разрывом связей N_3 в подповерхностных и поверхностных реакционных зонах [45].

Скорость горения при $T_0 = 293$ К сополимера ВАМО показана на рис. 5.22 как функция Q_d и ξ (N₃). Линейная зависимость скорости горения г (мм/с) в полулогарифмических координатах при 3 МПа может быть представлена следующим образом:

$$r = 1,84 \times 10^{-4} \exp(1,14Q_{\rm d}) \tag{5.8}$$

Скорости горения сополимера ВАМО, полученного при соотношениях ВАМО/ТГ $\Phi = 70/30, 60/40$ и 50/50, показаны на рис. 5.23 как функции давления [31].



Рис. 5.22. Скорость сополимера ВАМО увеличивается с увеличением теплоты разложения и также с увеличением плотности связей N₃

Скорость горения ВАМО-сополимера увеличивается линейно в координатах ln *p*-ln *r* по мере увеличения давления при постоянной температуре T_0 . Скорость горения очень чувствительна к соотношению смеси ВАМО и ТГФ. Кроме того, скорость горения сополимера ВАМО также чувствительна к T_0 . Скорость горения сополимера ВАМО и ТГФ при соотношении 60/40 увеличивается довольно сильно, когда T_0 увеличивается при *p* = const, как показано на рис. 5.24.



Рис. 5.23. Скорость горения сополимера ВАМО/ТГФ увеличивается по мере увеличения массовой доли ВАМО при постоянном давлении

Рис. 5.24. Влияние начальной температуры скорости горения ВАМО/ТГФ при соотношении 60/40

Скорость горения характеризуется зависимостью:

 $r = 0,55 \times 10^{-3} p^{0,82}$ при T₀ = 243 K $r = 2,20 \times 10^{-3} p^{0,61}$ при T₀ = 343 K

Температурная чувствительность скорости горения, определяемая уравнением (3.73), составляет 0,0112/К при 3 МПа.

5.2.3.2 Структура волны горения и теплопередача

В процессе горения сополимера ВАМО в инертной атмосфере под давлением газообразные и содержащие углерод твердые фрагменты образуются экзотермически на горящей поверхности. Температура в волне горения сополимера ВАМО увеличивается с начальной температуры T_0 до температуры горящей поверхности T_s , затем до температуры пламени T_f . Температура горящей поверхности сополимера ВАМО, состоящего из ВАМО и ТГФ в соотношении 60/40, увеличивается по мере того, как T_0 увеличивается при постоянном давлении p = 3 МПа, $T_s = 700$ К при $T_0 = 243$ К и $T_s = 750$ К при $T_0 = 343$ К. Влияние T_0 на T_s , определяемое как (dT_s/dT_0)_p, составляет 0,50 [46].

Как показано на рис. 5.25, температурный градиент в газовой фазе при $T_0 = 243$ К и p = 3 МПа достигает максимума на горящей поверхности и уменьшается с увеличением расстояния от горящей поверхности и становится равным нулю на расстоянии 1,1 мм от горящей поверхности. Когда начальная температура T_0 увеличивается с 243 до 343 К, то температурный градиент увеличивается и становится равным нулю на расстоянии около 0,7 мм от горящей поверхности.

Уравнение сохранения энергии в газовой фазе при стационарном горении описывается зависимостью (ур. 3.41). Если предположить, что физические свойства λ_g и c_g являются постоянными в газовой фазе, то уравнение (3.41) может быть представлено следующим образом [46, 47]:

$$q_d(x) + q_v(x) + q_c(x) = 0 \tag{5.9}$$

$$q_d(x) = \lambda_g d^2 T/dx^2$$
 – тепловой поток за счет теплопроводности (5.10)

$$q_{\nu}(x) = -mc_g dT/dx$$
 – тепловой поток за счет конвекции (5.11)

 $q_{c}(x) = Q_{e}\omega_{e}(x)$ – тепловой поток за счет химической реакции (5.12)

Полная скорость в газовой фазе $[\omega_{g}]$ может быть записана как

$$\left[\omega_g\right] = \int_0^\infty \omega_g(x) dx = m \tag{5.13}$$

Используя данные, представленные на рис. 5.24 и данные по температурному градиенту, представленные на рис. 5.25, тепловые потоки, определяемые уравнениями (5.10)-(5.12), являются функцией расстояния от горящей поверхности. Как показано на рис. 5.25, $q_c(x)$ является самым высоким на поверхности горения и уменьшается по мере увеличения расстояния от горящей поверхности как при низкой, так и при высокой начальной температурах [46]. Конвективный тепловой поток $q_c(0)$ при 343 К в 3,3 раза выше $q_c(0)$ при 243 К, и реакционное расстояние для завершения реакции в газовой фазе составляет 1,1 мм при $T_0 = 243$ К и 0,7 мм при $T_0 = 343$ К. Используя данные рис. 5.24 и 5.25 и уравнение (5.13), [ω_g] составляет 1,58×10³ кг/(м³ с) при $T_0 = 243$ К и 7,62×10³ кг/(м³ с) при $T_0 = 343$ К.

Подставляя данные по *T*_s, полученные экспериментально из уравнений (3.75) и (3.76), получим [46]:

 $Q_{\rm s}$ = 457 кДж/кг при T₀ = 243 К

 $Q_{\rm s} = 537$ кДж/кг при $T_0 = 343$ К



Рис. 5.25. Температурный градиент, тепловой поток за счет теплопроводности, конвективный тепловой поток и тепловой поток за счет химической реакции как функции расстояния от горящей поверхности при 3 МПа (начальная температура 243 и 343 К) для сополимера при соотношении ВАМО/ТГФ = 60/40

Подставляя T_s и Q_s в уравнения (3.75) и (3.76), получаем, что температурная чувствительность газовой фазы Φ , определяемая уравнением (3.79) и твердой фа-

зы Ψ , определяемая уравнением (3.80), составляет 0,0028 К⁻¹ и 0,0110 К⁻¹, соответственно; Ψ приблизительно в четыре раза больше Φ . Рассчитанное значение σ_p , характеризуемое суммой Φ и Ψ , как определено, составляет $\sigma_p = 0,014$ К⁻¹, которая приблизительно равна σ_p , полученной в экспериментах по определению скорости горения. Теплота реакции на горящей поверхности является доминирующим фактором, влияющим на температурную чувствительность скорости горения ВАМО-сополимера.

Ссылки

- 1. Arden, E.A., Powling, J., and Smith, W. A. W., Observations on the Burning Rate of Ammonium Perchlorate, Combustion and Flame, Vol. 6, No.1, 1962, pp.21-33.
- 2. Levy, J.B. and Friedman, R., Further Studies of Ammoniurm Perchlorate Deflagration, 8 th Symposium (International) on Combustion, The Williams & Wilkins, Baltimore (1962), pp.663-672.
- **3.** Bircumshaw, L.L. and Newman, B.H., The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate I, Proceedings of the Royal Society, Vol. A227, No.1168, 1954, pp.115-132; see also Bircumshaw, L.L. and Newman, B.H., The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate II, Proceedings of the Royal Society, Vol. A227, No. 1169, 1955, pp.228-241.
- 4. Jacobs, P. W. M. and Pearson, G. S., Mechanism of the Decomposition of Ammonium Perchlorate, Combustion and Flame, Vol. 13, 1969, pp. 419-429.
- 5. Jacobs, P. W. M. and Whitehead, H. M., Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate, Chemical Reviews, Vol. 69, 1969, pp.551-590.
- **6.** Jacobs, P. W. M. and Powling, J., The Role of Sublimation in the Combustion of Ammonium Perchlorate Propellants, Combustion and Flame, Vol. 13, 1969, pp.71-81.
- 7. Hightower, J.D. and Price, E.W., Combustion of Ammonium Perchlorate, 11 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1967, pp.463-470.
- 8. Steinz, J. A., Stang, P. L., and Summerfield, M., The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellants, Aerospace and Mechanical Sciences Report No. 830, Princeton Uninersity, 1969.
- 9. Bckstead, M. W., Derr, R. L., and Price, C. F., The Combustion of Solid Monopropellants and Composite Propellants, 13 th Symposium (International on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1971, pp. 1047-1056.
- **10.** Manelis, G. B., and Strunin, V. A., The Mechanism of Ammonium Perchlorate Burning, Combustion and Flame, Vol. 17, 1971, pp. 69-77.
- 11. Brill, T. B., Brush, P. J., and Patil, D. G., Thermal Decomposition of Energetic Materials 60. Major Reaction Stages of a Simulated Burning Surface of NH4ClO4, Combustion and Flame, Vol. 94, 1993, pp. 70-76.

- **12.** Mitani, T., and Niioka, T., Double-Flame Structure in AP Combustion, 20 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1984), pp. 2043-2049.
- **13.** Guirao, C., and Williams, F. A., A Model for Ammonium Perchlorate Deflagration Between 20 and 100 atm, AIAA Journal, Vol. 9, 1971, pp. 1345-1356.
- 14. Tanaka, M., and Beckstead, M, W., A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate, AIAA 96-2888, 32 nd AIAA Joint Propulsion Conference, AIAA, Reston, VA, 1996.
- **15.** Sarner, S. F., Propellant Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York (1966).
- 16. Boggs, T. L., The Thermal Behavior of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), Fundamentals of Solid-Propellant Combustion (Eds.: Kuo, K. K., and Summerfield, M.), Progress in Astronautics Aeronautics, Vol. 90, Chapter 3, AIAA, New York, 1984.
- 17. Kubota, N., Combustion Mechanism of HMX, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 14, 1989, pp. 6-11.
- Suryanarayana, B., Graybush, R. J., and Autera, J. R., Thermal Degradation of Secondary Nitramines: A Nitrogen Tracer Study of HMX, Chemistry and Industry, Vol. 52, 1967, p. 2177.
- **19.** Kimura, J., and Kubota, N., Thermal Decomposition Process of HMX, Propellants and Explosives, Vol. 5, 1980, pp. 1-8.
- Fifer, R. L., Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion (Eds.:Kuo, K. K., and Summerfield, M.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 4, AIAA, New York, 1984.
- Beal, R. W., and Brill, T. B., Thermal Decomposition of Energetic Materials 77. Behavior of N-N Bridged Bifurazan Compounds on Slow and Fast Heating, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 241-246.
- **22.** Beal, R. W., and Brill, T. B., Thermal Decomposition of Energetic Materials 78. Vibrational and Heat of Formation Analysis of Furazans by DFT, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 247-254.
- Nedelko, V. V., Chukanov, N. V., Raevskii, A. V., Korsounskii, B. L., Larikova, T. S., Kolesova, O. I., and Volk, F., Comparative Investigation of Thermal Decomposition of Various Modifications of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 255-259.
- **24.** Häuβler, A., Klapötke, T. M., Holl, G., and Kaiser, M., A Combined Experimental and Theoretical Study of HMX (Octogen, Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) in the Gas Phase, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 12-15.
- 25. Hinshelwood, C. N., The Kinetics of Chemical Change, Oxford University Press, Oxford, 1950.

- **26.** Kubota, N., Hirata, N., and Sakamoto, S., Combustion Mechanism of TAGN, 21 st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986, pp. 1925-1931.
- 27. Santhosh, G., Venkatachalam, S., Krishnan, K., Catherine, B. K., and Ninan, K. N., Thermal Decomposition Studies on Advanced Oxidiser:Ammonium Dinitramide, Proceedings of the 3 rd International Conference on High-Energy Materials, Thiruvananthapuram, India, 2000.
- 28. Varma, M., Chatterjee, A. K., and Pandey, M., Ecofriendly Propellants and Their Combustion Characteristics Advances in Solid Propellant Technolody, 1 st International HEMSI Workshor (Eds.: Varma, M., and Chatterjee, A. K.) Birla Institute of Technology, India, 2002, pp. 144-179.
- **29.** Adams, G. K., and Wiseman, L. A., The Combustion of Double-Base Propellants, Selected Combustion Problems, Butter-worth's Scientific Publications, London, 1954, pp. 277-288.
- **30.** Adams, G. K., The Chemistry of Solid Propellant Combustion: Nitrate Esters of Double-Base Systems, Proceedings of the 4 th Symposium on Naval Structural Mechanics, Purdue University, Lafayette, IN (1965), pp.117-147.
- **31.** Powling, J., and Smith, W. A. W., The Combustion of the Butane-2,3- and 4-Diol Dinitrates and Some Aldehyde-Nitrogen Dioxide Mixtures, Combustion and Flame, Vol. 2, No.2, 1958, pp.157-170.
- **32.** Hewkin, D. J., Hicks, J. A., Powling, J., and Watts, H., The Combustion of Nitric Ester-Based Propellants: Ballistic Modification by Lead Compounds, Combustion Science and Technology, Vol. 2, 1971, pp.307-327.
- **33.** Robertson, A.D., and Napper, S. S., The Evolution of Nitrogen Peroxide in the Decomposition of Gun Cotton, Journal of the Chemical Society, Vol. 91, 1907, pp. 764-786.
- **34.** Pollard, F. H., and Wyatt, P. H., Reactions Between Formaldehyde and Nitrogen Dioxide; Part III, The Determinational of Flame Speeds, Transactions of the Faraday Society, Vol. 46, No. 328, 1950, pp. 281-289.
- **35.** McDowell, C. A., and Thomas, J. H., Oxidation of Aldehydes in the Gaseous Phase; Part IV. The Mechanism of the Inhibition of the Gaseous Phase Oxidation of Acetaldehyde by Nitrogen Peroxide, Transactions of the Faraday Society, Vol. 46, 336, 1950, pp. 1030-1039.
- **36.** Sawyer, R. F., and Glassman, I., The Reactions of Hydrogen with with Nitrogen Dioxide Oxygen, and Mixtures of Oxygen and Nitric Oxide , 12 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1969, pp. 469-479.
- **37.** Cummings, G. A. McD., Effect of Pressure on Burning Velocity of Nitric Oxide Flames, Nature, No. 4619, May 1958, p. 1327.
- **38.** Strauss, W. A., and Edse, R., Burning Velocity Measurements by the Constant Pressure Bomb Method, 7 th Sumposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1958, pp. 377-385.

- **39.** Sawyer, R. F., The Homogeneous Gas-Phase Kinetics of Reactions in Hydrazine-Nitrogen Tetraoxide Propellant System, Ph. D. Thesis, Princeton University, 1965.
- **40.** Heath, G. A., and Hirst, R., Some Characteristics of the High-Pressure Combustion of Double-Base Propellants, 8 th Symposium (International) on Combustion Williams & Wilkins Co., Baltimore, 1962, pp. 711-720.
- **41.** Penner, S. S., Chemistry Problems in Jet Propulsion, Pergamon Press, New York, 1957.
- **42.** Hinshelwood, C. N., and Green, T. E., The Interaction of Nitric Oxide and Hydrogen and the Molecular Statictics of Termolecular Gaseous Reactions, J. Chem. Soc., 1926, pp. 730-739.
- **43.** Pannetier, G., and Souchay, P., Chemical Kinetics, Elsevier Publishing Co., New York, 1967.
- 44. Kubota, N., and Sonobe, Combustion Mechanism of Azide Polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 13, 1988, pp. 172-177.
- **45.** Miyazaki, T., and Kubota, N., Energetics of BAMO, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 17, 1992, pp. 5-9.
- **46.** Kubota, N., Combustion of Energetic Azide Polymers, Journal of Propulsion and Power, Vol. 11, No. 4, 1995, pp.677-682.
- 47. Kubota, N., Propellant Chemistry, Journal of Pyrotechnics, 11, 2000, pp. 25-45.

Глава 6 Горение двухосновных топлив

6.1 Горение топлив на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина

6.1.1 Характеристики скорости горения

Со времени открытия двухосновных топлив, также иногда называемых бездымным порохом, многочисленные исследователи пытались улучшить и исследовать их характеристики горения. В начале двадцатого столетия было установлено, что скорости горения многих двухосновных топлив подчиняются зависимости, известной как закон Уэля (Vielle's), представляемой уравнением (3.68), согласно которой скорость горения пропорциональна давлению в степени *n*, которая известна как показатель в законе скорости горения. В соответствии с этим были выполнены обширные экспериментальные и теоретические исследования по горению двухосновных топлив и предложен целый ряд моделей горения, которые описывают структуру волны горения и характеристики скорости горения. Некоторые из этих результатов систематизированы в ссылках [1-6]. Модель горения была представлена впервые Крауфордом, Хаджеттом и Мак Бреди [7], теоретические модели были предложены Райсом и Джинеллом [8] и Гарром и Кроуфордом [9]. Модели описывают фундаментальный процесс горения и скорость – определяющие параметры. Фотографическое наблюдение структуры пламени впервые было сделано Геллером и Гордоном [10], а затем Куботой [11], Эйзенрайха [12] и Аоки и Куботой [13].

Для получения тепла в процессе горения определенный окислитель с нитратной группой, освобождаемой при термическом разложении, реагирует с другими молекулярными продуктами разложения. При проверке подробностей этого процесса стремятся понять, как они объясняют глобальные характеристики двухосновных топлив, например такую, как зависимость скорости горения от давления. Типичные скорости горения двухосновных топлив показаны на рис. 6.1 и 6.2. Скорость горения каждого топлива увеличивается линейно с давлением в логарифмических координатах $\ln p - \ln r$. Хотя скорость горения увеличивается по мере увеличения плотности энергии H_{exp} , содержащейся в двухосновном топливе при одном и том же давлении, показатель степени в законе скорости горения *n* составляет 0,64 и, по-видимому, не зависит от H_{exp} (колеблется в пределах от 3,47 до 4,59 МДж/кг).



Рис. 6.1. Скорость горения увеличивается с увеличением плотности энергии двухосновных топлив на базе НЦ-НГл при постоянном давлении; показатель степени в законе скорости горения остается неизменным, когда изменяется плотность энергии



Рис. 6.2. Скорость горения двухосновного топлива увеличивается по мере увеличения теплоты взрыва при постоянном давлении

6.1.2 Структура волны горения

Волна горения двухосновного топлива состоит из следующих пяти последовательных зон, как показано на рис. 6.3 [7, 10, 13, 14]:

(I) зона теплопроводности;

(II) зона твердофазной реакции;

(III) зона газификации;

(IV) темная зона;

(V) зона пламени.

(I) Зона теплопроводности. Хотя тепловой эффект передается за счет теплопроводности от поверхности горения, химических изменений не происходит. Температура увеличивается от начальной температуры топлива T_0 до температуры T_u начала реакции в твердой фазе.

(II) Зона реакции в твердой фазе. Двуокись азота и альдегиды образуются в процессе термического разложения. Этот реакционный процесс происходит эндотермически в твердой фазе и/или на поверхности горения. Поверхность раздела между твердой фазой представляет собой тонкий слой системы твердое тело/газ и/или твердое тело/жидкость/газ. Двуокись азота с экзотермическим эффектом окисляет альдегиды на граничном слое поверхности раздела. Таким образом, общая реакция в зоне твердофазной реакции, по-видимому, является экзотермической. Зона твердофазной реакции является очень тонкой и температура в ней приблизительно равна температуре поверхности горения.

(III) Зона газификации. Основные компоненты разложения – двуокись азота, альдегиды и другие виды углеводородов С, Н, О и НС реагируют между собой, образуя окись азота (NO), двуокись углерода, моноокись углерода, воду, водород и карбонизированные материалы. Этот реакционный процесс происходит очень быстро на ранних стадиях в зоне газофазной реакции чуть выше поверхности горения.

(IV) Темная зона. Здесь происходят реакции окисления между продуктами, образующимися в зоне реакции газификации. Окись азота, моноокись углерода, водород и карбонизированные фрагменты реагируют, образуя азот, двуокись углерода, воду. Эти экзотермические реакции протекают очень медленно при условии, что температура и давление достаточно высокие.

(V) Зона пламени. Реакция в темной зоне происходит быстро после определенного индукционного периода и приводит к образованию зоны пламени, в которой окончательные продукты сгорания образуются и при этом продукты сгорания находятся в состоянии теплового равновесия. Если давление низкое, ниже 1 МПа, то зона пламени не образуется, потому что реакция восстановления окиси азота слишком медленная, чтобы получить азот.

Зона реакции в твердой фазе также называется "подповерхностной" или глубинной зоной реакции, или зоной реакции в конденсированной фазе. Реакция в темной зоне является индукционной зоной для получения зоны пламени. Таким образом, темная зона также называется "зоной подготовки" для получения светящегося пламени. Так как зона пламени светящаяся, то она называется "зоной светящегося пламени".



Рис. 6.3. Структура волны горения двухосновного топлива

Фотографические наблюдения структуры пламени полезны для понимания результирующих характеристик горения двухосновного топлива. На рис. 6.4 показаны фотографии пламени двухосновного топлива при трех различных давлениях.



Рис. 6.4. Типичные фотографии пламени двухосновного топлива на базе нитроцеллюлозы и нитроглицерина

	<i>р</i> , МПа	<i>r</i> , мм/с
(a)	1,0	2,2
(b)	2,0	3,1
(c)	3,0	4,0

Образец топлива горит в прутковой камере типа трубы, в которой создается давление с помощью сжатого азота. Темная зона четко выделяется между поверхностью горения и зоной светящегося пламени. Длина темной зоны L_d , определяемая как расстояние между поверхностью горения и фронтом светящегося пламени (длина зоны газификации L_z включена в L_d , так как $L_d >> L_z$), уменьшается по мере увеличения давления, то есть светящееся пламя приближается к поверхности горения по мере увеличения давления.

Тепловая структура волны горения двухосновного топлива понятна из температурных профилей волны горения. В зоне твердофазной реакции температура в твердой фазе увеличивается быстро от начальной температуры T_0 до температуры начала реакции в твердой фазе T_u несколько ниже температуры поверхности горения T_s . Температура продолжает увеличиваться быстро от T_s до температуры в конце зоны газификации T_d , которая эквивалентна начальной температуре в темной зоне. В темной зоне температура увеличивается относительно медленно и толщина темной зоны намного больше, чем толщина зоны реакции в твердой фазе или в зоне газификации. Между темной зоной и зоной пламени температура увеличивается быстро и достигает максимальной температуры пламени T_g в зоне пламени, то есть адиабатической температуры пламени T_g .

Таким образом, структура волны горения двухосновного топлива, по-видимому, является двухступенчатой реакцией в газовой фазе: зоне газификации и темной зоне. Толщина зоны газификации действительно зависит от химической кинетики газообразных компонентов, выделяющихся на горящей поверхности, которая, в свою очередь, зависит от давления. Толщина уменьшается с повышением давления, приводя к увеличенному температурному градиенту. Поэтому тепловой поток за счет теплопроводности из газовой фазы к твердой фазе увеличивается с повышением давления. Длина темной зоны, то есть расстояние до установления пламени, уменьшается по мере повышения давления. Следовательно, светящийся фронт пламени приближается к горящей поверхности, как показано на рис. 6.4. Поскольку длины зоны газификации и темной зоны уменьшаются изза повышения давления, то одновременно происходит увеличение скорости горения [10, 13].

В соответствии с результатами многочисленных анализов [7, 10] продуктов сгорания двухосновных топлив обнаружили только очень незначительные количества окиси азота (NO) (~1%) при высоких давлениях, которые почти полностью расходовались в конечном светящемся пламени. В темной зоне обнаружили достаточно большие количества NO при низких (~30%) и при высоких (~20%) давлениях [7, 10]. Основная реакция окисления, в результате которой генерируется теплота в темной зоне, проходит с участием NO.

Вероятная система химических реакций, происходящих в темной зоне, была теоретически проанализирована Sotter [16]. Было изучено 16 обратимых и 4 необратимых химических реакций с участием 12 химических веществ. Наибольшую важность представляют следующие реакции:

 $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$

2NO + H₂ \rightarrow 2HNO 2HNO + H₂ \rightarrow 2H₂O + N₂ (быстрая)

Третье химическое уравнение с участием окиси азота характеризует тримолекулярную реакцию. Поэтому предполагают, что общий (итоговый) порядок реакции превышает реакции второго порядка, обычно предполагаемый в модели горения предварительно смешанного газа. Высокая экзотермичность, сопровождающая восстановление NO в N₂, способствует появлению светящегося пламени при горении двухосновного PT, поэтому в случае недостаточного количества генерированной теплоты пламя исчезает, то есть в зоне газификации.

В темной зоне температура повышается относительно медленно и поэтому большей частью температурный градиент становится значительно меньше, чем в зоне газификации. Однако при ~ 50 мкм температура повышается быстро и начинается реакция в пламени с образованием зоны светящегося пламени. Скорость газового потока увеличивается с увеличением расстояния вследствие повышения температуры. Мольные доли NO, CO и H₂ уменьшаются с увеличением расстояния в темной зоне. Полученные результаты свидетельствуют о том, что результирующая реакция в темной зоне является высокоэкзотермической и что порядок реакции выше, чем второй порядок, что обуславливается реакцией восстановления с участием NO. Производная температуры по времени t в темной зоне выражается эмпирически с помощью формулы [16]

$$dT/dt = c\rho_g^{1,9} \exp\left(-E_g/RT\right),\tag{6.1}$$

где c – постоянная, ρ_g – плотность, T – температура и E_g – энергия активации, которая находится в диапазоне 100-150 кДж/моль.

Если скорость распространения светящегося пламени ниже, чем скорость истечения газов (на границе темной зоны), то произойдет срыв светящегося пламени и оно станет невидимым. Скорость истечения газов пропорциональна скорости горения, которая в основном не зависит от светящегося пламени. Согласно теории скорости распространения светящегося пламени эта скорость распространения пламени S_L пропорциональна $p^{(m/2)-1}$, где m – порядок химической реакции. С другой стороны, скорость истечения ug газов в темной зоне пропорциональна p^{n-1} , где n – показатель степени в законе скорости горения. Расстояние отбрасывания светящегося пламени, то есть длина темной зоны, представлено с помощью уравнения (3.7). На основании эмпирически полученного уравнения (6.1) и теоретического анализа, описанного в уравнениях (3.65)-(3.70а), температурный градиент в темной зоне представлен как $dT/dx \propto \rho_g^{2,9}/r$. Тогда длину темной зоны можно представить как $L_d \propto p^{n-2,9}$. Этот результат показывает, что итоговый порядок химической реакции *m*, определенный в ур. (3.70), представлен как m = n - d = 2,9 в случае реакции в газовой фазе. Реакция в темной зоне более чувствительна к изменению давления, чем другие реакции в газовой фазе, наблюдаемые в обычных пламенах предварительно приготовленных смесей.

6.1.3 Модель скорости горения

6.1.3.1 Модель оттока теплоты из газовой в конденсированную фазу

Тепловой поток, переносимый из газовой фазы в конденсированную, рассчитывают с помощью интегрирования уравнения (3.64) при граничном условии, что тепловой поток в бесконечности равен нулю. Используя результаты измерений температуры, приведенные в таблице 6.1 [11], определяют член $\exp(-x_g / \delta_g) = \exp(-\rho_p r c_g x_g / \lambda_g)$ в уравнении (3.47) следующим образом: $c_g = 1,55$ кДж кг⁻¹ К⁻¹, $\rho_p = 1,54 \times 10^3$ кг м⁻³, $\lambda_g = 0,084$ Вт м⁻¹ К⁻¹.

Таблица 6.1. Измеренные значения параметра расстояния отбрасывания пламени в зоне газификации

<i>р</i> , МПа	0,12	0,8	2,0	10,0
$egin{array}{cccc} r & imes 10^{-3} \ { m m c}^{-1} \ x_g & imes 10^{-6} \ { m m} \ \delta_g & imes 10^{-6} \ { m m} \ x_g/\delta_g \end{array}$	0,46	1,58	8,21	10,5
	200	170	120	80
	76	22	4,3	3,3
	2,6	7,6	28	24

Экспонента > 0,1 МПа, поэтому уравнение (3.47) выразили через уравнение (3.48) для двухосновных РТ.

6.1.3.2 Скорость горения, вычисленная с помощью упрощенной модели газовой фазы

Скорость горения двухосновного РТ можно вычислить с помощью уравнения (3.59), предположив, что излучение из газовой фазы на поверхность горения пренебрежительно мало. Поскольку скорость горения двухосновного РТ увеличивается за счет обратного переноса теплового потока из зоны газификации на поверхность горения, то параметры скорости горения в уравнении (3.59) являются физико-химическими параметрами, которые выбирают для характеризации зоны газификации. Температура в газовой фазе T_g – это температура в конце зоны газификации, то есть температура в темной зоне, которую определяют с помощью уравнения (3.60). Поскольку температура поверхности горения T_s зависит от регрессивной скорости горения топлива, то ее определяют исходя из механизма разложения двухосновного РТ. Для определения зависимости между скоростью горения и температурой поверхности горения используют закон пиролиза типа Аррениуса, представленный уравнением (3.61).

На рис. 6.5 показан вычисленный пример зависимости между скоростью горения и давлением для двухосновного РТ. Физические и химические параметры, использованные в этом вычислении, приведены в таблице 6.2. Из рисунка видно, что скорость горения увеличивается линейно с повышением давления (график зависимости между $\ln r$ и $\ln p$). Показатель степени в законе скорости горения, определенный с помощью уравнения (3.68), составляет ~ 0,85, при этом температурная чувствительность скорости горения, определенная в уравнении (3.73), уменьшается с повышением давления. Температура поверхности горения повышается с повышением давления. Эти вычисленные результаты подтверждены путем экспериментального определения значений скорости горения показателя степени, температурной чувствительностью и температуры поверхности горения. Хотя модель скорости горения является очень простой (упрощенной), тем не менее она создает фундаментальную основу для понимания механизмов горения двухосновных РТ.

Таблица 6.2. Физико-химические параметры, использованные в модели скорости горения двухосновного РТ

C_g C_p	1,55 кДж кг ⁻¹ К ⁻¹ 1,55 кДж кг ⁻¹ К ⁻¹ 0 084 Вт м ⁻¹ К ⁻¹
$e_p \\ E_g$	1540 кг м ⁻³ 71 МДж кмоль ⁻¹
$\varepsilon_g^2 Z_g$	$2,3 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ kr}^{-1} \text{ c}^{-1}$
Q_g R_g	1,40 МДж кг ⁻¹ 0,29 кДж кмоль ⁻¹ К ⁻¹
$\overset{O}{Z_s}$	340 кДж кг ¹ 5000 м с ⁻¹
$\check{E_s}$	71 МДж кмоль ⁻¹



Рис. 6.5. Вычисленные характеристики скорости горения двухосновного РТ

6.1.4 Энергетика газовой фазы и скорость горения

Так как энергия, содержащаяся в единице массы двухосновного топлива, может изменяться за счет изменения массовой доли NO₂, то топлива с различным содержанием энергии компонуются с использованием трех методов [13]:

- (1) изменение концентрации пластификатора при постоянном соотношении в смеси нитроцеллюлозы и нитроглицерина;
- (2) изменение соотношения в смеси нитроцеллюлоза-нитроглицерин;
- (3) изменение содержания нитратных групп в нитроцеллюлозе.

В табл. 6.3 приведен химический состав и свойства двухосновных топлив на базе НЦ-НГл, изготовленных по методу (1).

НЦ	ΗΓл	ДЭФ	2-Н-ДФА	ξ (NO ₂)	ξ(NO)	<i>Т</i> _g , К	<i>Н</i> ехр, МДж/кг
53,0	40,5	4,0	2,5	0,466	0,304	2760	4,36
51,3	39,3	7,0	2,4	0,452	0,295	2560	4,22
50,2	38,4	9,0	2,4	0,442	0,288	2420	3,95
48,0	36,7	13,0	2,3	0,422	0,275	2150	3,49
45,8	35,0	17,0	2,2	0,403	0,263	1880	2,98

Таблица 6.3. Состав топлив (вес %) и физико-химические свойства

ДЭФ – диэтилфталат, 2-H-ДФА – 2-нитродифениламин, ξ (NO₂), ξ (NO) – мольные доли окислов азота, $T_{\rm g}$ – минимальная температура пламени.

Для перечисленных топлив соотношение нитроцеллюлозы и нитроглицерина в смеси составляет 1,307. Содержание энергии изменяется за счет добавления ДЭФ. Массовая доля NO₂ ξ (NO₂) и массовая доля NO ξ (NO), содержащихся в топливах, находятся в пределах от 0,466 до 0,403 и от 0,304 до 0,263, соответственно. Адиабатическая температура пламени $T_{\rm g}$ находится в диапазоне 2760-1880 К.



Рис. 6.6. Скорости горения двухосновных РТ увеличиваются повышением давления при постоянной массовой доле NO₂, ξ (NO₂)

На рис. 6.6 показаны характеристики скорости горения как функция ξ (NO₂). Скорость горения увеличивается линейно с повышением давления в логарифмических координатах ln *r*-ln *p* и также увеличивается с увеличением ξ (NO₂).

Из рисунка четко видно влияние добавления пластификатора ДЭФ на скорость горения топлива; скорость горения уменьшается с уменьшением содержания энергии (плотности энергии) при постоянном давлении. Показатель в законе скорости горения остается неизменным, даже когда концентрация пластификатора изменяется (n = 0,62), за исключением для топлива, имеющего $H_{exp} = 2,98$ МДж/кг, для которого показатель в законе скорости горения составляет 0,45 в области низких давлений (ниже 1,8 МПа) и 0,78 – в области высоких давлений (выше 1,8 МПа).

Так как плотность энергии двухосновных топлив прямо связана с ξ (NO₂), то скорость горения, показанная на рис. 6.6, изображается как функция ξ (NO₂) при различных давлениях [13]. Как показано на рис. 6.7, скорость горения увеличивается линейно по мере увеличения ξ (NO₂), как показано на графике ξ (NO₂) – ln *r*. Сочетая результаты, показанные на рис. 6.5 и 6.6 получаем выражение для скорости горения, описываемое следующим образом:

 $r = 0.62 \exp\{10.0 \xi \operatorname{NO}_2\} p^{0.62}$ (6.2)

для топлив, представленных в таблице 6.3.



Рис. 6.7. Скорость горения двухосновных топлив увеличивается с увеличением ξ (NO₂) при постоянном давлении



Рис. 6.8. Длина темной зоны уменьшается по мере увеличения давления (расстояние отбрасывания пламени)

Так как окончательная реакция в газовой фазе для получения зоны светящегося пламени инициируется реакцией в темной зоне, то время реакции определяется длиной темной зоны L_d , то есть расстоянием до установления пламени. На рис. 6.8 и 6.9 показаны результаты по длине темной зоны и температуре темной зоны T_d для топлив, представленных в таблице 6.3.



Рис. 6.9 Температура темной зоны (температуры в конце зоны газификации) увеличивается по мере увеличения давления и также повышается по мере увеличения ξ (NO₂) при постоянном давлении

Фронт светящегося пламени приближается к горящей поверхности, и длина темной зоны уменьшается по мере увеличения давления для топлив. Не имеется четкого различия между топливами относительно длины темной зоны и экспоненты давления в темной зоне d = n - m, определяемой уравнением (5.4), но как оценено, эта величина составляет приблизительно –2,0. Порядок полной реакции в темной зоне, как определено, составляет m = 2,6 для всех топлив. Однако температура темной зоны увеличивается по мере увеличения давления при постоянном ξ (NO₂) и также увеличивается по мере увеличения концентрации ξ (NO₂) при постоянном давлении.

Время реакции для получения светящегося пламени *т*_d задается:

$$\tau_d = L_d / u_d \,, \tag{6.3}$$

где τ_d – длина темной зоны и u_d – скорость реагирующего газа в темной зоне.

Скорость в темной зоне получается из зависимости неразрывности массы:

$$u = (\rho_{\rm p}/\rho_d) \cdot r, \tag{6.4}$$

где ρ_d – плотность в темной зоне. Используя уравнение состояния, уравнения (1.5) и уравнения (6.3) и (6.4), получаем

$$\tau_d = pL_d / rR_d T_d, \tag{6.5}$$

где R_d – газовая постоянная в темной зоне.



Рис. 6.10. Время реакции в темной зоне уменьшается по мере увеличения ξ(NO) при постоянном давлении

Так как реакция в темной зоне создает светящееся пламя и зависит от реакции, включающей NO, но не NO₂, поэтому время реакции в темной зоне описывается как функция ξ (NO) при различных давлениях. Как четко показано на рис. 6.10, τ_d уменьшается быстро по мере того, как ξ (NO) увеличивается при постоянном давлении и также уменьшается, когда давление увеличивается при постоянном ξ (NO). На рис. 6.11 показана зависимость между температурой темной зоны и временем реакции в темной зоне, изображаемой зависимостью $1/T_d$ от ln $(1/\tau_d)$ при различных давлениях. Энергия активации реакции темной зоны, как определено, составляет 34 ± 2 кДж/моль из наклона линий графика.



Рис. 6.11. Определение энергии активации в темной зоне при различных плотностях энергии двухосновных топлив

Скорость увеличения температуры в зоне газификации $(dT/dt)_{f,s}$ показывает, что скорость нагрева обусловлена экзотермической реакцией в зоне газификации. Как показано на рис. 6.12, логарифм скорости нагрева увеличивается линейно на графике ln $(dT/dt)_{f,s}$ от ξ (NO₂) при 2,0 МПа. Время реакции в зоне газификации τ_f также получается из зависимости, подобной уравнению (6.5), примененной для реакции в зоне газификации. Рис. 6.13 показывает зависимость τ_f от ξ (NO₂) при 2,0 МПа.



Рис. 6.12. Скорость нагрева в зоне газификации увеличивается по мере увеличения ξ (NO₂)



Рис. 6.13. Время реакции в зоне газификации уменьшается по мере увеличения ξ (NO₂)

Логарифм времени реакции уменьшается линейно по мере увеличения ξ (NO₂) на графике ln $\tau_f - \xi$ (NO₂), и эта зависимость может быть записана следующим образом:

$$\tau_f = 2,36 \exp\{-22,0 \xi (\text{NO}_2)\}$$
(6.6)

Обратный тепловой поток из зоны газификации к поверхности горения, $(\lambda_g dT/dx)_{f,s}$ также рассчитывается из данных по температуре в зоне газификации. На рис. 6-13 показана зависимость $(\lambda_g dT/dx)_{f,s}$ (кВ/м²) от ξ (NO₂) при 2,0 МПа, которая может быть описана как

 $(\lambda_g dT/dx)_{f,s} = 4,83 \exp\{10,2 \xi (\text{NO}_2)\}$ (6.7)

Обратный тепловой поток из газовой в конденсированную фазу увеличивается по мере увеличения ξ (NO₂), а скорость горения, таким образом, увеличивается с повышением плотности энергии двухосновных топлив, как показано на рис. 6.1 и 6.2.



6.1.5 Температурная чувствительность скорости горения

Профиль температуры в волне горения двухосновного топлива изменяется, когда начальная температура топлива T_0 увеличивается до $T_0 + \Delta T_0$, как показано на рис. 6.15. Температура горящей поверхности T_s также увеличивается до $T_s + \Delta T_s$, и температура последующих газофазных зон повышается: темной зоны от T_d до $T_d + \Delta T_d$ и конечной температуры пламени от T_g до $T_g + \Delta T_g$. Если давление при горении низкое (ниже 1 МПа), то светящееся пламя не образуется выше темной зоны. Поэтому при низких давлениях температурой пламени является температура T_d . Скорость горения определяется тепловым потоком, передавае-

мым обратно из зоны газификации к горящей поверхности, и тепловым потоком, создаваемым на горячей поверхности. Далее может быть применен анализ температурной чувствительности двухосновных топлив, описанный в разделе 3.5.4 главы 3. На рис. 6.16 показана скорость горения и температурная чувствительность двух типов двухосновных топлив [17]: топлив с высокой и низкой энергией. Химические составы этих топлив приведены в таблице 6.4. Так как диэтилфталат (ДЭФ) является низкоэнергетическим материалом, то ДЭФ вводится в состав высокоэнергетического топлива, чтобы получить низкоэнергетическое топливо. Скорости горения высоко- и низкоэнергетических топлив описываются приблизительно прямыми линиями на графике зависимости lnp-lnr. Показатели степени в законе скорости горения составляют 0,58 и 0,87 для высоко- и низкоэнергетических двухосновных топлив, соответственно. Когда первоначальная температура топлива T_0 увеличивается с 243 до 343 К, то скорость горения увеличивается в случае обоих топлив. Температурная чувствительность σ_p составляет 0,0034 К⁻¹ для высокоэнергетического топлива при 2 МПа.





Таблица 6.4. Химический состав (вес %) и температура адиабатического пламени высоко- и низкоэнергетических топлив

Топливо	НЦ (12,2% N)	ΗΓл	ДЭФ	<i>Т</i> _g , К
Высокоэнергетическое	55,6	40,4	4,0	2720
Низкоэнергетическое	50,4	36,6	13,0	2110



Рис. 6.16. Структура волны горения двухосновного топлива при различных начальных температурах топлива и при высоких и низких давлениях

Температура темной зоны T_d увеличивается с повышением давления при постоянной T_0 и также увеличивается с повышением T_0 при постоянном давлении для обоих топлив, как показано на рис. 6.17. Хотя температура горящей поверхности T_s увеличивается с повышением T_0 , теплота реакции на поверхности горения Q_s остается постоянной для обоих топлив. Более того, теплота реакции приблизительно одна и та же для высоко- и низкоэнергетических топлив. Температурный градиент в зоне газификации увеличивается для обоих видов топлив. Однако температурный градиент высокоэнергетического топлива приблизительно на 50% выше, чем для низкоэнергетического топлива. Более высокий температурный градиент означает, что тепловой поток, передаваемый обратно из зоны газификации на поверхность горения, выше, и скорость горения, таким образом, становится выше для высокоэнергетического топлива, чем для низкоэнергетического. Энергия активации в зоне газификации составляет 109 кДж/моль для высокоэнергетического.

Подставляя данные по температуре, энергии активации в зоне газификации и скорость горения, представленные на рис. 6.16, в уравнения (3.86), (3.88), (3.80), температурная чувствительность газовой фазы Ф, определяемая уравнением (3.79), и температурная чувствительность конденсированной фазы Ψ, определяемая уравнением (3.80), может быть записана следующим образом [17]:

$$\sigma_{\rm p} = \Phi + \Psi$$

 $3,7 = 0,21 + 0,16 \cdot 10^{-3}/K$ – для высокоэнергетического топлива; $6,4 = 0,41 + 0,23 \cdot 10^{-3}/K$ – для низкоэнергетического топлива.

Температурная чувствительность скорости горения составляет примерно 60% Ф и 40% Ψ. Более низкая σ_р высокоэнергетического топлива обусловлена более низкой энергией активации и более высокой температурой в зоне газификации при сравнении этих величин для низкоэнергетического топлива.



Рис. 6.17. Температура темной зоны, температура горящей поверхности, теплоотдача с поверхности, температурный градиент в зоне газификации для высоко- и низкоэнергетического двухосновного топлива как функция начальной температуры топлива

6.2 Горение топлив на основе нитроцеллюлозы (НЦ) и триметилолэтантринитрата (ТМЭТН)

6.2.1 Характеристики скорости горения

На рис. 6.18 показан типичный пример сравнения скоростей горения двух топлив, состоящих из НЦ-ТМЭТН и НЦ-НГл. Химический состав (вес %) и термохимические свойства представлены в таблице 6.5. Плотности энергии этих двух топлив приблизительно эквивалентны.

Скорость горения топлива на основе НЦ-НГл выше, чем топлива НЦ-ТМЭТН в диапазоне давления 0,1-10 МПа. Однако показатель степени в законе скорости горения, по-видимому, составляет 0,74 для обоих топлив. Основные характеристики скорости горения топлив на основе НЦ-ТМЭТН эквивалентны этим характеристикам для топлив на основе НЦ-НГл [11].

	НЦ-НГл	НЦ-ТМЭТН		
ингредиенты	вес, %	вес, %		
Нитроцеллюлоза	39,6	53,8		
Нитроглицерин	49,4	_		
Триметилолэтантринитрат	_	39,1		
Диэтилфталат	10,0	_		
Триэтиленгликольдинитрат	_	7,0		
Дифениламин	1,0	_		
Этилцентралит	_	0,1		
Т _g , К	2690	2570		
${ m M}_{ m g},$ кг/кмоль	24,6	23,5		
Удельный импульс, с	242	240		
Продукты сгорания	мольная доля	мольная доля		
СО	0,397	0,398		
CO_2	0,124	0,104		
H_2	0,115	0,143		
H_2O	0,238	0,236		
N_2	0,124	0,118		
Н	0,002	0,001		

Таблица 6.5. Химические составы и термохимические свойства топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН



Рис. 6.18. Скорости горения двухосновных топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН как функция давления

6.2.2 Структура волны горения

Так как ТМЭТН и триэтиленгликольдинитрат (ТЭГДН) являются жидкими нитроэфирами при комнатной температуре, их основные термохимические свойства эквивалентны свойствам нитроглицерина. Скорости горения и показатели степени в законе скорости горения для топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН также являются эквивалентными. Процесс горения и структура волны горения, очевидно, также одинаковы. Структура пламени топлива на основе НЦ-ТМЭТН состоит из двухстадийных реакционных зон: зоны газификации, темной зоны и зоны светящегося пламени, как показано на рис. 6.3. Основным фрагментом окислителя является NO₂ в зоне газификации, и быстрый подъем температуры обусловлен экзотермическим восстановлением NO₂. В темной зоне реакция медленного окисления NO генерирует зону пламени на некотором расстоянии от поверхности горения. В соответствии с этим скорость горения зависит от теплового потока, передаваемого обратно из зоны газификации к горящей поверхности, и от теплового потока, генерируемого на горящей поверхности. Температурная чувствительность скорости горения и действие катализатора на зону горения эквивалентны этим характеристикам для топлив на основе НЦ-НГл [11].

6.3 Горение нитроазидных топлив

6.3.1 Характеристики скорости горения

Скорость горения нитроазидных топлив, состоящих из нитроцеллюлозы (НЦ), нитроглицерина (НГл) и глицидилазидного полимера (ГАП) показаны на рис. 6.19. Для сравнения скорость горения двухосновного топлива, состоящего из НЦ, НГл и ДЭФ, представлена на рис. 6.20. Химические составы обоих топлив представлены в таблице 6.6. Адиабатическая температура пламени увеличивается с 2560 до 2960 К, когда 12,5% ДЭФ заменяется на такое же количество ГАП. Удельный импульс также увеличивается с 237 до 253 с при замене ДЭФ на ГАП.



Рис. 6.19. Скорость горения нитроазидного топлива (НЦ-НГл-ГАП) при различных начальных температурах, показывающего высокую температурную чувствительность

Таблица 6.6. Химические составы и физико-химические свойства топлив (при 10 МПа) на основе НЦ-НГл-ДЭФ и НЦ-НГл-ГАП

Ингранианти	НЦ-НГл-ГАП,	НЦ-НГл-ДЭФ,
ингредиенты	вес, %	вес, %
Нитроцеллюлоза	50,0	50,0
Нитроглицерин	40,0	40,0
Глицидилазидный полимер	12,5	—
Диэтилфталат		12,5
Тд, к	2960	2560
М _д , кг/кмоль	25,0	24,0
Удельный импульс, I sp, с	253	237
Продукты сгорания	мольная доля	мольная доля
СО	0,337	0,414
CO_2	0,134	0,110
H_2	0,091	0,134
H_2O	0,259	0,222
N_2	0,169	0,119

Хотя оба топлива содержат одно и то же количество нитроцеллюлозы и нитроглицерина, скорость горения топлива НЦ-НГл-ГАП увеличивается приблизительно на 70% при T = 293 К по сравнению с топливом НЦ-НГл-ДЭФ. Показатель степени в законе скорости горения остается относительно неизменным (n = 0,7) при замене ДЭФ на ГАП. Однако температурная чувствительность скорости горения, определяемая уравнением (3.73), увеличивается значительно с 0,0038 до 0,0083 K⁻¹.



Рис. 6.20. Скорость горения двухосновного топлива на основе НЦ-НГл-ДЭФ при различных начальных температурах топлива, показывающего низкую температурную чувствительность

6.3.2 Структура волны горения

Волна горения топлива на основе НЦ-НГл-ГАП состоит из последовательных двухстадийных зон реакции [18]. Первая газофазная реакция имеет место на горящей поверхности, и при этом температура увеличивается быстро в зоне газификации. Второй зоной является темная зона, которая отделяет светящееся пламя от горящей поверхности. Поэтому светящееся пламя отстает на некотором расстоянии от поверхности горения. Эта структура эквивалентна структуре двухосновных топлив на основе НЦ и НГл, описанных в разделе 6.1.2. Температура в темной зоне повышается с 1400 до 1550 К при 3 МПа, когда ДЭФ замещается на ГАП. Хотя время реакции в темной зоне укорачивается при замещении на ГАП, расстояние отбрасывания пламени увеличивается из-за повышенной скорости потока в темной зоне. Общий порядок химической реакции, определяемый зависимостью d = n - m, оценивается величиной d = -1,7 и m = 2,4 для топлива НЦ-НГл-ДЭФ и d = -1,7 и m = 2,5 для топлива на основе НЦ-НГл-ГАП [18]. Результаты показывают, что основной механизм химической реакции в газовой фазе, который включает восстановление NO в N₂, остается неизменным при замене ДЭФ на ГАП. Однако повышенная скорость горения и температурная чувствительность скорости горения при замене ДЭФ на ГАП указывают на то, что процесс, контролирующий скорость горения, изменяется за счет повышенной теплоотдачи с поверхности Q_s в присутствии ГАП, по аналогии с высокой скоростью горения и высокой температурной чувствительностью скорости горения глицидилазидного полимера [18], как описано в разделе 5.2.2 главы 5.

6.4 Катализируемые двухосновные топлива

6.4.1 Сверхскорость (super-rate), плато- и меза-горение

Во время Второй мировой войны было сделано случайное открытие, что использование свинцовых соединений в качестве смазок для процесса экструзии топлив приводило к сильно повышенному показателю степени в законе скорости горения при низких давлениях и, как следствие, к повышенной скорости горения в этом диапазоне. Исследование этого явления пролило свет на тот факт, что присутствие небольших количеств ряда соединений свинца создает условия для подобных увеличений скорости горения при низких давлениях. Дальнейшее изучение этого явления и "сверхскоростного горения" привело к открытию участка горения плато- и участка меза-горения.

Вскоре стало понятно, что топлива, горящие с плато, и с их уменьшенной температурной чувствительностью и участком меза-горения, могут быть эффективно использованы для минимизации чувствительности характеристик ракеты к температуре окружающей среды. Много работ было посвящено пониманию механизма меза- и плато-горения с точки зрения оптимизации характеристик ракетных двигателей.

Характеристики, связанные с суперскоростью, плато- и меза-горением катализируемых двухосновных топлив определены на рис. 6.21. Первая опубликованная работа появилась в 1948 году из Аллеганской баллистической лаборатории (ABL) [19]. С того времени была выполнена обширная работа, главным образом, с соединениями металлов при создании топлив с вышеперечисленными характеристиками для практического применения. В течение некоторого времени появилась информация, что добавление широкого ряда соединений металлов приводило к увеличению скорости горения. Однако увеличение скорости горения не было таким значительным по сравнению с добавлением в состав топлив соединений свинца. Более того, было обнаружено, что соединения металлов, кроме соединений свинца, не показывают горения с плато- и меза-эффектом в диапазоне давлений, при которых работают ракетные двигатели. С этого времени поиск соединений металлов, обеспечивающих процесс горения с плато, был направлен, в основном, на соединения свинца и вскоре открыли, что большинство соединений свинца в соответствующих количествах обеспечивают тип горения с плато [11].

Показатель степени в законе скорости горения обычно используется для оценки эффективности катализаторов для обеспечения горения с меза- и платоэффектом [19-23]. Показатель степени в законе скорости горения приблизительно равен нулю для горения с плато и имеет отрицательное значение для мезагорения, как показано на рис. 6.21. Показатель степени в законе скорости горения и появление горения со сверхскоростью, плато- и меза-эффектами сильно зависят от физических и химических свойств соединений свинца, таких как количество, размер частиц и химическая структура. Несколько видов соединений свинца, таких как PbBr₂, PbI₂, и PbCl₂ не приводят к снижению показателя степени в законе скорости горения. Алифатические соли свинца обеспечивают получение горения с плато при низких давлениях с низкой скоростью горения, в то время как соли свинца ароматических соединений дают горение с плато при высоких давлениях с высокими скоростями горения [11].



Логарифм давления, ln p

Рис. 6.21. Определение сверхскорости, плато- и меза-горения катализируемых двухосновных топлив

6.4.2 Влияние свинцовых катализаторов

6.4.2.1 Характеристики скорости горения катализированных жидких нитроэфиров

Чтобы понять механизм горения катализированных двухосновных РТ, несколькими исследователями были проведены эксперименты по измерению скоростей горения контейнеров/оболочек с жидкими нитроэфирами. Различные методы измерения были аналогичны тем, которые использовались для измерения скоростей горения обычного ТТ в прутковой камере. Жидкие сложные эфиры помещали в цилиндрический контейнер/оболочку и с помощью оптических методов и метода плавкой проволоки, использованных в прутковой камере, измеряли регрессивные скорости перемещения поверхности жидкости. Единственное важное различие в измерениях скорости горения твердотопливного прутка и контейнера/оболочки с жидким нитроэфиром заключается в том, что скорость горения последнего в значительной степени зависит от диаметра контейнера. Steinberger и Carder [24, 25] измерили скорости горения контейнеров с нитроэфирами, содержащими 63% нитроглицерина и 37% диэтиленгликоля. При добавлении в контейнер с основным жидким веществом 5% соединения свинца они наблюдали увеличение скорости горения при давлении в пределах между 4,0 и 13,5 МПа. Этот эффект качественно такой же, что и в случае двухосновных РТ. При добавлении соединения свинца скорость горения контейнера с жидким веществом (нитроэфиром) увеличилась на 70% при давлении 6,8 МПа.

Роwling и его коллеги [20] измерили скорость горения этилнитрата, бутан-2,3-диолдинитрата, гликольдинитрата и смесей гликольдинитрата/триацетина. В качестве катализатора они использовали ацетилсалицилат свинца, который легко растворим в жидких нитроэфирах. Исходя из полученных экспериментальных результатов, они заключили, что во всех случаях происходил катализ под действием свинцовой соли и что эффект никогда четко не выражался (не определялся). Однако смесь гликольдинитрата и 3% ацетилсалицилата свинца обеспечивала значительное увеличение скорости горения, то есть на 47% выше скорости горения, чем при использовании основного гликольдинитрата при давлении 3,4 МПа. Из вышеприведенного обсуждения был сделан вывод о том, что добиться сверхскоростного горения с использованием жидких нитроэфиров можно, однако эффект не настолько ощутим, как в случае свинецсодержащих двухосновных РТ.

6.4.2.2 Влияние соединений свинца на реакции в газовой фазе

Многими исследователями установлено, что добавление соединений свинца влияет на реакции нитроэфиров в газовой фазе. Так, Adams и его коллеги исследовали зону горения в газовой фазе этилнитрата [26] и установили, что в результате добавления 0,1-1,0% по массе тетраметилсвинца температура пламени этилнитрата снизилась. Результаты показаны в таблице 6.7.

	Температура пламени	NO	N_2	N ₂ O	H_2	СО	CO ₂	CH ₄
Без LTM	1470 К	28,9	3,7	2,5	7,0	30	2,5	25,4
C LTM	1070-1170К	47,5	< 0,1	1,4	4,0	21,7	6,7	17,9

Таблица 6.7. Температуры пламени и продукты сгорания этилнитрата без тетраметилсвинца (LTM) и с LTM при давлении 0,1 МПа

Результаты показывают, что восстановление NO в N_2 ингибируется за счет пониженной температуры в газовой фазе при добавлении тетраметилсвинца. Кроме того, эти авторы изучили влияние алкильных радикалов на скорость распространения пламени, используя различные виды алкилов металла. Они установили, что алкильные радикалы не влияют на скорость распространения пламени; скорее всего эффект ингибирования обуславливается высокой степенью дисперсии оксида свинца, образовавшегося во время реакции в пламени.

Ellis и его коллеги [27] изучили влияние оксида свинца на термическое разложение паров этилнитрата. Они предположили, что поверхность, образовавшаяся за счет присутствия небольшого количества частиц PbO, могла замедлить скорость горения вследствие подавления радикалов. Однако присутствие на поверхности меди ускоряет термическое разложение этилнитрата, а процесс разложения регулируется реакцией с участием молекулы NO₂. Ноаге и его коллеги изучили ингибирующее влияние оксида свинца на окисление углеводорода в сосуде/емкости, покрытом тонкой пленкой из PbO [28]. Они предположили, что процесс окисления альдегида PbO играл важную роль. Подобный результат был получен, когда оксид свинца использовался в качестве мощного ингибитора для подавления холодных пламен и низкотемпературных воспламенений [29].

Ноаге и его коллеги предположили следующую схему реакции формальдегида на поверхности оксида свинца [28]:

 $CH_2O + PbO \rightarrow CO_2 + H_2 + Pb$

Предполагалось, что повторное окисление свинца произойдет быстро при температуре 600 К; затем поверхность оксида свинца останется неизменной в присутствии кислорода. Авторы сделали вывод о том, что, как следствие, горение углеводорода, при котором формальдегид является промежуточным продуктом, ингибируется в присутствии PbO путем быстрого удаления формальдегида.

Известно, что небольшое количество тетраэтилсвинца является эффективным средством подавления детонации в бензиновом двигателе. Этот эффект обусловлен ингибированием реакции в газовой фазе путем использования свинца или оксида свинца, полученного из тетраэтилсвинца [30, 31]. Ингибирующее влияние соединений свинца на горение углеводорода в значительной степени проявляется в газовой фазе зоны горения.

6.4.3 Горение катализированных двухосновных РТ

6.4.3.1 Характеристики скорости горения

На рис. 6.22 показаны скорости горения катализируемых и некатализируемых двухосновных топлив на базе НЦ-НГл.



Рис. 6.22. Типичная скорость горения двухосновных топлив, имеющая участок с плато
Скорость горения некатализируемого топлива, состоящего из нитроцеллюлозы – 53%, нитроглицерина – 40% и диэтилфталата – 7%, увеличивается линейно по мере повышения давления на графике зависимость ln *p*-ln *r*. Когда топливо катализируется 1,5% салицилата свинца, 1,5% 2-этилгексоата свинца и 0,2% графита, то скорость горения увеличивается довольно резко (горение со сверхскоростью) в области низкого давления ниже 5 МПа, затем скорость горения становится нечувствительной к давлению (горение с плато) между 5 и 7 МПа и далее уменьшается с повышением давления (меза-горение) в диапазоне давлений от 7 до 11 МПа. Затем скорость горения возвращается к скорости горения некатализируемого топлива при давлении выше 11 МПа, где эффект добавления катализаторов уменьшается [11].

На рис. 6.23 показано сравнение скоростей горения катализируемых топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН. Как показано в таблице 6.8, химические составы обоих топлив катализируются одними и теми же катализаторами и в одних и тех же количествах. Скорости горения некатализированных топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН показаны на рис. 6.18. Плотности энергии двух катализируемых топлив приблизительно равны.

Таблица 6.8. Химические составы катализируемых двухосновных топлив на основе НЦ-ТМЭТН и НЦ-НГл (вес %)

Топливо	ΗЦ	ТМЭТН	ТЭГДН	ΗΓл	ДЭФ	Этилцен- тралит	Салицилат Рb	2-этил- октоат Pb
НЦ-ТМЭТН	50,0	40,4	7,1			0,1	1,2	1,2
НЦ-НГл	50,0			37,1	9,5	0,1	1,2	1,2

Кривые скорости горения показывают примерно одинаковые характеристики: при низких давлениях горение со сверхскоростью не имеет места для любого из топлив. Так как два вида свинцовых катализаторов добавляются к обоим топливам, две зоны сверхскорости и две зоны горения с плато видны для обоих топлив в одних и тех же областях давлений. При давлении около 0,5 МПа имеет место горение с максимальной сверхскоростью и опять же наблюдаются относительно высокие сверхскорости при давлениях около 4 МПа. Свыше 10 МПа горение со сверхскоростью уже не наблюдается для обоих катализируемых топлив, и скорости горения становятся примерно такими же, как и для некатализируемых топлив. Хотя зависимости скорости горения от давления для топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН не совсем одни и те же из-за небольших отличий в химической структуре и уровнях энергии топлив, характеристики горения этих топлив подобны, и действие катализаторов при получении сверхскоростного, плато- и меза-горения является одним и тем же для обоих топлив.

В режимах сверхскоростного и плато-горения температурная чувствительность уменьшается при повышении давления; более того, самая низкая температурная чувствительность всегда появляется на верхнем конце зоны плато-горения, то есть в зоне меза-горения [11]. При давлениях выше давления зоны мезагорения наблюдается в значительной степени повышенная температурная чувствительность. Дальнейшее наблюдение показывает, что между определенными начальными температурами топлива имеется отрицательная температурная чувствительность в зоне меза-горения некоторых топлив. О наличии отрицательной температурной чувствительности в зоне сверхскорости не сообщается.



Рис. 6.23. Скорости горения катализируемых двухосновных топлив на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН: при добавлении двух соединений свинца получены два участка с плато для обоих топлив

Характеристики плато-горения зависят от химических компонентов и типа катализаторов. Влияние ароматических солей свинца и меди на поведение скорости горения показано на рис. 6.24. Добавление 1% салицилата свинца увеличивает скорость горения в диапазоне давлений от 0,1 до 7 МПа и образует плато- и мезагорение свыше 7 МПа.



Рис. 6.24. Различные типы плато-горения при добавлении различных видов катализаторов

Салицилат меди (1%) увеличивает скорость горения при давлении ниже 3 МПа и уменьшает скорость горения выше 6 МПа. Когда 1% салицилата свинца и 1% салицилата меди смешиваются вместе, то достигается повышенная сверхскорость в диапазоне давлений между 0,7 и 6 МПа, а плато- и меза-горение образуются при давлении выше 7 МПа. Влияние на скорость горения совместного эффекта двух катализаторов: салицилатов свинца и меди очевидно. Скорость горения в дальнейшем не увеличивается при дополнительном введении этих солей; очевидно, эффект увеличения скорости горения достигнут.

Влияние добавления металлических порошков свинца и меди на скорость горения показано на рис. 6.25. Порошок свинца является более эффективным, чем порошок меди в увеличении скорости горения. Когда эти порошки примешиваются к некатализируемому топливу, то резкого увеличения скорости горения не наблюдается, то есть сверхскоростное горение не наблюдается. Однако, когда добавляется порошок окиси свинца (PbO) в количестве 1%, то скорость горения увеличивается приблизительно на 250%, то есть имеет место сверхскоростное горение.



Рис. 6.25. Скорость горения двухосновных топлив увеличивается при добавлении металлических порошков меди и свинца

Более высокие концентрации солей свинца смещают зону плато-горения в область более низких давлений, и то же самое происходит, когда уголь в виде порошка (порошок угля) добавляется в топливо с постоянной скоростью горения в определенном диапазоне давлений. При вводе угля выше 0,5% наклон плато увеличивается с повышением содержания угля при менее чем пропорциональной скорости и относительное увеличение платового давления уменьшается. Ввод углерода выше 1% приводит к исчезновению плато. Мелкие частицы угольного порошка, очевидно, приводят к более высоким скоростям горения, но при использовании частиц более 0,1 мкм эффекта в повышении скорости не наблюдается, а если и наблюдается, то небольшой. Прекель наблюдал подобный эффект при платогорении, когда гидроокись алюминия или ацетиленовая сажа добавлялись к топливам с постоянной скоростью горения в определенном диапазоне давлений. Однако двуокись титана, окись магния и отмученная окись алюминия неэффективны в этом отношении. Угольный порошок является не единственным катализатором увеличения горения со сверхскоростью; катализаторами являются и другие соединения, такие как салицилат меди. Эффективность угольного порошка в повышении сверхскоростного горения увеличивается с повышением удельной поверхности частиц угля (около 0,01-1 мкм).

Роwling и его коллеги [20] исследовали влияние окислов металлов на скорость горения и нашли, что скорость горения топлив, содержащих Fe_2O_3 , Co_2O_3 , CuO, ZnO, SnO₂ и Al₂O₃, увеличивались линейно с повышением давления, то есть ни плато-, ни меза-горения не наблюдалось. РbO был единственным окислом металла, который обеспечивал получение сверхскоростного, плато- и меза-горения. Повышенная скорость горения при низком давлении с PbO была значительно выше, чем с другими окислами металлов. Скорость горения базового топлива уменьшалась при добавлении MgO и NiO во всем диапазоне давлений, в котором были проведены эксперименты. Наконец, сообщалось, что при вводе металлического порошка никеля уменьшается скорость горения при низких давлениях и приводит к небольшому увеличению скорости горения при высоких давлениях.

6.4.3.2 Механизм реакции в темной зоне

Когда скорость горения двухосновного топлива увеличивается за счет введения свинцовых катализаторов, появляется зона светящегося пламени, где происходит самое большое выделение теплоты в процесс горения; эта зона светящегося пламени находится на более значительном расстоянии от поверхности горения, чем при некатализированном горении. Важно помнить о том, что быстрогорящее РТ имеет большую длину темной (подготовительной) зоны при таком же давлении. На следующих примерах показано, что индекс темной зоны *d* некатализированного РТ -1,69, тогда как в случае катализированного топлива он изменяется между -1,96 и -2,27 в диапазоне давлений от 1,4 до 5,0 МПа. В таблице 6.9приведены химические составы некатализированного и катализированного РТ.

Топливо	Основной состав						Добавки	
	HЦ	TMETN	TEGDH	EC	С	PbSa	CuSa	
Некатали- зированное	53,70	39,10	7,02	0,08	0,10			
Катализи- рованное L	52,69	38,33	6,88	0,08	0,10	0,98	0,98	
Катализи- рованное S	52,69	38,33	6,88	0,08	0,10	0,98	0,98	

Таблица 6.9. Химические составы некатализированного и катализированного РТ (% по весу)

Примечание: добавками "катализированного РТ L" являются частицы PbSa и CuSa диаметром 10 мкм; добавками "катализированного РТ S" являются частицы PbSa и CuSa диаметром 3 мкм.

Процесс химической реакции в темной зоне представляет собой сложную последовательность реакции. Используя математическую модель, представленную уравнением (3.70), можно определить скорость реакции и общий (итоговый) порядок реакции т. Результаты представлены в виде таблицы 6.10 вместе с имеющимися данными, которые получены другими исследователями. Установлено, что в случае некатализированных и катализированных РТ показатель степени *п* в законе скорости горения изменяется между 0,28 и 0,80, а индекс темной (подготовительной) зоны d = n - m изменяется между -1,69 и -2,27; эти параметры зависят от состава РТ и от диапазона давлений. Также установили, что РТ с самым низким показателем степени в законе скорости горения имеет самый большой отрицательный индекс темной (подготовительной) зоны, то есть зависимость от давления темной зоны больше. Длина темной зоны быстро уменьшается с повышением давления в зоне меза-горения. Однако необходимо помнить о том, что вычисленный итоговый порядок реакции *т* примерно 2,5 для всех реакций независимо от того, катализируемые они или нет. Результаты показывают, что скорость результирующей реакции в темной (подготовительной) зоне катализируемого РТ в основном такая же, что и в темной зоне некатализируемого РТ.

Таблица 6.10.	Порядок результирун	ощей реакции т	в темной (подготовитель-
ной) зоне, опреде	еленный исходя из по	казателя степени н	в законе ск	орости горения
<i>п</i> и индекса темн	ой зоны <i>d</i>			

Топливо	Катализатор	Диапазон давлений, МПа	п	d	т	Ссылки
НЦ/ТМЕТМ	некатализированное	1,5-6,0	0,80	-1,69	2,49	[11]
НЦ/ТМЕТМ	катализированное L	1,5-6,0	0,45	-1,96	2,41	[11]
НЦ/ТМЕТМ	катализированное S	1,5-6,0	0,28	-2,27	2,55	[11]
НЦ/НГл	некатализированное	2,0-10,0	0,56	-1,95	2,51	[32]
НЦ/НГл	некатализированное	1,1-3,5	0,60	-2,20	2,80	[10]
НЦ/НГл	некатализированное	1,7-4,1	0,45	-2,00	2,45	[15]

Чтобы понять механизм меза-горения (горения со ступенчатой зависимостью скорости горения от давления), важно помнить о том, что зона пламени не растягивается с уменьшением скорости горения, а фактически перемещается ближе к поверхности горения. Это снова показывает, что передача конвекционной энергии от светящегося пламени на поверхность горения не представляет важности и что вместо этого должна быть некая ингибирующая реакция вблизи или на поверхности горения, то есть зона газификации, которая обеспечивает мезагорение.

6.4.3.3 Механизм реакции в структуре зоны газификации

Толщина зоны газификации (т.е. зоны III) фактически зависит от химической кинетики газообразных материалов, находящихся на поверхности горения, которая, в свою очередь, зависит от давления. Толщина зоны уменьшается с повышением давления, что приводит к увеличенному температурному градиенту. Следовательно, скорость подвода теплоты увеличивается с повышением давления за счет проводимости из газовой фазы в конденсированную. Зависимость от давления температурного градиента в газовой фазе непосредственно над поверхностью горения $(dT/dx)_{s,g}$ аналогична для обоих РТ, катализированного и некатализированного. Однако температурный градиент для катализированного РТ меньше, чем для некатализированного РТ. Поэтому отток теплоты из газовой фазы в конденсированную в случае катализированного РТ больше, чем в случае некатализированного. Очевидно, что реакция в зоне газификации катализированного топлива ускоряется под действием катализаторов в режиме сверхскоростного горения. Это означает, что поток теплоты, переносимый обратно из газовой фазы на поверхность горения, увеличивается за счет добавления соединений свинца в зону сверхскоростного горения, даже если светящееся пламя растягивается в направлении от поверхности горения.

6.4.4 Модели сверхскоростного, плато- и меза-горения

Зонами, на которые непосредственно влияют соединения свинца, являются конденсированная фаза, находящаяся несколько ниже поверхности горения, и сама поверхность горения (расстояние менее 100 мкм при давлении 0,1 МПа или 20 мкм при давлении 0,2 МПа), где соединения свинца окончательно/максимально разлагаются на очень мелкие металлические частицы свинца или оксида свинца. Продукты разложения свинцового катализатора вступают в реакцию с нитроэфирами в этом поверхностном реакционном слое, где химический распад приводит к образованию NO_2 , альдегидов и т.д., изменяя нормальный ход термического разложения, в результате которого образуется значительное/повышенное количество твердого угля на поверхности горения катализированного топлива. Несмотря на это изменение, результирующая экзотермичность поверхностного реакционного слоя сильно не изменяется.

Важно заметить, что присутствие соединений свинца приводит к значительному ускорению реакций в зоне газификации, то есть реакций в газовой фазе, находящейся близко к поверхности горения. Ускорение реакций в последующей темной (подготовительной) зоне или в зоне светящегося пламени является незначительным. Итоговым результатом ускорения реакции в зоне газификации является увеличенный отток теплоты (увеличенное тепловыделение) на поверхность (например, на 100%), в результате которого обеспечивается сверхскоростное горение.

Следовательно, это действие соединений свинца на образование большого (увеличенного) количества угля и ускорение реакций в зоне газификации непосредственно проявляется следующим образом. Часть разложившихся органических молекул, которые появляются на поверхности в виде угля, а не легко окисляемые альдегиды, могут изменить эффективное соотношение горючего и окислителя (альдегидов и NO₂). Это увеличенное содержание NO₂ обеспечивает сдвиг коэффициента избытка горючего к стехиометрическому значению. В случае смесей из альдегидов и NO₂ такой сдвиг приводит к значительно ускоренной реакции. Избыток угля окисляется в нижней части зоны газификации. Более кого, уголь, образовавшийся на поверхности горения, которая выступает в зону газификации, способствует увеличению итогового значения теплопроводности в этой зоне λ_g , как показано в уравнении (3.59). Теплопроводность угля более чем в 100 раз выше теплопроводности газообразных продуктов в зоне газификации. Другими словами, считают, что усредненное значение теплопроводности в зоне газификации увеличивается при сверхскоростном горении вследствие образования углистых/сажистых материалов. Это также свидетельствует о том, что в случае образования угля на поверхности горения обратный перенос потока теплоты из зоны газификации на поверхность горения значительно увеличивается. Фактически, эффективность соединений свинца в обеспечении скоростного горения уменьшается с увеличением теплоты детонации топлива [11]. Это означает, что соединения свинца оказывают наиболее сильное влияние на топлива с низким содержанием НГл или те из них, которые изготовлены с применением НЦ с низкой степенью нитрации.

Несмотря на то, что полное математическое представление сверхскоростного горения получить невозможно, можно получить упрощенное описание на базе представления эффектов сдвига в стехиометрии. На рис. 6.26 показаны обобщенные пути химической реакции для некатализированных и катализированных топлив. Сдвиг к стехиометрическому отношению приводит к значительному увеличению скорости реакции в зоне газификации и повышению температуры в темной (подготовительной) зоне, следствием которого является увеличение обратного переноса потока теплоты из газовой фазы на поверхность горения. Упрощенная модель скорости горения (ур. 3.59) воспроизводит только повышенную скорость горения, то есть сверхскоростное горение в диапазоне давлений, в котором на поверхности горения образуются углистые материалы.

Зона	Подпо-	\rightarrow	Зона →	Темная →	Зона
реакции	верхность		газификации	зона	пламени
Некатализи-	Нормаль-	\rightarrow	Нормальная →	Нормаль- →	Нормальная
рованное	ный путь		реакция в га-	ная реак-	реакция в
топливо	реакции		зовой фазе	ция в газо-	пламени H ₂ O,
			$NO_2 + RCHO$	вой фазе	CO, CO ₂ и т.д.
				NO + C,	
				H, O	
Катализиро-	Соли Рв в	\rightarrow	Увеличенная		
ванное	ассоциа-		скорость		
топливо	ции с нит-		реакции		
	роэфиром		[RCHO]/[NO ₂]		
			уменьшается		
	Образова-	\rightarrow	К стехиомет- →	Повышен- →	Повышенная
	ние твер-		рическому	ная темпе-	температура
	дого угля		отношению	ратура	

Рис. 6.26. Пути реакции в случае сверхскоростного горения

По мере того, как скорость горения увеличивается (результат повышенного давления и добавления соединений свинца), толщина тепловой волны в конденсированной фазе δ_p , определенная в соответствии с $\delta_p = (\lambda_p \rho_p / c_p)/r$, уменьшается и сокращается время, необходимое для исходного (первоначального) каталитического действия τ_p , определенное в соответствии с $\tau_p = \delta_p/r$ в поверхностном реакционном слое; где ρ_p – плотность и c_p – удельная теплоемкость топлива. Например, $\tau_p = 0,2$ с при давлении 0,1 МПа и $\tau_p = 0,002$ с при давлении 2 МПа. Следовательно, доля реагентов, на которые воздействуют соединения свинца (более высокая концентрация NO₂) в зоне газификации, уменьшается с увеличением скорости горения, и скорость реакции в этой зоне приближается к скорости протекания нормальной реакции, поэтому увеличенная скорость горения, то есть сверхскоростное горение, уменьшается с повышением давления. Скорость исчезновения сверхскоростного горения с повышением давления обуславливает уменьшение градиента изменения скорости плато-горения.

Отрицательная кривизна характеристики скорости горения, то есть мезагорения, является результатом реакции ингибирования в зоне газификации, вызванной свинцом или оксидом свинца, которые образуются из соединений свинца, введенных в топливо. Поскольку скорость реакции в зоне газификации увеличивается с повышением давления, то уменьшенная скорость горения, обусловленная реакцией ингибирования, компенсируется увеличенной скоростью реакции, обусловленной повышенным давлением. В соответствии с этим скорость плато- и меза-горения возвращается к нормальной скорости горения в диапазоне высоких давлений.

Экспериментальные результаты показывают, что различные явления имеют место в топливах с постоянной скоростью горения в определенном диапазоне давлений [11, 33]. Когда свинцовые катализаторы добавляются к высокоэнергетическим двухосновным топливам, явление получения сверхскорости при горении не имеет места. Свинцовые катализаторы действуют эффективно на низкоэнергетические двухосновные топлива. С другой стороны, свинцовые катализаторы, как известно, замедляют скорость реакции окисления альдегида. Углистые материалы образуются на поверхности горения в процессе горения со сверхскоростью и их количество уменьшается, когда горение со сверхскоростью уменьшается. Рассматриваются следующие механизмы горения, чтобы объяснить наблюдаемые процессы горения со сверхскоростью, при наличии плато- и меза-горения: начальное действие катализаторов имеет место в конденсированной фазе и в процессе реакции на горящей поверхности и последующие пути течения реакции в газовой фазе также изменяются. Из-за образования углистых (углеродсодержащих) материалов эквивалентное соотношение горючего и окислителя смещается в направлении к стехиометрическому. Скорость реакции в газовой фазе ускоряется за счет изменения в стехиометрии. Обратный тепловой поток, передаваемый из зоны газификации на поверхность горения, увеличивается и имеет место горение со сверхскоростью. Кроме того, подводимое тепло также увеличивается за счет увеличивающейся средней теплопроводности в зоне газификации, вызываемой углистыми материалами, образующимися в зоне газификации. Так как скорость горения увеличивается в области высокого давления, то образование углистых материалов уменьшается, затем горение со сверхскоростью также уменьшается и создается зона горения с плато. Эта отрицательная каталитическая реакция свинцовых соединений, как полагают, приводит к меза-горению.

6.4.5 Двухосновные топлива, катализируемые LiF

Горение со сверхскоростью имеет место, когда фторид лития (LiF) смешивается с двухосновными топливами на основе НЦ-НГл и НЦ-ТМЭТН. Как показано на рис. 6.27, скорость горения топлива, катализируемого 2,4% LiF и 0,1% С, увеличивается резко в диапазоне давлений между 0,3 и 0,5 МПа. Этот эффект горения со сверхскоростью уменьшается постепенно по мере увеличения давления выше 0,5 МПа.



Рис. 6.27. Горение со сверхскоростью катализируемого с помощью LiF двухосновного топлива

Некатализируемое топливо является обычным двухосновным топливом на основе НЦ-НГл, состоящим из 55% нитроцеллюлозы, 35% нитроглицерина и 10% диэтилфталата. Максимальная скорость горения увеличивается почти на 230% при 0,5 МПа.

Длина темной зоны топлив, катализируемых LiF, увеличивается при добавлении LiF в зоне горения со сверхскоростью по аналогии с топливами, катализируемыми свинцовыми соединениями, как показано на рис. 6.28. В таблице 6.11 показана длина темной зоны и время реакции τ_g в темной зоне для получения светящегося пламени при двух различных давлениях 1,5 и 3,0 МПа. Время реакции, определяемое уравнением (6.3), остается относительно неизменным и не оказывает значительного эффекта на реакцию в темной зоне при добавлении LiF и C.



Давление, МПа

Рис. 6.28. Толщина темной зоны увеличивается при добавлении LiF в зоне горения со сверхскоростью

Таблица 6.11. Длина темной зоны и время реакции в темной зоне для некатализируемых и катализируемых топлив

Топливо	<i>р</i> , МПа	<i>r</i> , мм/с	$L_{ m g}$, мм	<i>Т</i> _d , К	τ_g , MC
Некатализируемое	1,5	2,6	6,1	1100	8,7
	3,0	3,9	1,8	1100	3,0
Катализируемое	1,5	4,9	9,1	1200	6,4
	3,0	5,9	2,7	1200	2,5

Температурный градиент в зоне газификации несколько выше поверхности горения увеличивается с 1,9 до 2,5 К/мкм при 0,7 МПа, когда добавляются 2,4% LiF и 0,1%С. Скорость газофазной реакции в зоне газификации и обратный тепловой поток из зоны газификации к горящей поверхности увеличиваются при добавлении катализатора. Однако в темной зоне эффекта добавления катализатора не видно.

Структуры газовой фазы и поверхности горения топлив, катализируемых LiF, очень похожи на эти структуры для топлив, катализируемых соединениями свинца, с целью обеспечения горения со сверхскоростью. Когда имеет место горение со сверхскоростью при добавлении LiF, на поверхности горения образуются большие количества карбонизированных материалов. Карбонизированные материалы исчезают при высоких давлениях с одновременной потерей горения со сверхскоростью. В целом механизм действия LiF на двухосновные топлива такой же, как и в случае катализа с помощью соединений свинца. Поскольку LiF является не содержащим свинец приемлемым с точки зрения экологии материалом, то им заменяют соединения свинца как катализатором, обеспечивающим сверхскоростное плато-горение двухосновных PT.

6.4.6 Двухосновные топлива, катализируемые никелем

Как известно, металлический никель является катализатором, ускоряющим восстановление NO, когда NO реагирует с альдегидами или углеводородными газами [33], так как основной реакцией в темной зоне при горении двухосновных топлив является реакция восстановления NO в N_2 . Небольшие количества мелких частиц никеля или его органических соединений вводятся в состав двухосновного топлива, чтобы увеличить скорость реакции в темной зоне.



Рис. 6.29. Скорость горения остается неизменной при добавлении порошкообразного никеля

На рис. 6.29 показано влияние (или отсутствие его) добавления частиц никеля на скорость горения двухосновного топлива. Двухосновное топливо состояло из 44% нитроцеллюлозы, 43% нитроглицерина, 11% диэтилфталата и 2,0% этилцентралита и было принято как эталонное. Это топливо катализируется 1% частиц никеля (диаметром 2 мм). Никакого изменения скорости горения не видно при добавлении частиц никеля [28]. Однако структура пламени изменяется значительно при вводе никеля. Расстояние отбрасывания пламени до поверхности горения и фронтом светящегося пламени укорачивается, как показано на рис. 6.30. Хотя это расстояние для эталонного топлива составляет около 8 мм при 1,5 МПа и уменьшается быстро по мере увеличения давления (1 мм при 4,0 МПа), в случае топлива, катализируемого никелем, это расстояние остается неизменным (0,3 мм) при увеличении давления.



Рис. 6.30. Расстояние отбрасывания светящегося пламени значительно уменьшается добавлением порошка никеля, хотя скорости горения остаются неизменными (рис. 6.29)

Температура в темной зоне некатализированного топлива составляет приблизительно 1300 К при 0,3 МПа и увеличивается по мере увеличения давления (1500 К при 2,0 МПа). Значительное увеличение температуры для катализируемого 1% порошка Ni топлива очевидно. Темная зона почти полностью исключается и высокотемпературное светящееся пламя приближается к поверхности горения. Однако температурный градиент в зоне газификации несколько выше поверхности горения (0,2-0,3 мм от поверхности горения) остается неизменным, когда в состав топлива вводятся частицы никеля. Это свидетельствует о том, что обратный тепловой поток из зоны газификации к поверхности горения не изменяется. Частицы никеля влияют только на реакцию в темной зоне, а не на реакцию в зоне газификации или на реакцию в конденсированной фазе. Таким образом, скорость горения остается неизменной при добавлении частиц никеля [33].

Как описано в разделе 6.4.4, свинцовые катализаторы влияют на реакции в конденсированной фазе и зоне газификации, но не в темной зоне, и увеличивают скорость горения. Никелевые катализаторы действуют, наоборот, на реакцию в темной зоне, а не на реакции в конденсированной фазе и в зоне газификации и поэтому не увеличивают скорости горения. Светящегося пламени не образуется, когда двухосновные топлива горят при низком давлении, например при 0,5 МПа. Однако, когда горят топлива, катализируемые металлическим никелем или органическими соединениями никеля, то светящееся пламя образуется непосредственно над горящей поверхностью при том же самом давлении. Никелевые катализаторы способствуют ускорению реакции в темной зоне NO + газообразный углеводород \rightarrow H₂, H₂O, CO₂, CO и т.д. и не способствуют ускорению реакции в зоне газификации NO₂ + альдегиды \rightarrow NO, H₂, CO и т.д., как показано на рис. 6.3.

6.4.7 Подавление сверхскоростного горения и горения с постоянной скоростью в определенном диапазоне давлений (плато)

На рис. 6.31 показано влияние добавления солей калия на РТ с постоянной скоростью горения в определенном диапазоне давлений. В таблице 6.12 приведены химические составы топлив. Топлива KN-0 и KS-0 являются топливами, содержащими 3,2 и 4,4% PbSt, соответственно, которые характеризуются постоянными скоростями горения в определенном диапазоне давлений. В случае введения в топливо KN-0 4,0% KNO₃ характеристики сверхскоростного, плато- и мезагорения почти полностью подавляются, как показано на рис. 6.31. Наблюдение структуры поверхности во время горения показало, что углистых (углеродистых, сажистых) материалов, образовавшихся на поверхности горения топлива KN-0, на поверхности горения топлива KN-4, содержащего частицы KNO₃, в диапазоне давлений сверхскоростного горения нет. Полагают, что эти материалы окисляются частицами KNO₃ на поверхности горения и что обратный перенос теплового потока из газовой фазы на поверхность горения уменьшается. При этом сверхскоростное горение, возникающее за счет катализатора PbSt, становится нормальным горением без него (PbSt).

Таблица 6.12.	Химический	состав	топлив	на	основе	нитрополимера	катализи-
рованных KNO ₃	и K ₂ SO ₄						

Топливо	ξ_{Hu}	$\xi_{H\Gamma\pi}$	ξдэф	ξ_{EC}	ξpbSt	ξ _{Al}	$\xi_{\rm KNO_3}$	$\xi_{K_2S0_4}$
KN-0	0,466	0,369	0,104	0,029	0,032			
KN-4	0,466	0,369	0,104	0,029	0,032		0,040	
KS-0	0,468	0,381	0,073		0,044	0,025		
KS-8	0,468	0,381	0,073		0,044	0,025		0,080



Рис. 6.31. Сверхскоростное и плато-горение подавляется путем введения KNO₃, а не путем введения K₂SO₄

Топливо KS0, постоянная скорость горения в определенном диапазоне давлений которого обеспечивалась за счет введения 4,4% PbSt, показывает сверхскоростное горение в диапазоне давлений ниже 9 МПа и плато-горение в диапазоне высоких давлений между 9 и 12 МПа с повышенной скоростью, как показано на рис. 6.31. Как можно увидеть, добавление частиц K_2SO_4 в количестве 8,0% в топливо KS-0 не оказывало влияние на сверхскоростное и плато-горение. Характеристики скорости горения топлива KS-8 остаются такими же, как и топлива KS-0.

Разница между KNO₃ и K₂SO₄, использованными в качестве добавок в двухосновных PT, очевидна (табл. 6.13). Температура плавления и температура разложения KNO₃ значительно ниже температуры плавления и температуры разложения K₂SO₄. При введении частиц KNO₃ в катализированное двухосновное топливо они (частицы) плавятся на поверхности горения, температура которой достигает примерно 600 K, и разлагаются на поверхности горения или над ней в зоне газификации. Фрагменты окислителя, образовавшиеся в результате разложения частиц KNO₃, вступают в реакцию с углистыми (углеродсодержащими) материалами на поверхности горения. На самом деле углистые (углеродсодержащие) материалы, образовавшиеся на поверхности горения катализированного топлива KN-0, удаляются с указанной поверхности горения топлива KN-4 при введении KNO₃.

С другой стороны, при введении частиц K_2SO_4 в топливо KS-0 они (частицы) выбрасываются с поверхности горения в зону газификации. Вследствие высокой температуры плавления и высоких температур разложения K_2SO_4 плавление и разложение на поверхности горения и над ней не происходят. Следовательно, частицы K_2SO_4 не оказывают какого-либо значительного влияния на поверхность горения или над ней. Это значит, что частицы K_2SO_4 действуют как инертные частицы в волне горения. Эффект плато-горения остается неизменным при введении

частиц K₂SO₄ в двухосновное РТ с постоянной скоростью горения в определенном диапазоне давлений.

Таблица 6.13. Температуры плавления и разложения нитрата калия и сульфата калия

	KNO ₃	K_2SO_4
Температура плавления, К	606	1342
Температура разложения, К	673	1962

Необходимо помнить о том, что KNO_3 и K_2SO_4 являются подходящими добавками, обеспечивающими ликвидацию светящегося пламени, образовавшегося в сопле РД, а также попадание образования дульного пламени, образовавшегося на выходе из орудийного ствола. Полагают, что атомы калия, образовавшиеся в орудийном стволе в результате разложения этих солей калия, действуют как пламегасители.

Ссылки

- 1. Fifer, R.L, Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, edited by Kuo, K. K. and Summerfield, M., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 4, AIAA, New York (1984).
- 2. Kubota, N., Flame Structure of Modern Solid Propellants, Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants, edited by De Luca, L., Price, E. W., and Summerfield, M., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 43, Chapter 4, AIAA, Washington DC (1990).
- Lengelle, G., Bizot, A., Duterque, J., and Trubert, J.F., Steady-State Burning of Homogeneous Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion (Eds.: Kuo, K. K. and Summerfield, M.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 7, AIAA, New York (1984).
- 4. Huggett, C., Combustion of Solid Propellants, Combustion Processes, High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion Series, Vol. 2, Princeton University Press, Princeton, NJ (1956), pp. 514-574.
- 5. Timnat, Y. M., Advanced Chemical Rocket Propulsion, Academic Press, New York (1987).
- 6. Lengelle, G., Duterque, J., and Trubert, J.F., Physico-Chemical Mechanisms of Solid Propellant Combustion, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics, edited by Yang, V, Brill, T. B., and Ren, Wu-Zhen, Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 2.2, AIAA, Virginia (2000).
- 7. Crawford, B.L., Huggett, C., and McBrady, J. J., The Mechanism of the Double Base Propellants, journal of Physical and Colloid Chemistry, Vol.54, No. 6, 1950, pp. 854-862.
- 8. Rice, O.K. and Ginell, R., Theory of Burning of Double-Base Rocket Propellants, Journal of Physical and Colloid Chemistry, Vol. 54, No. 6, 1950, pp. 885-917.

- **9.** Parr, R.G. and Crawford, B.L., A Physical Theory of Burning of Double-Base Rocket Propellants, Journal of Physical and Colloid Chemistry. Vol. 54, No. 6, 1950, pp. 929-954.
- Heller, C.A. and Gordon, A.S., Structure of the Gas Phase Combustion Region of a Solid Double Base Propellant, Journal of Physical Chemistry, Vol. 59, 1955, pp. 773-777.
- 11. Kubota, N., The Mechanism of Super-Rate Burning of Catalyzed Double Base Propellants, AMS Report No. 1087, Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, Princeton, N J (1973).
- **12.** Eisenreich, N., A Photographic Study of the Combustion Zones of Burning Double Base Propellant Strands, Propellants and Explosives, Vol. 3, 1978, pp. 141-146.
- **13.** Aoki, I. and Kubota, Combustion Wave Structures of High and Low Energy Double-Base Propellants, AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, 1982, pp. 100-105.
- 14. Beckstead, M.W., Model for Double-Base Propellant Combustion, AIAA Journal, Vol. 18, No. 8, 1980, pp. 980-985.
- Crawford, B.L., Huggett, C., and McBrady, J.J., Observations on the Burning of Double-Base Powders, National Defense Research Committee Armor and Ordnance Report, No. A-268 (OSRD No. 3544), April 1944.
- Sotter, J.G., Chemical Kinetics of the Cordite Explosion Zone, 10 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, PA, 1965, pp. 1405-1411.
- 17. Kubota, N. and Ishihara, A., Analysis of The Temperature Sensitivity of Double-Base Propellants, Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1984), pp. 2035-2041.
- **18.** Nakashita, G. and Kubota, N., Energetics of Nitro/Azide Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 16, 1991, pp. 171-181.
- **19.** Preckel, R.F., Ballistics of Catalyst Modified Propellants, Bulletin of Fourth Meeting of the Army-Navy Solid Propellant Group, Armour Research Foundation, Illinois Institute of Technology, Chicago (1948), pp. 67-71.
- **20.** Hewkin, D., J., Hicks. J.A., Powling, J., and Watts, H., The Combustion of Nitric Ester-Based Propellants: Ballistic Modification by Lead Compounds, Combustion Science and Technology, Vol.2, 1971. pp. 307-327.
- **21.** Eisenreich, N. and Pfeil, A., The Influence of Copper and Lead Compounds on the Thermal Decomposition of Nitrocellulose in Solid Propellants, Thermochemica Acta, Nol. 27, 1978, pp. 339-346.
- 22. Kubota, N., Determination of Plateau Burning Effect of Catalyzed Double-Base Propellant, Seventeenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1979), pp. 1435-1441.
- Kubota, N., Ohlemiller, T.J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., Site and Mode of Action of Platonizers in Double Base Propellants, AIAA Journal, Vol. 12, No. 12, 1974, pp. 1709-1714; also Kubota, N., Ohlemiller, T.J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., The Mechanism of Super-Rate Burning of Catalyzed Double Base

Propellants, Fifteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1973), pp. 529-537.

- 24. Steinberger, R., and Carder, K.E., Mechanism of Burning of Nitrate Esters, Bulletin of the 10 th Meeting of the JANAF Solid Propellant Center, Dayton, June 1954, pp. 173-187.
- **25.** Steinberger, R., and Carder, K.E., Mechanism of Burning of Nitrate Esters, 5 th Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, 1955, pp. 205-211.
- 26. Adams, G.K., Parker, W.G., and Wolfhard, H.G., Radical Reaction of Nitric Oxide in Flames, Discussions Faraday S0c., Vol. 14, 1953, pp.97-103.
- 27. Ellis, W.R., Smythe, B.M., and Theharne, E.D., The Effect of Lead Oxide and Copper Surfaces on the Thermal Decomposition of Ethyl Nitrate Vapor, 5 th Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, 1955, pp. 641-647.
- 28. Hoare, D.E., Walsh, A.D., and Li, T.M., The Oxidation of Tetramethyl Lead and Related Reactions, 13 th Symposium (International) on Combustion, 1971, pp. 461-469.
- **29.** Bardwell, J., Inhibition of Combustion Reactions by Inorganic Lead Compounds, Combustion and Flame, Vol. 5, No. 1, 1961, pp. 71-75.
- **30.** Lewis, B., and von Elbe, G., Combustion Flames and Explosions of Gases, Academic Press Inc., New York, 1961.
- **31.** Ashmore, P.G., Catalysis and Inhidition of Chemical Reactions, Butterworths, London, 1963.
- **32.** Heath, G.A., and Hirst, R.,Some Characteristics of the High-Pressure Combustion of Double-Base Propellants. 8 th Symposium (International) on Combustion, The Williams & Wilkins Co., Baltimore, 1962, pp. 711-720.
- **33.** Kubota, N., Role of Additives in Combustion Waves and Effect on Stable Combustion Limit of Double-Base Propellants. Propellants and Explosives, Vol. 3, 1978, pp. 163-168.

Глава 7 Горение смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ)

7.1 Смесевые твердые ракетные топлива на основе перхлората аммония (ПХА)

7.1.1 Структура волны горения

Перхлорат аммония (ПХА) является кристаллическим окислителем, наиболее широко используемым в рецептурах СТРТ для ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ). В отличие от двухосновных топлив СТРТ на основе ПХА не используются в качестве артиллерийских и ружейных порохов, потому что продукты сгорания СТРТ на основе ПХА имеют в своем составе большую массовую долю хлористого водорода (HCl), который способствует окислению и эрозии внутренней поверхности канала ствола орудия. СТРТ на основе ПХА состоят из мелких частиц ПХА в качестве окислителя и полимерных углеводородов в качестве горючих компонентов. Полимерные углеводороды также действуют как связующие (BDR) мелких частиц ПХА, позволяя получить заряды РТ требуемой физической формы. Поскольку СТРТ на основе ПХА являются высокогетерогенными по своей физической структуре, то структура волны горения также гетерогенная (неоднородная), что обусловлено диффузионным процессом между газообразным окислителем, образовавшимся за счет частиц ПХА, и горючими газами, образовавшимися за счет связующего над поверхностью горения. Типичными полимерными углеводородами являются НТРВ (полибутадиен с концевыми гидроксильными группами), СТРВ (полибутадиен с концевыми карбоксильными группами) и НТРЕ (полиэфир с концевыми гидроксильными группами).

7.1.1.1 Пламя (горение) предварительно подготовленной смеси частиц ПХА и диффузионное пламя

Обширные экспериментальные и теоретические исследования были выполнены по разложению и горению СТРТ на основе ПХА, чтобы обеспечить широкий спектр скоростей горения [1-13]. Механизм горения СТРТ на основе ПХА и НТРВ контролируется диффузией продуктов разложения частиц ПХА, являющихся газообразными, и окруженных НТРВ на поверхности горения [1-2, 4-10, 12]. Частицы ПХА разлагаются, выделяя хлорную кислоту HClO₄, и горючее связующее распадается, выделяя углеводородные фрагменты и водород [9]. Эти газообразные продукты разложения реагируют и выделяют тепло на поверхности горения и над ней.



Рис. 7.1. Изображение процесса горения частиц ПХА и горючего связующего

На рис. 7.1 показаны процесс горения частиц ПХА и разложение горючего связующего (НТРВ). Эндотермическая реакция, включающая пиролиз связующего с образованием газообразных продуктов (горючего), и диссоциирующая сублимация и/или разложение ПХА с образованием аммиака и хлорной кислоты, происходит на поверхности горения. Молекулы аммиака и хлорной кислоты реагируют экзотермически, образуя пламена предварительно подготовленной смеси несколько выше каждой частицы ПХА. Поскольку продукты реакции содержат избыточные фрагменты окислителя, то они вступают в реакцию с горючими газами, образовавшимися в результате разложения полимерного связующего, генерируя диффузионные пламена. Следовательно, процесс горения СТРТ на основе ПХА представляет собой двухступенчатую реакцию.

Температура в конденсированной фазе увеличивается с начальной температуры топлива T_0 до температуры поверхности горения T_s за счет подводимого обратного теплового потока от поверхности горения. Затем температура увеличивается в газовой фазе из-за экзотермической реакции над горящей поверхностью и достигает окончательной температуры горения T_g . Так как физическая структура СТРТ на основе ПХА является исключительно гетерогенной, то температура может колебаться время от времени и от места к месту. Температурный профиль на рис. 7.2 показывает усредненный во времени профиль. Имеется четко выраженный контраст со структурой волны горения двухосновных топлив (рис. 6.3). Таким образом, скорость горения СТРТ на основе ПХА зависит в большей степени от размера частиц ПХА [3, 11], массовой доли ПХА и типа использованного связующего [3, 12].





Рис. 7.2. Структура волны горения СТРТ на основе ПХА



Рис. 7.3. Скорости горения трех СТРТ на основе ПХА-НТРВ при давлениях ниже 1 МПа

Чтобы прояснить структуру волны горения СТРТ на основе ПХА, чрезвычайно информативным оказалось фотографическое рассмотрение газовой фазы при низком давлении, при котором скорость горения уменьшалась, а толщина реакционной зоны (зоны реакции) увеличивалась. На рис. 7.3 показаны уменьшенные скорости горения трех СТРТ на основе ПХА-НТРВ при низких давлениях (< 0,1 МПа) [3]. Химические составы топлив приведены в таблице 7.1. Скорость горения топлива $\xi_{\Pi XA}$ (0,86) выше, чем топлива с $\xi_{\Pi XA}$ (0,80) при постоянном давлении. Показатели степени в законе скорости горения – 0,62 и 0,65 в случае топлив с ξ (0,86) и ξ (0,80), соответственно, т.е. скорость горения представлена в виде зависимости $r \sim p^{0,62}$ в случае топлива с $\xi_{\Pi XA}$ (0,86) и $r \sim p^{0,65}$ для топлива с $\xi_{\Pi XA}$ (0,80).

Топливо	$\xi_{\Pi XA}$ / ξ_{HTPB}	ПХА (с)	ПХА (f)	HTPB	<i>Т</i> _f , К
А	0,86/0,14	0,43	0,43	0,14	2680
В	0,84/0,16	0,42	0,43	0,16	2480
С	0,80/0,20	0,40	0,40	0,20	2310

Таблица 7.1. Химические составы топлив на основе ПХА-НТ	HILB
---	-------------

HTPB: C_{7,057}H_{10,647}O_{0,223}N_{0,063}

ПХА(с): $d_0 = 200$ мкм; ПХА (f): $d_0 = 20$ мкм

*Т*_f: адиабатическая температура пламени при давлении 0,1 МПа.

На рис. 7.4 показаны фотографии пламени топлива с $\xi_{\Pi XA}(0,86)$, приведенного в таблице 7.1, при давлениях 0,07 (а) и 0,1 (b) МПа.



Рис. 7.4. Фотографии пламени СТРТ на основе ПХА-НТРВ при низких давлениях:

	Массов	ая доля	р,	r,
	ПХА	HTPB	МΠа	мм/с
(a)	0,86	0,14	0,07	1,2
(b)	0,86	0,14	0,10	1,5
(c)	0,80	0,20	0,10	1,0

На поверхности горения образуется голубоватое пламя, толщина которого уменьшается с увеличением давления. Зависимость между толщиной голубовато-

го пламени δ_g и давлением *p* может быть представлена как $\delta_g \sim p^{0.60}$: 0,5 мм при 0,02 МПа и 0,2 мм при 0,1 МПа. Красноватое пламя видно выше голубоватого пламени. С другой стороны, ни красноватого, ни голубоватого пламени не видно, когда топливо с $\xi_{\Pi XA}$ (0,80) горит при давлении 0,1 МПа, как показано на рис. 7.4 (с). Пламя является полностью желтоватым, что вызывается обогащенным горючим диффузионным пламенем, генерируемым газообразными продуктами разложения связующего и частиц ПХА [8]. Фактически, температура пламени топлива $\xi_{\Pi XA}$ (0,86) выше, чем топлива с $\xi\Pi XA$ (0,80), как показано в табл. 7.1. Так как фотографии пламени выполнены с относительно продолжительными временами выдержки (1/60 с), то толщина голубоватого пламени, по-видимому, является усредненной во времени величиной многочисленных пламен диффузионного типа, которые генерируются газообразными продуктами разложения связующего и частиц ПХА.

Итоговый (результирующий) порядок химической реакции в реакционной зоне определяется исходя из данных δ_g . Этот порядок реакции *m* соотносится с показателем степени в законе скорости горения *n*, как описано в разделе 3.5:

$$\delta_g \propto p^{n-m} = p^d \,, \tag{3.70}$$

где d – показатель (экспонента) давления в реакции в газовой фазе. Исходя из данных, приведенных на рис. 7.5, d = -0,60, а исходя из данных, приведенных на рис. 7.3, n = 0,62. Этот порядок реакции приблизительно равен порядку реакций в зоне пламени углеводород/воздух. Результирующий порядок химической реакции в темной зоне двухосновных РТ примерно 2,5.



Рис. 7.5. Толщина реакционной зоны как функция давления для СТРТ на основе ПХА-НТРВ при низких давлениях

Тепловой поток, передаваемый в обратном направлении из газовой фазы к поверхности горения, зависит от температурного градиента в газовой фазе, так как температурный градиент является обратно пропорциональным толщине реакционной зоны в газовой фазе. Так как реакция в газовой фазе завершается в верхнем конце голубоватого пламени, то тепловой поток, определяемый как $\Lambda_{\rm III}$, показанный на рис. 5.5, пропорционален $\Lambda_{\rm III} \sim 1/\delta_g \sim p^{0,60}$. Наблюдаемая зависимость скорости горения от давления $r \sim p^{0,62}$ вызвана зависимостью скорости реакции от давления в зоне голубоватого пламени [8].

7.1.1.2 Структура волны горения РТ на основе ПХА с высоким содержанием окислителя

Если содержание связующего (BDR) в СТРТ на основе ПХА-НТРВ меньше чем стехиометрическое отношение, то скорость горения увеличивается с увеличением ξ (BDR), как показано на рис. 7.6 [8].



Рис. 7.6. Зависимость между скоростью горения и содержанием ξ(BDR) в топливах на основе ПХА-НТРВ с высоким содержанием окислителя при давлении 3,5 МПа

Скорость горения топлива $\xi_{BDR}(0,80)$ показана на рис. 7.7. Частицы ПХА, смешенные со связующим, являются трехразмерными: крупного размера (диаметром 400 мкм) 60%, среднего размера (диаметром 200 мкм) 20% и маленького размера (диаметром 10 мкм) 20%. Скорость горения определяется по формуле

$$r = 4,30\,p^{0,66} \tag{3.71}$$



Рис. 7.7. Скорость горения топлива на основе ПХА-НТРВ с высоким содержанием окислителя с $\xi_{HTPB}(0,08)$ в диапазоне низких давлений

На рис. 7.8 показаны температурные профили [зависимость между температурой (К) и временем горения (с)] в волнах горения этого топлива при давлениях 0,0355 и 0,0862 МПа. Из рисунка видно, что при этих давлениях температура довольно плавно (равномерно) повышается в конденсированной фазе, тогда как в газовой фазе наблюдается скачкообразное повышение. Однако скорость повышения температуры при давлении 0,0862 МПа значительно выше, чем при давлении 0,0355 МПа.



Рис. 7.8. Температурные профили в волнах горения при давлениях 0,0862 и 0,0355 МПа

Исходя из результатов измерений температурных профилей был сделан анализ процесса теплопереноса в волну горения на основе упрощенной модели,

показанной на рис. 7.9. Волна горения делится на три зоны: 1) зона теплопроводности в твердой фазе; 2) подготовительная зона в газовой фазе (несколько выше поверхности горения) непосредственно над поверхностью горения (I); 3) зона экзотермической реакции (II). На рис. 7.10 графически показана зависимость между температурой поверхности горения T_s , начальной температурой реакции в газовой фазе между зонами I и II T_f и давлением.



Рис. 7.9. Поток теплоты и теплота реакции в газовой и конденсированной фазах для топлива на основе ПХА-НТРВ с высоким содержанием окислителя при давлениях ниже 0,1 МПа



Тепловой баланс на поверхности горения, т.е. на поверхности раздела между твердой фазой и зоной I, представлен как

$$\lambda_p (dT/dx)_{s-} = \lambda_g (dT/dx)_{s+} + \rho_p r Q_s$$
(3.72)

$$\lambda_g (dT/dx)_{I,II} = \lambda_g (dT/dx)_{II+} + \rho_g r Q_f, \qquad (3.73)$$

где λ – теплопроводность, ρ – плотность, Q – теплота реакции. Значения подстрочного индекса следующие: g = газовая фаза, p = твердая фаза, s = поверхностьгорения, s = поверхность горения в твердой фазе, s + = поверхность горения в газовой фазе, f = поверхность раздела между зонами I и II. Поскольку толщина зоны является слишком тонкой, чтобы ее измерить точно, то допускают, ЧТО $(dT/dx)_{s+} = (dT/dx)_{III} = (dT/dx)_{I}$. Температурные градиенты $(dT/dx)_{T}$ И $(dT/dx)_{II}$ показаны на рис. 7.11. На основании данных для $r, T_s, T_f, (dT/dx)_I, (dT/dx)_{II}$ определяют Q_s и Q_f , используя уравнения (3.72) и (3.73), соответственно. Теплота реакции на поверхности горения Q_s имеет отрицательное значение, учитывающее теплоту, израсходованную на разложение ПХА и HTPB, в том числе реакцию $NH_4ClO_4 \rightarrow NH_3 + HClO_4$. Теплота реакции в газовой фазе, реакции на поверхности раздела между зонами I и II Q_f имеет положительное значение, как показано на рис. 7.12, которое учитывает теплоту реакции

 $NH_3 \rightarrow HClO_4 \rightarrow NO + \frac{3}{2}H_2O + HCl + \frac{3}{4}O_2$. Обратный перенос теплоты из зоны II





Рис. 7.12. Теплоты реакций на поверхности горения (Q_s) и в газовой фазе на поверхности раздела между зонами I и II (Q_f)

Этот поток тепла определяет скорость горения (ур. 3.71) в зоне низких давлений, как показано на рис. 7.7.

7.1.2 Характеристики скорости горения



7.1.2.1 Влияние размера частиц ПХА

Рис. 7.13. Влияние размера частиц ПХА (бимодальных) на скорость горения

На рис. 7.13 показано влияние размера частиц ПХА на скорость горения [3]. Топлива состоят из 80 % ПХА ξ (ПХА = 0,80) и 20 % НТРВ по массе ξ (НТРВ = 0,20). Использовался двухфракционный ПХА с частицами достаточно больших размеров в соотношении 350 мкм/200 мкм = 4/3 и с частицами небольших размеров в соотношении 15 мкм/3 мкм = 4/3. Скорость горения топлива с более мелким ПХА более чем в двое больше, чем у топлива с более крупным ПХА. Показатель степени в законе скорости горения составляет 0,47 для ПХА с большим размером частиц и 0,59 – для мелких частиц ПХА.



Рис. 7.14. Влияние размера частиц ПХА (мономодальных) на скорость горения

На рис. 7.14 показано влияние размера частиц ПХА на скорость горения СТРТ с однофракционным ПХА [3]. Скорость горения увеличивается по мере уменьшения размера частиц ПХА d_0 . Однако влияние размера частиц на скорость горения уменьшается по мере увеличения давления. Хотя топлива, показанные на рис. 7.14, являются топливами с высоким содержанием горючего с $\zeta(\Pi XA) = 0,65$, влияние размера частиц ПХА на скорость горения очевидно.

7.1.2.2 Влияние связующего

Скорости горения СТРТ на основе ПХА зависят не только от размера частиц ПХА, но также и от связующего, использованного в качестве горючего компонента. Имеется много видов связующих, отличающихся физико-химическими свойствами, как описано в разделе 4.2. Удельный импульс также зависит от типа связующего и массовой доли его ξ (BDR) при смешении с частицами ПХА. На рис. 7.15 показано влияние ξ (BDR) на удельный импульс I_{sp} в случае использования связующих PB, PU и PA. Можно увидеть, что относительно высокий удельный импульс I_{sp} сохраняется при высокой массовой доле в случае PU. Это можно объяснить содержанием кислорода в PU в противоположность отсутствию кисло-

рода в РВ или РА. На рис. 7.16 показано влияние ξ_{HTPB} на скорость горения топлив на основе ПХА-НТРВ. Скорость горения увеличивается с уменьшением ξ_{HTPB} при давлении 1 МПа. При уменьшении ξ_{HTPB} с 0,20 до 0,14 адиабатическая температура пламени снижается с 2300 до 2700 К.



209

Для получения СТРТ на основе ПХА используют различные типы связующих. Такие связующие как НТРВ и НТРЕ разлагаются эндотермически или экзотермически на поверхности горения. Поэтому скорость горения СТРТ на основе ПХА зависит от термохимических свойств использованных связующих. На рис. 7.17 и 7.18 показаны графики зависимости между $\ln r$ и $\ln p$ для CTPT на основе ПХА, изготовленных с использованием пяти различных типов связующих: НТРВ, НТРЕ, НТРО, НТРА и PS. Эти СТРТ на основе ПХА содержат $\xi_{\Pi XA}$ (0,80), ξ_{BDR} (0,20) и бимодальный ПХА с диаметром частиц 200 и 20 мкм в соотношении компонентов смеси 56:24. Скорость горения в значительной степени зависит от использованного связующего. Высокую скорость горения в диапазоне низких давлений (< 1 МПа) получают тогда, когда в качестве связующего используют НТРА или PS. Скорость горения топлива с НТРО удваивается, когда это связующее заменяют другим (НТРА). Однако показатель степени в законе скорости горения для всех топлив находится между 0,3 и 0,5. Когда давление горения повышается за пределы 3 МПа, скорость горения топлива с НТРЕ вначале становится зависимой от давления-плато-горения, а затем давление оказывает отрицательное влияние на скорость горения, т.е. при давлении 8 МПа наблюдается меза-горение. Выше этого значения давления горение прерывается. Подобные характеристики скорости горения наблюдались и в случае использования связующего НТРО. Таким образом установили, что связующее влияет не только на скорость горения, но также и на показатель степени в законе скорости горения в зоне высоких давлений.



Рис. 7.17. Влияние связующего на скорость горения в диапазоне низких давлений



Рис. 7.18. Влияние связующего на скорость горения в диапазоне высоких давлений

7.1.2.3 Температурная чувствительность



Рис. 7.19. Скорость горения и температурная чувствительность СТРТ на основе ПХА-НТРВ с мелким и крупным ПХА

На рис. 7.19 показаны скорости горения СТРТ на базе ПХА-НТРВ при 243 и 343 К. Топлива состоят из двухфракционного мелкого и крупного ПХА. Химический состав топлив представлен в таблице 7.2. Все скорости горения увеличиваются линейно в координатах $\ln p - \ln r$ в диапазоне давлений 1,5-5 МПа и также увеличиваются с увеличением начальной температуры топлива при постоянном давлении [13]. Скорость горения увеличивается, а температурная чувствительность уменьшается с уменьшением размера частиц ПХА.

Топливо	Связующее Размер частиц ПХА, мкм				Катализатор	
	HTPB	400	200	20	3	(BEFP)
ПХА (мелкий)	20			40	40	
ПХА (крупный)	20	40	40			
ПХА (мелкий катал.)	20			40	40	1,0
ПХА (крупный катал.)	20	40	40			1,0

Таблица 7.2.	Химический	состав топлив на	основе ПХА
1 аолица 7.2.	ЛИМИЧССКИИ	состав топлив на	



Рис. 7.20. Скорость горения и температурная чувствительность катализируемого СТРТ на базе ПХА и НТРВ с катализатором 2,2-бис(этилферроценил) пропаном и крупным и мелким ПХА

На рис. 7.20 показано влияние добавления катализатора на скорость горения топлив с мелким или крупным ПХА. Скорости горения увеличиваются значи-

тельно при введении 1,0 % 2,2-бис(этилферроценил) пропана (BEFP). Этот катализатор действует более эффективно на скорость горения топлива, состоящего из мелкого ПХА, чем в случае использования крупного ПХА. Температурная чувствительность топлива с мелким ПХА и при наличии катализатора (1% 2,2-бис-(этилферроценил) пропан) ниже, чем в случае топлива с крупным ПХА и с тем же катализатором.

Зависимость между температурной чувствительностью и скоростью горения показана на рис. 7.21 как функция размера частиц ПХА и катализатора скорости горения (BEFP) [13].



Рис. 7.21. Температурная чувствительность характеристик СТРТ на базе ПХА-НТРВ

Температурная чувствительность уменьшается, когда скорость горения увеличивается либо за счет ввода мелких частиц ПХА, либо за счет добавления катализатора скорости горения, в частности 2,2-бис(этилферроценил) пропана. Результаты анализа температурной чувствительности, представленные на рис. 7.22, показывают, что температурная чувствительность конденсированной фазы Ψ , определяемая уравнением (3.80), становится выше, чем температурная чувствительность газовой фазы Φ , определяемая уравнением (3.79). Дополнительно Φ становится очень малой, когда топливо катализируется. Температурная чувствительность топлив ПХА-НТРВ зависит преимущественно от протекания реакции в конденсированной фазе.



Рис 7.22. Температурные чувствительности газовой и конденсированной фаз СТРТ на основе ПХА

7.1.3 Катализируемые СТРТ на основе ПХА

Скорость горения РТ является одним из важных параметров при проектировании РД. Как описано в разделе 7.1.2, скорость горения СТРТ на основе ПХА изменяется с изменением размера частиц использованного ПХА. Процесс диффузионного смешения между газообразными продуктами разложения частиц ПХА и полимерным связующим, использованным в качестве горючего компонента, определяет отток теплового потока из газовой фазы в конденсированную на поверхности горения [6, 9]. Этот процесс является доминирующим фактором при определении скорости горения и именно по этой причине скорость горения изменяется с изменением размера частиц ПХА.

Отток теплового потока из газовой фазы на поверхности горения также определяется скоростью химической реакции в газовой фазе. Скорость реакции в газовой фазе изменяется при введении катализаторов. Катализаторы действуют либо на реакцию разложения в конденсированной фазе, либо на реакцию газообразных продуктов разложения в газовой фазе. Имеются два вида катализаторов: положительные катализаторы, которые увеличивают скорость горения, и отрицательные катализаторы, которые уменьшают скорость горения. Так, оксиды железа и органические соединения железа являются положительными катализаторами, а LiF, CaCO₃ и SrCO₃ – отрицательными.

7.1.3.1 Положительные катализаторы

Скорость горения СТРТ на основе ПХА увеличивается при добавлении катализаторов, которые влияют на увеличение скорости разложения частиц ПХА или реакции в газовой фазе в составе топлив. Так как катализаторы действуют на поверхности частиц ПХА, то общая площадь поверхности частиц катализатора при фиксированной концентрации является важным фактором в достижении высокой каталитической эффективности катализатора. Хотя для увеличения скорости горения СТРТ на основе ПХА используются очень высокодисперсные окислы железа, однако из-за образования молекул окиси железа при разложении органические соединения железа действуют более эффективно. Типичными соединениями железа являются окислы железа (Fe₂O₃ и Fe₃O₄), гидратированная окись железа [FeO (OH)], н-бутилферроцен (*n*BF), ди-н-бутилферроцен (D*n*BF), 2,2-бис(этилферроценил) пропан (BEFP) и ацетат железа. Органические соединения железа также связываются химически с полимерами, такими как полибутадиены или сложные полиэфиры.

Как показано на рис 7.20, скорость горения СТРТ на основе ПХА увеличивается приблизительно в 2 раза при вводе 1% 2,2-бис(этилферроценил) пропана для топлив с мелким и крупным ПХА. В общем, степень увеличения скорости горения пропорциональна количеству вводимого катализатора, когда катализатор вводится в количестве менее чем 3%, и эффект добавления катализатора достигает насыщения при концентрации около 5%.



Рис. 7.23. Влияние добавления положительного катализатора (Fe₂O₃) на скорость горения и показатель степени как функция размера частицы Fe₂O₃

На рис. 7.23 показаны скорости горения СТРТ на основе ПХА-НТРВ, состоящие из $\xi_{\Pi XA}$ (0,80) и ξ_{HTPB} (0,20) и без положительного катализатора Fe₂O₃. Установлено, что скорость реакции при отсутствии Fe₂O₃ увеличивается линейно повышению давления, как показано на графике зависимости скорости горения *ln* от давления *ln*. При введении частиц Fe₂O₃ в топливо скорость горения при постоянном давлении увеличивается, а показатель степени в законе скорости горения остается неизменным. Скорость горения при постоянном давлении уменьшается с уменьшением d_0 при постоянном $\xi_{\Pi XA}$. Например, скорость горения при давлении 5 МПа увеличивается с 6,2 до 10,3 мм/с при добавлении частиц $d_0 = 0,30$ мкм и от 6,2 до 16,5 мм/с при добавлении частиц $d_0 = 0,16$ мкм при постоянном $\xi_{Fe_2O_3}$ (0,016). Площадь поверхности каждой частицы Fe₂O₃ играет решающую роль при определении влияния катализатора. Полагают, что поскольку показатель степени остается неизменным при добавлении Fe₂O₃, катализатор обеспечивает увеличение скорости реакции в газовой фазе, но не влияет на скорость реакции в конденсированной фазе.

Несмотря на то, что оксиды меди и CuCrO₄ являются эффективными катализаторами для увеличения скорости горения CTPT на основе ПХА, их термостойкость понижается/ухудшается и они становятся склонными к самопроизвольному воспламенению. Борорганические соединения, такие как *n*-бутилкарборан (*n*-BC), изобутилкарборан (*i*-BC) и п-гексилкарборан (*n*-HC) также являются эффективными катализаторами. Скорость горения топлив на основе ПХА-НТРВ увеличивается с 1 до 9 мм/с при 7 МПа за счет введения 13% *n*-HC, как показано на рис. 7.24. Показатель степени в законе скорости горения остается относительно неизменным при введении *n*-HC в широком диапазоне давлений от 2 до 10 МПа. Поскольку количество введенного в топливо *n*-HC составляет 13% по массе, то атомы бора в том соединении действуют как горючий компонент в волне горения. Атомы бора образуются при термическом разложении n-HC и окисляются продуктами разложения ПХА, генерируя теплоту на поверхности горения. Увеличенный тепловой поток ускоряет реакцию разложения частиц ПХА и связующего на поверхности горения.



Рис. 7.24. Скорость горения катализированного н-гексилкарбораном СТРТ на основе ПХА, показывающая, что скорость горения резко увеличивается, но показатель в законе скорости горения остается неизменным и при добавлении катализатора
Чувствительность к трению СТРТ на основе ПХА увеличивается значительно, когда органические соединения железа и бора вводятся в состав топлив. Воспламенение СТРТ на основе ПХА коррелирует с чувствительностью к трению и скоростью горения топлив [14]. В результате этого эффективные катализаторы, такие как н-гексилкарборан, ферроцен, окислы меди при вводе в составы топлив сильно повышают чувствительность к механическому трению. Топлива, содержащие эти катализаторы, могут легко воспламеняться в производственном процессе.

7.1.3.2 Отрицательный катализатор LiF

7.1.3.2.1 Реакция ПХА с LiF



Рис. 7.25. Процессы термического разложения перхлората аммония, смеси перхлорат аммония + 10% фторида лития и перхлората лития

Процесс термического разложения частиц ПХА значительно изменяется при добавлении 10% LiF, как показано на рис. 7.25. Разложение частиц ПХА без LiF начинается при температуре около 570 К и потеря 50% массы имеет место при 667 К, которая соответствует экзотермическому пику. Кривая термогравиметрии

описывает двухстадийный процесс потери массы. Первая стадия соответствует первой экзотермической реакции при 635 К, а вторая – второй экзотермической реакции в более высоком температурном диапазоне между 723 и 786 К, наблюдаемых в экспериментах с дифференциальным термическим анализом [15].

При добавлении 10% LiF к частицам ПХА эндотермический пик наблюдается при 516 К. Однако экзотермический пик с 725 К снижается до 635 К. Эндотермическая реакция имеет место между 520 и 532 К. Дополнительный экзотермический пик наблюдается в более высокотемпературной области между 720 и 790 К.

Эндотермический пик при 525 К наблюдается, когда разлагается перхлорат лития (LiClO₄:LP). Эндотермическая реакция связана с фазовым изменением LiClO₄ при переходе из твердой в жидкую фазу. По мере увеличения температуры расплавленный LiClO₄ начинает разлагаться при температуре около 680 К, и очень быстрая потеря массы при разложении имеет место в температурном диапазоне между 720 и 790 К. Это разложение по механизму подобно разложению частиц ПХА с 10% LiF.

Потеря массы на первой стадии разложения частиц ПХА с 10% LiF составляет 56,7%, на второй стадии – 28,5%. Остаток, остающийся после 790 К, составляет 14,8%. Как показано на рис. 7.26, процесс двухстадийного разложения может быть систематизирован следующим образом [15]:

(1) основная эндотермическая реакция

1,0 NH ₄ ClO _{4(TB)} + 0,503 LiF _(TB) \longrightarrow	0,497 NH ₄ ClO ₄ (ж)
	+ 0,503 NH ₄ F (тв)
	+ 0,503 LiClO ₄ (ж)
первая стадия разложения	
	0,497 NH _{3(g)} (газ)
	+ 0,497 HClO ₄ (газ)
	+ 0,503 LiClO ₄ (ж)
вторая стадия разложения	
→	1,06 О ₂ (газ)
	+ 0,503 LiCl (тв),
	~

где (тв), (ж), (газ) означают состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное, соответственно.

Этот процесс разложения частиц ПХА в значительной степени изменяется при добавлении LiF. После быстрых реакций разложения и газификации при температуре около 630 К остается сжиженный остаток. Этот остаток является тем же самым материалом, как и материал, наблюдаемый в температурном диапазоне между 640 и 720 К. При дальнейшем увеличении температуры сжиженный остаток разлагается снова при температуре около 750 К, что приводит к получению твердого остатка при 790 К. По химическому составу этот остаток соответствует LiCl.

(2)

(3)



Рис. 7.26. Двухстадийный процесс разложения ПХА + 10% LiF, измеренный с помощью термогравиметрии

7.1.3.2.2 Структуры волн горения с LiF и без него

Характеристики скорости горения СТРТ на основе ПХА с LiF и без него показаны на рис. 7.27. Скорость горения без LiF увеличивается по мере повышения давления, однако скорость горения СТРТ с LiF уменьшается по мере увеличения концентрации LiF при постоянном давлении. Дальнейшее увеличение концентрации LiF при данном давлении в конце концов приводит к самозатуханию топлива [15]. Таким образом, можно утверждать, что LiF не только уменьшает скорость горения, но также ингибирует стабильное горение при или ниже определенного давления.

Температурный градиент чуть выше поверхности горения показан на рис. 7.28 для некатализируемого топлива, а также при вводе 0,5% LiF как функция скорости горения. Подводимый обратный тепловой поток из газовой фазы к горящей поверхности остается относительно неизменным при добавлении 0,5% LiF. Уменьшение скорости горения при добавлении LiF обусловлено изменяющейся реакцией в конденсированной фазе частиц ПХА. Когда оба топлива при горении быстро гасятся за счет быстрого сброса давления, частиц ПХА не видно на погашенном катализированном топливе с 0,5% LiF, как показано на рис. 7.29. Все частицы ПХА на горящей поверхности разлагаются в процессе сброса давления. Частицы LiCl остаются на погашенной горящей поверхности, и это совпадает с результатами опытов методом ДТА и термогравиметрии [15].



Рис. 7.27. Скорость горения СТРТ на основе ПХА, катализируемого LiF, показывающая, что скорость горения уменьшается и давление самопрерывания горения увеличивается по мере повышения концентрации LiF



Рис. 7.28. Температурный градиент в газовой фазе несколько выше поверхности горения некатализируемого СТРТ на основе ПХА и топлива с 0,5% LiF



Рис. 7.29. Сканирующие электронные микрофотографии погашенных поверхностей горения СТРТ на основе ПХА без LiF (a) и с 0,5 % LiF (b), полученных при сбросе давления с 2 до 0,1 МПа; ширина каждой фотографии 0,60 мм

7.1.3.3 Отрицательный катализатор SrCO₃

7.1.3.3.1 Характеристики скорости горения

Подобно LiF SrCO₃ действует как отрицательный катализатор, уменьшая скорость горения СТРТ на основе ПХА.



Рис. 7.30. Скорости горения СТРТ на основе ПХА-НТРВ с отрицательным катализатором SrCO₃ и без него Как видно из рис. 7.30, при добавлении SrCO₃ скорость уменьшается в диапазоне высоких давлений. При введении 2,0% SrCO₃ скорость горения топлива, имеющего состав: $\xi_{\Pi XA}$ (0,88) и ξ_{HTPB} (0,12), уменьшается с 7,5 до 4,4 мм/с при давлении 1,8 МПа, что составляет 41%. При введении этого катализатора в диапазоне низких давлений (0,3 МПа) скорость горения остается неизменной. Показатель степени в законе скорости горения уменьшается с 0,70 до 0,50 при температуре 343 К и от 0,70 до 0,55 при температуре 243 К. Температурная чувствительность скорости горения также уменьшается с 2,61×10⁻³K⁻¹ до 1,33×10⁻³K⁻¹ при давлении 1,0 МПа при введении 2,0% SrCO₃ [16, 17].

7.1.3.3.2 Структура волны горения

Изучение волн горения СТРТ на основе ПХА с $SrCO_3$ и без него с использованием микротермопар выявило, что температура поверхности горения повышается с 700 до 970 К и что теплота реакции увеличивается примерно на 40% в диапазоне давлений между 0,3 и 1,5 МПа. Однако скорость реакции в газовой фазе остается неизменной при введении катализатора. Обратный тепловой поток в конденсированную фазу топлива на основе ПХА уменьшается, поэтому скорость горения при введении SrCO₃ уменьшается. Результаты позволили предположить, что SrCO₃ влияет на процесс разложения частиц ПХА на поверхности горения и не влияет на реакцию в газовой фазе.

7.1.3.3.3 Реакция ПХА с SrCO₃

Процессы термического разложения смесей частиц ПХА и SrCO₃ исследовали с использованием методов ДТА и ТГ. Как показано на рис. 7.31, энергия активации составляет 220 кДж моль⁻¹ в случае газификации частиц ПХА, но она уменьшается до 101 кДж моль⁻¹ за счет введения 2,0% SrCO₃ [16]. На рис. 7.32 показаны результаты ТГ анализа смеси, состоящей из 2 молей ПХА и 1 моля SrCO₃. Процесс разложения представляет собой двухступенчатую реакцию, который аналогичен процессу разложения ПХА+LiF, показанному на рис. 7.26. Смесь начинает газифицироваться при температуре ~ 630 К с образованием CO₂, NH₃, H₂O и жидкого Sr(ClO₄)₂, который начинает разлагаться при температуре 710 К с образованием O₂ и твердого SrCl₂; реакция завершается при температуре ~ 740 К. Процесс реакции можно представить следующим образом:

1) первая стадия разложения

$$2NH_4ClO_4 + SrCO_3 \rightarrow CO_2 \qquad (ra3)$$

- $+2 \text{ NH}_{3}$ (газ)
- +H₂O (газ)

$$+Sr(ClO_4)_2$$
(ж)

2) вторая стадия разложения

$$Sr(ClO_4)_{(L)} \rightarrow 4O_2$$
 (газ)

 $+2SrCl_2$ (TB)



Рис. 7.32. Вторая стадия разложения ПХА+SrCO₃, исследованная с помощью термогравиметрии

Хотя подробный механизм действия SrCO₃ на топлива на основе ПХА полностью не изучен, результаты полученных термограмм свидетельствуют о том, что местом действия SrCO₃ является конденсированная, а не газовая фаза. Процесс разложения частиц ПХА значительно изменяется при введении SrCO₃.

7.2 Нитраминные смесевые твердые ракетные топлива

Нитрамины, такие как октоген (HMX) и гексоген (RDX), являются материалами с высокой плотностью энергии, которые образуют высокотемпературные газообразные продукты. Когда частицы нитрамина смешиваются с полимерным материалом, получают СТРТ на основе нитрамина. Частицы нитрамина разлагаются и газифицируются на поверхности горения топлива. Теплота, образовавшаяся от частиц нитрамина, частично расходуется при разложении полимерного материала, который окружает каждую частицу. Этот процесс разложения является эндотермическим; средняя температура горения топлива уменьшается за счет введения полимерного материала. Нитрамины являются стехиометрически сбалансированными материалами и не образуют избыточного количества фрагментов окислителя. В соответствии с этим газообразные фрагменты горючего в продуктах разложения полимерного материала не могут служить ни в качестве горючих компонентов, ни в качестве компонентов окислителя при горении СТРТ на основе нитрамина. Газообразные фрагменты горючего способствуют увеличению объема образовавшегося газа, а также увеличению удельного импульса СТРТ на основе нитрамина.

7.2.1 Характеристики скорости горения

7.2.1.1 Влияние размера частиц нитрамина

Когда частицы гексогена или октогена смешиваются с полиуретановым связующим, то получаются СТРТ на основе октогена и гексогена [1, 18-24]. Зависимость скорости горения от давления в координатах $\ln p - \ln r$ описывается прямой линией для обоих топлив. Скорость горения топлива на основе гексогена выше, чем топлива на основе октогена при равной массовой доле нитраминов ξ (гексогена) = ξ (октогена) = 0,80 при одном и том же давлении, и показатели степени в законе скорости горения для топлив с октогеном и гексогеном равны 0,64 и 0,55, соответственно [19]. Когда массовая доля гексогена или октогена увеличивается с 0,80 до 0,85, то скорости горения обоих составов увеличиваются, а показатель в законе скорости горения увеличивается с 0,55 до 0,60 для СТРТ на основе гексогена. Однако скорость горения меньше зависит от размера частиц гексогена или октогена в составах топлив, когда бимодальное распределение частиц больших и малых размеров является обратимым: 120 мкм/2 мкм = 7/3 и 3/7 для топлив на основе октогена.

7.2.1.2 Влияние связующего

Влияние четырех типов связующих: гидроксилсодержащий сложный полиэфир, гидроксилсодержащий простой полиэфир, гидроксилсодержащий полиацетилен, гидроксилсодержащий полибутадиен – на скорость горения СТРТ на основе октогена показано на рис. 7.33. Физико-химические свойства этих связующих представлены в таблице 4.3.



Рис. 7.33. Скорость горения СТРТ на основе октогена и различных связующих

Каждое топливо состоит из 80% октогена и 20% связующего, а частицы октогена имеют бимодальное распределение, представляющее собой смесь двух фракций: большого размера (220 мкм диаметром) – 70% и мелкой фракции (20 мкм диаметром) – 30%. Концентрация кислорода самая высокая у гидроксилсодержащего сложного полиэфира и самая низкая из всех четырех типов связующего у гидроксилсодержащего полибутадиена [21]. Адиабатические температуры пламени составляют:

Сложный полиэфир	_	1940 К;
Простой полиэфир	_	1910 К;
Полиацетилен	_	2040 К;
Полибутадиен	_	1800 K.

Скорости горения всех четырех СТРТ представлены приблизительно прямыми линиями в координатах $\ln p - \ln r$ и показатель степени в законе скорости горения находится в пределах 0,62-0,73. За исключением СТРТ на основе полибутадиенового связующего порядок величины скорости горения коррелирует с порядком величин адиабатической температуры пламени, в то время как СТРТ на основе полибутадиенового связующего показывает самую высокую скорость горения, хотя адиабатическая температура пламени является самой низкой. Температурная чувствительность скорости горения, определяемая уравнением (3.73), составляет 0,0022 K⁻¹ для СТРТ на основе гексогена и полиацетилена и 0,0039 K⁻¹ для СТРТ на основе гексогена и сложного полиэфира [21].

7.2.2 Структура волны горения

Так как физическая структура нитраминных топлив является гетерогенной, то структура волны горения, как полагают, является гетерогенной, как и в случае СТРТ на основе ПХА. Однако различие между СТРТ на основе ПХА и гексогена очевидно из рис. 7.34 (a) и (b). Светящееся пламя, появляющееся над поверхностью горения, почти касается горящей поверхности топлива на основе ПХА (а). С другой стороны, светящееся пламя СТРТ на основе гексогена (b) отбрасывается на некоторое расстояние от горящей поверхности. Расстояние, на которое отбрасывается пламя от горящей поверхности, и фронт светящегося пламени подобен темной зоне двухосновных топлив [19]. Однако поверхность горения топлива на основе гексогена и полибутадиенового связующего покрывается карбонизированными фрагментами и газовая фаза становится гетерогенной. Таким образом, светящееся пламя получается как бы связанным с карбонизированными фрагментами и также с поверхностью горения. Присутствие карбонизированных фрагментов приписывается низкой концентрации кислорода, 3,6% в связующем на основе полибутадиенового каучука, в то время как концентрация кислорода в сложном полиэфире, простом полиэфире и полиацетилене составляет более 25%, как показано в таблице 4.3.



Рис. 7.34. Фотографии пламени СТРТ на основе ПХА (а) и на основе гексогена (b), показывающие, что фронт светящегося пламени СТРТ на основе гексогена отходит от поверхности горения:

	Ν	Іассовая до	р,	r,			
	ПХА	Гексоген	ПУ	МΠа	мм/с		
(a)	0,80	—	0,20	2,0	5,3		
(b)	—	0,80	0,20	2,0	1,1		
ПУ – полиуретановое связующее							

Структура волны горения СТРТ на основе гексогена является гомогенной, и температура в твердой и газовой фазе увеличивается относительно плавно по сравнению с СТРТ на основе ПХА. Температура увеличивается быстро только над поверхностью горения (в темной зоне около горящей поверхности), и поэтому температурный градиент на поверхности горения достаточно высокий. В общем, температура в темной зоне увеличивается медленно. Однако температура снова увеличивается быстро во фронте светящегося пламени. Структура волны горения СТРТ на основе гексогена и октогена, состоящих из нитраминов и углеводородных полимеров, является подобной структуре волны горения двухосновных топлив, содержащих нитроэфиры [19].

Расстояние отбрасывания пламени L_d , определяемое уравнением (3.70), уменьшается по мере увеличения давления, и экспонента (показатель) давления

расстояния отбрасывания пламени находится в диапазоне от -1,9 до -2,3 для СТРТ на основе гексогена и октогена. Общий порядок реакции в темной зоне, как определено, является равным m = 2,5-2,8. Это приблизительно равно общему порядку реакции в темной зоне двухосновных топлив m = 2,5, который показывает, что протекание реакции в темной зоне СТРТ на основе нитрамина приблизительно такое же, как и у двухосновных топлив.

Исходные продукты разложения гексогена и октогена содержат относительно высокие концентрации NO_2 . Экзотермическая реакция между NO_2 и другими фрагментами распада гексогена происходит на горящей поверхности. Газообразные продукты разложения связующего диффундируют в зону экзотермической реакции, и поэтому температура затем быстро увеличивается на поверхности горения. Восстановление NO_2 приводит к получению NO, которое в свою очередь реагирует экзотермически для получения зоны светящегося пламени. Так как реакция при участии NO, как известно, слишком медленная и сильно зависит от давления, то светящееся пламя значительно отстоит от горящей поверхности. Однако фронт светящегося пламени приближается к горящей поверхности достаточно быстро при увеличении давления. Эта реакция также вызывается восстановлением NO в N_2 , как и в случае протекания реакции в двухосновных топливах.

Гексоген и октоген являются стехиометрически сбалансированными материалами и избыточных фрагментов окислителя в продуктах сгорания не получается. Связующие, окружающие частицы нитраминов, не являются горючими компонентами, в противоположность связующим СТРТ на основе ПХА. На рис. 7.35 показан ряд микрофотографий топлива на основе гексогена и полиуретана до начала горения (а) и после гашения (b). На потухшей поверхности горения виден мелкоизмельченный перекристаллизованный гексоген, диспергированный гомогенно на поверхности. Частицы гексогена и связующего плавятся и диффундируют друг в друга, образуя энергетическую смесь на горящей поверхности в процессе горения [19]. Энергетическая смесь взаимодействует как гомогенное топливо, во многом подобное двухосновному топливу. Получающийся в процессе разложения газ выбрасывается из этой энергетической смеси, образует структуру гомогенной газовой фазы и производит последовательные реакционные зоны: темную зону и зону светящегося пламени.

Как обсуждалось в разделе 6.4.6, металлический никель, как известно, действует как катализатор для ускорения реакции между NO и углеводородными газами. Как и в случае двухосновных топлив, порошкообразный никель влияет на газофазную реакцию СТРТ на основе нитраминов. Когда в состав СТРТ на основе октогена и простого полиэфира вводились порошки металлического никеля (диаметром 0,1 мкм в количестве 2,0%), скорость горения оставалась неизменной, как показано на рис. 7.33. Однако темная зона между поверхностью горения и фронтом светящегося пламени исчезает полностью, а светящееся пламя приближается к поверхности горения. Молекулы NO, получаемые при восстановлении NO₂ на поверхности горения, реагируют с углеводородными газами, получаемыми при разложении связующего на основе простого полиэфира. Эта реакция усиливается при добавлении порошкообразного никеля. Однако обратный тепловой поток из газовой фазы к поверхности горения остается неизменным, потому что ускоренное восстановление NO не влияет на восстановление NO₂ на поверхности горения, как в случае восстановления NO₂ в зоне газификации двухосновных топлив.



Рис. 7.35. Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа СТРТ на основе гексогена: до начала горения (а) и после гашения (b) за счет быстрого сброса давления при горении при 2 МПа

7.2.3 Топлива на основе октогена и глицидилазидного полимера (ГАП)

7.2.3.1 Физико-химические свойства топлив

Хотя избыточных фрагментов окислителя не образуется при горении октогена, однако образуются высокотемпературные продукты сгорания. Как показано на рис. 5.3, скорость горения октогена очень низкая, даже если температура пламени высокая [25]. С другой стороны, скорость горения ГАП очень высокая, даже если температура пламени низкая, как показано на рис. 5.17. Смесь частиц октогена с ГАП образует топлива на основе октогена и ГАП, характеристики скорости горения которых отличаются от других типов топлив, таких как двухосновные топлива и топлива на основе ПХА.

Физико-химические свойства топлив, для которых ξ (октогена) = 0,4, 0,6 и 0,8, представлены в таблице 7.3. Так как плотность энергии октогена выше, чем плотность энергии ГАП, то адиабатическая температура пламени СТРТ на основе октогена и ГАП увеличивается по мере увеличения ξ (октогена).

ζ (октогена)	0,4	0,6	0,8
Температура пламени при 5 МПа <i>Т_f</i> , К	1628	1836	2574
Молекулярная масса M_{g} , кг/кмоль	19,2	18,9	21,1
Плотность, ρ_n , кг/м ³	1460	1580	1770

Таблица 7.3. Физико-химические свойства СТРТ на основе октоген-ГАП

7.2.3.2 Скорость горения и структура волны горения

Скорости горения СТРТ на основе ГАП-октоген, в которых ξ (октогена) равна 0,80, увеличиваются линейно с повышением давления в координатах ln *p*-ln *r*, как показано на рис. 7.36. Показатель степени в законе скорости горения увеличивается и температурная чувствительность уменьшается по мере увеличения ξ (октогена) (рис.7.37). Скорость горения связующего ГАП (рис. 5.17) выше, чем скорость горения октогена (рис. 5.3), даже если температура пламени свя-

зующего ГАП составляет 1800 К и ниже, чем у октогена (табл. 4.6 и 4.8). Скорость горения СТРТ на основе ГАП-октоген показана на рис. 7.38 как функция ξ (октогена) при различных давлениях. Скорость горения уменьшается по мере увеличения ξ (октогена) в диапазоне ξ (октогена) < 0,6 и увеличивается по мере увеличения ξ (октогена) в диапазоне 0,6 > ξ (октогена).



Рис. 7.37. Показатель в законе скорости горения и температурная чувствительность СТРТ на основе октогена как функция содержания октогена ξ (октогена)



Адиабатическая температура пламени, К

Рис. 7.38. Скорость горения СТРТ на основе октогена как функция адиабатической температуры или содержания октогена ξ (октогена), показывающая существование минимальной скорости горения при ξ (октогена) = 0,6

Газофазная реакция СТРТ на основе октоген-ГАП происходит в две стадии [25]: в зоне реакции первой стадии температура увеличивается быстро на поверхности горения и над нею. В зоне реакции второй стадии температура увеличивается также быстро на некотором расстоянии от поверхности горения. В переходной зоне (зоне приготовления) между первой и второй стадией температура повышается очень медленно. В зоне реакции второй стадии образуется светящееся пламя. Расстояние отбрасывания пламени L_g от поверхности топлива с ζ (октогена) = 0,80 уменьшается линейно по мере увеличения давления в координатах ln L_g - ln p, как показано на рис. 7.39 (некатализируемое топливо).

Общая скорость реакции в реакционной зоне второй стадии (зона приготовления) ω_g определяется уравнением (5.5). Расчетные данные показывают, что скорость реакции увеличивается линейно по мере повышения давления в координатах ln ω_g -ln p. Так как скорость горения представлена уравнением (3.68), могут быть получены значения Φ и Ψ , определяемые уравнением (3.74) и (3.75). Как видно из уравнения (3.73), скорость горения увеличивается по мере того, как Φ повышается, а Ψ – уменьшается. Температура поверхности горения и температурный градиент на горящей поверхности приблизительно равны 695 К и 2,3×10⁶ К/м при 0,5 МПа, соответственно. Обратный тепловой поток от газовой фазы к поверхности горения составляет 190 кВт/м². При расчете Φ и Q_s используются следующие значения параметров: $\lambda_g = 8,4 \times 10^{-5}$ кВт/мК, $\rho_p = 1770$ кг/м³ и $c_p = 1,30$ кДж/кгК. Подставляя $T_0 = 293$ К, $T_s = 695$ К и $\Phi = 2,3 \times 10^6$ К/м в уравнения (3.74) и (3.75), Q_s топлива, включающего 0,8 октогена (ξ (октогена) = 0,8), как было определено, составляет 369 кДж/кг. Результаты показывают, что Ф $u Q_s$ играют доминирующую роль в определении скорости горения СТРТ на основе ГАП и октогена [22].



Рис. 7.39. Скорость горения и расстояние отбрасывания пламени от поверхности горения для катализируемого и некатализируемого СТРТ на основе ГАП-октогена

7.2.4 Катализируемые СТРТ на основе нитраминов

Свинцовые соединения являются весьма эффективными в увеличении скорости горения двухосновных топлив (сверхскоростное горение). Подобные эффекты горения со сверхскоростью наблюдаются, когда соединения свинца добавляются к СТРТ, состоящим из частиц нитраминов и полимерного связующего. Хотя химические структуры и свойства нитраминов отличаются от структур и свойств нитроэфиров, эффекты сверхскорости достигаются при использовании тех же самых соединений свинца.

7.2.4.1 Горение со сверхскоростью СТРТ на основе октогена

Сверхскоростное горение СТРТ на основе октогена и простого эфира, а также октогена и сложного эфира показано на рис. 7.40 и 7.41, соответственно.





Рис. 7.41. Сверхскоростное горение катализируемых СТРТ на основе октогена и сложного полиэфира

Основные химические составы и физико-механические свойства некатализируемых топлив на базе октоген-простой полиэфир и октоген-сложный полиэфир являются такими же, как у топлив, представленных на рис. 7.33. Катализаторы (2,4% стеарата свинца и 0,4% С) смешиваются с каждым из некатализируемых топлив. Природа сверхскоростного горения, наблюдаемая для октогена с инертным полимером, подобна природе горения со сверхскоростью для двухосновных топлив [23].

Чтобы дифференцировать роли стеарата Pb и C в обеспечении горения со сверхскоростью, скорости горения топлив с вводом 2,4% стеарата Pb и 0,4% C были измерены отдельно. Как показано на рис. 7.42, очень небольшое увеличение

скорости горения видно для обоих топлив. Если 1,2% стеарата свинца и 0,2% С смешиваются, то имеет место горение со сверхскоростью [26]. Степень горения со сверхскоростью увеличивается, когда количество обоих компонентов удваивается. Стеарат свинца действует как катализатор горения со сверхскоростью, а углерод работает как модификатор катализатора.



Рис. 7.42. Влияние катализатора на горение со сверхскоростью СТРТ на основе октогена и простого полиэфира

Обе добавки необходимы для получения высокого уровня горения со сверхскоростью. Хотя физико-химические свойства топлив на базе простого и сложного полиэфира различны, эффекты горения со сверхскоростью, по-видимому, подобны. Однако степень проявления эффекта зависит от типа используемого связующего. Как и в случае двухосновных топлив, структура волны горения обоих топлив является гомогенной, хотя структуры топлив гетерогенные и над поверхностями горения образуется светящееся пламя.

7.2.4.2 Сверхскоростное горение топлив на основе октоген-ГАП

Типичное сверхскоростное горение СТРТ на основе октоген-ГАП показано на рис. 7.43. Свинцовым катализатором является смесь цитрата свинца $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot xH_2O$ и сажи. Катализируемое топливо на основе октоген-ГАП состоит из 19,4% ГАП, 78% октогена, 2% цитрата свинца и 0,6% сажи. ГАП, отвержденный 12 % гексаметилендиизоцианата и поперечно сшитый 3,2% триметилолпропана, используется в качестве связующего. Частицы октогена являются мелкоизмельченными частицами β -октогена с бимодальным распределением частиц по размерам (70% частиц размером 2 мкм и 30% частиц диаметром 20 мкм).



Рис. 7.43. Влияние катализатора на горение со сверхскоростью СТРТ на основе октоген-ГАП



Рис. 7.44. Влияние катализатора на скорость горения сополимера ГАП, не показывающего увеличения скорости горения при добавлении цитрата свинца и/или сажи

Горение со сверхскоростью возникает только тогда, когда цитрат свинца и сажа смешиваются вместе в составах СТРТ на основе ГАП-октоген [25]. На рис. 7.44 показано влияние смешивания цитрата свинца и/или сажи со связующим ГАП. Влияния добавления цитрата свинца и/или сажи на скорость горения не

видно. Кроме того, когда эти добавки смешиваются вместе с октогеном и спрессовываются в столбики, также влияния на скорость горения не видно. Эти экспериментальные факты показывают, что горение со сверхскоростью топлив на основе октоген-ГАП имеет место только тогда, когда октоген, ГАП, соединения свинца, углерод смешиваются вместе.



Рис. 7.45. Фотографии пламени катализируемого и некатализируемого СТРТ на основе октоген-ГАП

	Массова	я доля		<i>p</i> ,	r,
	Октоген	ГАП	Катал.	МПа	мм/с
(a)	0,80	0,20	0,00	0,5	0,8
(b)	0,80	0,20	0,03	0,5	1,9
(c)	0,80	0,20	0,03	1,5	4,1

На рис. 7.45 показан ряд фотографий пламени топлив на основе октоген-ГАП как с катализатором, так и без него. Фронт светящегося пламени некатализируемого топлива почти достигает горящей поверхности при 0,5 МПа (а). Когда в топливо добавляется катализатор, то светящееся пламя оттягивается от горящей поверхности при таком же давлении. Так как обратный тепловой поток, передаваемый из газовой фазы, и теплота реакции на горящей поверхности увеличиваются, то скорость потока в газовой фазе увеличивается [26]. Поэтому расстояние, на котором протекает реакция для получения светящегося пламени, увеличивается. Очевидно, что обратный тепловой поток, передаваемый от фронта светящегося пламени к поверхности горения, имеет незначительное влияние на скорость горения. Карбонизированные материалы образуются в области горения со сверхскоростью, как и в случае катализируемых двухосновных топлив. Когда давление увеличивается до 1,5 МПа, фронт светящегося пламени уменьшается и многочисленные карбонизированные частицы выбрасываются с горящей поверхности (с).

7.2.4.3 LiF катализаторы сверхскоростного горения

С целью избежания использования соединений свинца по экологическим соображениям для обеспечения сверхскоростного горения нитраминных СТРТ было решено выбрать фторид лития (LiF) [27, 28]. В таблице 7.4 приведены типичные химические составы СТРТ на основе НМХ с LiF и без него. Для оценки эффекта сверхскоростного горения в качестве контрольного топлива использовали некатализированное РТ на основе НМХ. НМХ представляет собой мелкодисперсный кристаллический β -HMX с бимодальным распределением размера частиц. В качестве связующего используют полиэфир с концевыми гидроксильными группами (HTPE), группы ОН которого отверждаются изофорондиизоцианатом. Химические свойства связующего HTPE суммированы в таблице 7.5.

Топливо	HMX	HTPE	LiF	С
Некатализированное	0,80	0,20		
Катализированное	0,80	0,20	0,01	
Катализированное	0,80	0,20	0,01	0,01
Таблица 7.5. Химиче	ские свойс	тва полимеј	pa HTPE	
Химическая формула	C_5	5,194H9,840O1,60	₀₈ N _{0,149}	
Содержание кислорода	ррода 25,7% по массе			
Теплота образования $-302 \text{ МДж K моль}^{-1}$ при t = 2				t = 298 K

На рис. 7.46 показаны скорости горения катализированных топлив на основе НМХ и значительно увеличенная скорость горения, т.е. сверхскоростное горение. Установлено, что LiF или C по отдельности почти или совсем не влияют на скорость горения. Сверхскоростное горение возникает только в том случае, когда LiF и C вводятся в топливо на основе НМХ вместе. Результаты говорят о том, что LiF действует как катализатор для получения сверхскоростного горения только тогда, когда используется в тандеме (вместе) с небольшим количеством C. Считают, что C (сажа) действует как ускоритель катализатора. Подобный эффект сверхскоростного горения наблюдали в случае введения подобных катализаторов в нитрополимерные топлива.

СТРТ на основе НМХ состоят из частиц кристаллического НМХ и полимерных материалов и поэтому их физические структуры гетерогенны. С другой стороны, нитрополимерные топлива состоят из смесей нитроэфиров, например НЦ и НГл, и их физические структуры являются гомогенными (однородными). Более того, топлива на основе НМХ характеризуются наличием связей –N–NO₂, тогда как нитрополимерные топлива характеризуются наличием связей –O–NO₂.

Хорошо известно, что скорость горения нитрополимерных топлив уменьшается с повышением давления в диапазоне 5-100 МПа и что показатель степени в законе скорости горения уменьшается [6-9]. Такой режим скорости горения называется плато-горением. В отличие от нитрополимерных топлив, катализированных LiF и C, топлива на основе HMX, катализированные LiF и C, также характеризуются плато-горением.



Рис. 7.46. Характеристики скорости горения некатализированного и катализированного СТРТ на основе НМХ

7.2.4.4 Влияние катализатора LiF на волну горения

Структура волны горения топлив на основе HMX, катализированных LiF и C, аналогична структуре волны горения катализированных нитрополимерных топлив: светящееся пламя находится на некотором расстоянии над поверхностью горения при низких давлениях и приближается к ней при повышении давления. Расстояние отбрасывания пламени от поверхности горения в зону светящегося пламени при постоянном давлении увеличивается в случае катализированных и катализированных топлив.

Поверхность горения топлива на основе HMX покрывается углистыми (сажистыми) материалами, когда топливо катализируется LiF и C. Такая структура поверхности сходна со структурой поверхности горения топлива на основе HMX, катализированного соединением свинца и C. Полученные результаты свидетельствуют о том, что режим горения и действие LiF такие же, что и те, которые являются следствием использования соединений свинца, приводящим к сверхскоростному и плато-горению нитраминных топлив.

Волна горения СТРТ на основе НМХ состоит из последовательных зон реакции: зоны реакции в конденсированной фазе, зоны реакции первой ступени, зоны реакции второй ступени и зоны светящегося пламени. Структура волны горения и распределение температур для топлива на основе НМХ показаны на рис. 7.47. В зоне реакции в конденсированной фазе частицы НМХ плавятся вместе с полимерным связующим НТРЕ, образуя энергетическую жидкую смесь, которая покрывает поверхность горения топлива. В зоне реакции первой ступени происходит быстрая экзотермическая реакция между NO_2 и горючими фрагментами, при этом происходит повышение температуры в газовой фазе непосредственно над поверхностью горения. В зоне реакции второй ступени образовавшиеся в зоне реакции первой ступени NO и N_2O медленно вступают в реакцию с горючими фрагментами, поэтому температура в этой зоне повышается только умеренно. В зоне светящегося пламени происходит реакция в газовой фазе между NO и N_2O и оставшимися горючими фрагментами с образованием конечных продуктов реакции N_2 , H_2O , CO и $C_{(S)}$, при этом температура достигает максимума. Основное свечение (световое излучение) из зоны светящегося пламени обусловлено наличием сажи. Эти реакционные процессы и структура газовой фазы очень сходны с теми, которые являются результатом горения нитрополимерных топлив.



Рис. 7.47. Структуры волны горения некатализированного и катализированного СТРТ на основе НМХ

Длина зоны реакции второй ступени, т.е. расстояние отбрасывания пламени, уменьшается с повышением давления, которое представлено как $L_g = ap^d$, где L_g – длина реакции второй ступени, p – давление, d – показатель/экспонента давления подготовительной зоны и a – постоянная. Необходимо заметить, что длина зоны реакции первой ступени имеет порядок 0,1 мм при давлении 1 МПа. Экспонента давления d катализированного топлива на основе НМХ составляет –2,0 и остается неизменной при введении LiF и C. Скорость реакции в газовой фазе ω_g определяют с помощью уравнения (3.64). Если допустить, что скорость реакции постоянна в зоне реакции второй ступени, то можно определить итоговую скорость реакции в газовой фазе ω_g , используя уравнение непрерывности массы на поверхности раздела фаз (газовой и твердой), т.е. $\omega_g \sim p^{n-d} \sim p^k$, где k – порядок реакции в подготовительной зоне. На рис. 7.48 показана скорость горения как функция давления. Общий/итоговый порядок реакции в подготовительной зоне определяют по наклону кривой, $\kappa = n - d$; он равен 2,6 для топлив на основе HMX с LiF и C и без них.



Рис. 7.48. Изменение скорости реакции в подготовительной зоне с изменением давления некатализированных и катализированных СТРТ на основе НМХ

Результаты показывают, что основной механизм химической реакции в газовой фазе, предполагающий восстановление NO в N_2 , остается неизменным при введении катализатора. Температурный градиент в газовой фазе непосредственно над поверхностью горения значительно увеличивается за счет введения LiF и C. И снова это аналогично увеличению температурного градиента в зоне газификации нитрополимерных топлив, катализированных соединениями свинца и C. Увеличенный отток теплового потока из газовой фазы на поверхность горения способствует увеличению скорости горения катализированных СТРТ на основе HMX.

Несмотря на то, что подробный механизм сверхскоростного горения нитраминных СТРТ полностью не изучен, ясно, что первоначальное действие катализаторов (соединений свинца или LiF в комбинации с C) происходит в конденсированной фазе и что скорость реакции в газовой фазе увеличивается. Эта увеличенная скорость реакции способствует увеличению оттока теплового потока из газовой фазы на поверхность горения, что приводит к увеличению скорости горения нитраминных смесевых топлив. Более того, в том случае, когда нитраминные СТРТ катализируются соединениями свинца или LiF вместе с C, то образуются углистые (сажистые) материалы. Поскольку коэффициент температуропроводности этих материалов выше, чем реакционных газов в газовой фазе, то отток теплового потока из газовой фазы на поверхность горения через указанные материалы выше. Эти два эффекта являются причиной наблюдаемого сверхскоростного горения нитрополимерных и нитраминных СТРТ.

7.3 Нитраминные СТРТ на основе ПХА

7.3.1 Теоретические характеристики

Поскольку ракетные топлива состоят из окислителей и горючих, то их удельные импульсы в основном определяются стехиометрией этих химических ингредиентов. Так как такие нитрамины, как RDX и HMX, являются высокоэнергетическими материалами, то для получения более высокого удельного импульса не требуется использование окислителей или горючих. Смесевые СТРТ на основе ПХА получают при соотношении компонентов смеси (частиц ПХА и полимерного связующего) близком к стехиометрическому. Как показано на рис. 4.14, максимальный I_{sp} получают при использовании $\xi_{ПХА}$ (0,89), оставшаяся фракция НТРВ служит в качестве горючего компонента.

В том случае, когда некоторую часть частиц ПХА, содержащихся в СТРТ на основе ПХА, заменяют частицами нитрамина, то получают нитраминные СТРТ на основе ПХА. Однако удельный импульс уменьшается из-за недостаточного содержания окислителя в горючих компонентах, т.е. состав становится с избытком горючего. Адиабатическая температура пламени также снижается с увеличением массовой доли нитрамина. На рис. 7.49 показаны результаты теоретических расчетов I_{sp} и T_f для СТРТ на основе ПХА-RDX как функция ξ_{RDX} . Топлива содержат ξ_{HTPB} (0,13), давление в камере сгорания составляет 7,0 МПа с оптимальным увеличением на 0,1 МПа. T_f и I_{sp} уменьшаются с увеличением ξ_{RDX} . Молекулярная масса продуктов сгорания также уменьшается с увеличением ξ_{RDX} вследствие образования H₂ в результате разложения RDX. Очевидно, что для окисления этого H₂ нет достаточного количества фрагментов окислителя.

Добавление в нитраминные СТРТ на основе ПХА алюминиевой пудры приводит к увеличению удельного импульса, как и в случае СТРТ на основе ПХА. На рис. 7.50 показаны значения теоретического I_{sp} и T_f для СТРТ на основе ПХА-RDX, содержащих $\xi_{Al}(0,15)$ как функции ξ_{RDX} . Топлива содержат ξ_{HTPB} (0,1105), давление в камере – 7 МПа с оптимальным расширением на 0,1 МПа. Несмотря на то, что T_f уменьшается с увеличением ξ_{RDX} , как показано на рис. 7.50, I_{sp} увеличивается с увеличением ξ_{RDX} в зоне $\xi_{RDX} < 0,40$. Максимальный I_{sp} получают при ξ_{RDX} (0,40), а затем он уменьшается с увеличением ξ_{RDX} в зоне $\xi_{RDX} > 0,4$.



Рис. 7.49 Теоретические характеристики СТРТ на основе ПХА-RDX: $\xi_{\Pi XA} + \xi_{RDX} = 0.87$



Рис. 7.50. Теоретические характеристики СТРТ на основе ПХА-RDX-Al: $\xi_{\Pi XA} + \xi_{RDX} = 0,7395$

7.3.2 Скорость горения

7.3.2.1 Влияние отношения компонентов смеси ПХА и RDX и размера частицы

Скорости горения СТРТ на основе ПХА-RDX зависят от физикохимических свойств использованных ПХА, RDX и горючего, размера частиц, а также от отношения компонентов смеси и типа связующего. Результаты измерений скорости горения сообщаются в AIAA Paper № 81-1582 [29]. Для получения СТРТ на основе ПХА-RDX используются различные комбинации ПХА и RDX, как показано в таблице 7.6 [29]. Частицы этих веществ, введенные в топлива, имеют бимодальную комбинацию размеров, причем крупные частицы RDX (RDX-L), мелкие частицы RDX (RDX-S), крупные частицы ПХА (ПХА-L) и мелкие частицы ПХА (ПХА-S) обозначаются как $d_{\rm R}$, $d_{\rm r}$, $d_{\rm A}$, $d_{\rm a}$, соответственно. Как видно из таблицы 7.6, во всех составах топлив используется связующее НТРВ.

Таблица 7	.6.	Составы СТРТ на основе ПХА, RDX и ПХА-RDX										
Топливо,		Rr			Ra			Ar-			Aa-	
No	73	55	37	73	55	37	73	55	37	73	55	37
HTPB	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
RDX-L	56	40	24	56	40	24	_	_	_	_	_	_
RDX-S	24	40	56	_	_	_	24	40	56	_	_	_
AP-L	_	_	_	_	_	_	56	40	24	56	24	24
AP-S	_	_	_	24	40	24	_	_	_	24	40	56
d_L / d_S	7/3	5/5	3/7	7/3	5/5	3/7	7/3	5/5	3/7	7/3	5/5	3/7
	d_{R}	= 140	МКМ	d	r = 5 м	КМ	d_{A}	= 200	МКМ	d_{a}	= 20 м	ІКМ



Рис. 7.51. Характеристика скорости горения СТРТ на основе ПХА, состоящего из крупных и мелких частиц

Как показано на рис. 7.51-7.54, скорости горения зависят от комбинации компонентов ПХА и RDX. Скорости горения СТРТ на основе ПХА, обозначенные как Aa-37, Aa-55 и Aa-73, приведены на рис. 7.51, выше скоростей горения СТРТ на основе RDX, обозначенных как Rr-37, Rr-55, Rr-73, приведенных на рис. 7.52. Скорости горения топлив Ra, содержащих мелкие частицы ПХА d_a , показаны на рис. 7.53, выше скоростей горения топлив Ar, содержащих мелкие частицы RDX, d_r (рис. 7.54). Скорость горения увеличивается путем использования более мелких частиц ПХА. Показатель степени в законе скорости горения *n* остается неизменным при n = 0,38 в случае изменения отношения компонентов смеси d_r/d_a в топливах Ra. На рис. 7.55 показано влияние отношения компонентов смеси ПХА и RDX с различными размерами частиц на скорость горения при давлении 4 МПа. Характеристики скорости горения подобные тем, которые были получены на CTPT на основе ПХА-RDX, наблюдали и в случае CTPT на основе ПХА-HMX [29].



Рис. 7.52. Характеристика скорости горения СТРТ на основе RDX, состоящего из крупных и мелких частиц

Рис. 7.53. Характеристика скорости горения СТРТ на основе ПХА-RDX, состоящих из крупных частиц RDX и мелких частиц ПХА



Рис. 7.54. Характеристика скорости горения СТРТ на основе ПХА-RDX, состоящих из крупных частиц ПХА и мелких частиц RDX



Рис. 7.55. Влияние размера частиц и отношения компонентов смеси ПХА и RDX на скорость горения СТРТ на основе ПХА, RDX и ПХА-RDX

7.3.2.2 Влияние связующего

В том случае, когда связующее НТРВ в СТРТ на основе ПХА-RDX заменяют связующим НТРЕ, характеристики скорости горения значительно изменяются [29]. Как видно на рис. 7.56, топливо Аа-55 (НТРЕ), содержащее ПХА и НТРЕ, характеризуется плато- горением при изменении показателя степени в законе скорости горения *п* между 0,3 и -0,2 в диапазоне давлений 1-10 МПа. Плато-эффект обусловлен использованием НТРЕ, который плавится на поверхности горения топлива и образует расплавленный слой. Частицы горящего ПХА на поверхности горения частично покрываются этим расплавленным слоем, поэтому отток теплового потока из газовой фазы на поверхность горения уменьшается, что приводит к уменьшению скорости горения. В диапазоне высоких давлений > 15 МПа горение становится неустойчивым. Подобное плато-горение и неустойчивое горение наблюдается тогда, когда используются другие горючие, подверженные плавлению. Типичными горючими являются полиэфиры с концевыми диизоцианатными группами с полиольным отверждением (эсидан/полиол), полиол с диизоцианатом (полиол/TDI) и полиизобутилен с иминным отверждением и пластификатором (PIB/MAPO) [9].



Рис. 7.56. Влияние связующего на характеристики скорости горения СТРТ на основе ПХА (НТРВ и НТРЕ)

С другой стороны, СТРТ на основе RDX, полученное с использованием связующего HTPE, топливо Rr-55, горит с высоким показателем степени в законе скорости горения n = 0.85, как показано на рис. 7.57. Поскольку скорости горения CTPT на основе RDX ниже в сравнении со скоростями горения CTPT на основе ПХА в диапазоне давлений ниже ~ 10 МПа, то связующее имеет достаточно времени, чтобы расплавиться и разложиться на поверхности горения, при этом частицы RDX содействуют экзотермической газификации поверхности. При увеличении концентрации частиц ПХА в CTPT на основе RDX скорость горения увеличивается, а показатель степени в законе скорости горения уменьшается. На

рис. 7.58 показаны скорости горения СТРТ на основе ПХА, ПХА-RDX и RDX, полученных с использованием связующего НТРЕ. Влияние смеси ПХА или RDX с крупным размером частиц и RDX или ПХА с мелким размером частиц очевидно, при введении в топливо частиц ПХА появляется плато-горение.



7.4 Смесевые твердые ракетные топлива на основе ТАГН - ГАП

7.4.1 Физико-химические характеристики

Как показано на рис. 5.3, ТАГН горит очень быстро, даже если температура пламени низкая. Когда ТАГН смешивается с полимерным материалом, наблюдается специфическая скорость горения. В отличие от СТРТ на основе ПХА, СТРТ

на основе ТАГН являются обогащенными горючим, а температура пламени низкой. Однако плотность энергии СТРТ на основе ТАГН и ГАП является относительно высокой из-за высокой концентрации водорода [30]. Как показано в таблице 7.7, плотность энергии топлива с ТАГН с массовой долей ξ (0,20), смешанной с ГАП, приблизительно эквивалентна топливу, состоящему из октогена ξ (0,20), смешанному с ГАП. Физико-химические свойства ТАГН-ГАП и октоген-ГАП (для сравнения) показаны в таблице 7.7. Термодинамический потенциал Θ , определяемый как T_g/M_g , является одним и тем же для СТРТ на основе ТАГН-ГАП и октоген-ГАП.

Таблица 7.7.	Физико-химические	свойства	топлив	на	основе	ΤΑΓΗ-ΓΑΠ	И
октоген-ГАП, с	$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)$						

ξ (ТАГН) или ξ (октогена)	ΤΑΓΗ-ΓΑΠ	Октоген-ГАП
	ξ (0,20)	ξ (0,20)
Температура пламени при 5 МПа T_{g} , K	1380	1480
Молекулярная масса M_g , кг/кмоль	19,5	19,8
Плотность ρ_p , кг/м ³	1320	1400
Θ , кмоль К/кг	70,8	74,7

7.4.2 Скорость горения и структура волны горения

Скорости горения топлива на основе ТАГН-ГАП с $\zeta(0,20)$ при различных температурах представлены на рис. 7.59. Показатель степени в законе скорости горения составляет 0,95, а температурная чувствительность – 0,010 K⁻¹. Когда ТАГН и ГАП смешиваются вместе, то скорость горения понижается относительно скорости горения каждого из компонентов, как видно из рис. 5.17 для сополимера ГАП и из рис. 5.3 для ТАГН [30]. Однако, когда массовая доля ТАГН увеличивается, то скорость горения увеличивается в области низких давлений, а показатель степени в законе скорости горения уменьшается, как показано на рис. 7.60.



Рис. 7.59. Скорость горения и температурная чувствительность СТРТ на основе ТАГН-ГАП с ξ (0,20)



Поверхность горения топлив на основе ТАГН-ГАП является гетерогенной из-за разложения частиц ТАГН в ГАП. В области низких значений ξ (ТАГН) (ниже 0,3) волна горения подобна волне горения сополимера ГАП. В области высокого ξ (ТАГН) (свыше 0,7) светящееся пламя отстоит на некотором расстоянии от поверхности горения, как и в случае пламени ТАГН, показанном на рис. 5.4. Так как тепловой поток, генерируемый на поверхности горения, является высоким как для ТАГН, так и для ГАП, то скорость горения СТРТ на основе ТАГН-ГАП контролируется скоростью выделения тепла на поверхности горения.

7.5 Смесевые твердые ракетные топлива на основе нитрата аммония и азида

7.5.1 Смесевые твердые ракетные топлива на основе нитрата аммония и ГАП

Подобно нитраминным СТРТ и СТРТ на основе ТАГН смесевые твердые ракетные топлива на основе нитрата аммония при горении образуют не содержащие галогена продукты, следовательно, являются бездымными. Однако их баллистические характеристики хуже баллистических характеристик других СТРТ: скорость горения слишком низкая, а показатель степени в законе скорости горения слишком высокий, чтобы разрешить изготовление зарядов ТРТ. Кроме того, механические составы СТРТ на основе НА изменяются с изменением температуры, что обуславливается фазовым превращением частиц нитрата аммония (НА). СТРТ на основе НА, содержащие ξ_{HA} в пределах от 0,70 до 0,80 и полиуретановое связующее (ПУ), исследуются довольно активно как бездымные ракетные твердые топлива на предмет их различных баллистических характеристик [31]. Поскольку эти топлива изготавливаются из не содержащих галоген ингредиентов, то теоретически дым из сопла РД, в котором они находятся, не должен образовываться. Однако удельный импульс является слишком низким, чтобы разрешить использовать такие топлива в перспективных РД. Более того, фазовое превращение частиц НА ухудшает механические свойства топливных зарядов, а работоспособность их зависит от влажности. Смешение НА со связующим ограничивается вследствие кристаллической формы его частицы (НА). Мелкодисперсные частицы НА, использованные в топливе, обеспечивают получение прессованных зарядов, в состав которых входит ξ_{HA} (0,85 и более), таким образом, продукты сгорания бездымные по своей природе. Этот класс топливных зарядов используется как газогенерирующие топлива.

Скорости горения топлив на основе НА довольно ограничены, от 0,8 до 10 мм/с при давлении 7 МПа. Однако скорость горения в меньшей степени зависит от размера частиц НА, поскольку последние плавятся и смешиваются с расплавленным/жидким полиуретановым связующим на поверхности горения [31]. Газообразные продукты разложения, образовавшиеся на поверхности горения, предварительно смешиваются и образуют светящееся пламя предварительно смешанного типа над поверхностью горения. Светящееся пламя находится на некотором расстоянии над поверхностью горения, как было установлено в случае двухосновных ТРТ. В противоположность им топлива на основе НА образуют светящееся пламя диффузионного типа на поверхности горения и непосредственно над ней.

Для обеспечения полного сгорания СТРТ на основе НА необходимы катализаторы горения. Известными катализаторами горения СТРТ на основе НА являются соединения хрома, такие как триоксид хрома (Cr₂O₃), дихромат аммония ((NH₄)₂Cr₂O₇) и хромит меди (CuCr₂O₄). Вместе с этими катализаторами горения в состав также вводят уголь (сажу) С в качестве модификатора скорости горения. В топлива на основе НА вводят очень мелкие (мелкодисперсные) частицы NiO в качестве стабилизатора фазового превращения кристаллов НА [21]. Показатель степени в законе скорости горения при отсутствии катализатора примерно составляет 0,8 при ζ_{HA} (0,8); он уменьшается до 0,5-0,6 при добавлении катализатора.

В случае возможного наличия небольшого количества молекул галогена в продуктах сгорания СТРТ на основе НА получают топлива, содержащие частицы ПХА, т.е. СТРТ на основе НА-ПХА. Несмотря на то, что введение частиц ПХА способствует увеличению концентрации HCl в продуктах сгорания, баллистические свойства значительно улучшаются: при введении частиц ПХА в топливо на основе НА-ПУ скорость горения увеличивается, а показатель степени в законе скорости горения уменьшается без использования катализатора. Удельный импульс также увеличивается с 225 до 235 с при давлении 10 МПа путем замены ξ_{HA} (0,30) на $\xi_{\Pi XA}$ (0,30). Однако бездымная природа топлива теряется вследствие образования HCl, такое топливо становится топливом с пониженным дымообразованием.

В том случае, когда частицы НА смешивают с ГАП, получают СТРТ на основе НА-ГАП. Удельный импульс увеличивается примерно на 10 с путем замены ПБ (полибутадиенового) или ПУ (полиуретанового) связующего полиглицидилазидом, ГАП, как показано на рис. 4.16. Скорость горения также увеличивается вследствие экзотермического разложения ГАП. Так как ГАП горит самостоятельно, горение частиц НА поддерживается экзотермической реакцией разложения ГАП на поверхности горения топлива. Как показано на рис. 7.61, скорость горения значительно уменьшается путем введения частиц HA. В том случае, когда ζ_{HA} (0,3) вводится ГАП, скорость горения в диапазоне низких давлений уменьшается, а показатель степени в законе скорости горения увеличивается с 0,55 до 1,05. При введении ξ_{HA} (0,7) в ГАП скорость горения уменьшается с 18 до 3,7 мм/с при давлении 8 МПа, а при давлении 3 МПа горение становится прерывистым. На рис. 7.62 показана зависимость между скоростью горения и адиабатической температурой пламени СТРТ на основе НА-ГАП. При массовых долях частиц НА в пределах $\xi_{HA}(0,1)$ - $\xi_{HA}(0,5)$, введенных в топливо, температура пламени находится в диапазоне от 1350 до 1410 К. Однако при введении ξ_{HA} (0,7) температура пламени увеличивается с 1400 до 1950 К. Несмотря на это значительное повышение температуры пламени, скорость горения при введении ξ_{HA} (0,7) фактически уменьшается.



Рис. 7.61. Характеристики скорости горения топлив на основе НА-ГАП



Рис. 7.62. Зависимость между адиабатической температурой пламени и скоростью горения СТРТ на основе НА-ГАП, показывающая, что скорость горения уменьшается, даже если температура пламени повышается при введении частиц НА

7.5.2 СТРТ на основе НА-(ВАМО-АММО)-НМХ

0,25

D

0,60

На рис. 7.63 показан график зависимости между скоростью горения 1n и давлением 1n для топлив на основе HA-(BAMO-AMMO)-HMX с $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и CuCr₂O₄ и без них [32]. Химический состав этих топлив приведен в таблице 7.8.

Топливо	ξ ha	${{\xi}}$ ВАМО-АММО	ξ HMX	ξ (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	ξ CuCr $_2$ O $_4$
A	0,60	0,25	0,15	—	_
В	0,60	0,25	0,15	0,02	_
С	0,60	0,25	0,15	_	0,02

Таблица 7.8. Химический состав этих топлив на основе НА-(BAMO-AMMO)-НМХ с катализаторами скорости горения и без них

Установлено, что скорость горения топлива увеличивается путем введения указанных катализаторов; при введении 1% (NH₄)₂Cr₂O₇ и 1% CuCr₂O₄ скорость горения примерно удваивается, а показатель степени в законе скорости горения при введении катализаторов остается почти неизменным. Скорость горения дей-

0,15

0,02

0,02

ствительно увеличивается при одновременном использовании обоих катализаторов. Однако влияние обоих катализаторов на процесс разложения частиц ПХА различно. В том случае, когда оба катализатора используются вместе, они оказывают более чем двойное каталитическое действие (влияние).



Рис. 7.63. Влияние катализаторов на скорость горения СТРТ на основе HA-(BAMO-AMMO)-HMX

7.6 СТРТ на основе ПХА-ГАП

Несмотря на то, что ГАП горит самостоятельно и образует высокотемпературные продукты сгорания, одновременно образуются большие количества горючих фрагментов. В том случае, когда частицы ПХА смешивают с ГАП, получают СТРТ на основе ПХА-ГАП. По аналогии с СТРТ на основе ПХА-НТРВ смесевые твердые ракетные топлива на основе ПХА-ГАП горят с образованием диффузионных пламен, образующихся в результате смешения газообразного окислителя и фрагментов горючего в газовой фазе. В том случае, когда $\zeta_{ПХA}$ (0,20) вводят в ГАП, скорости горения линейно увеличиваются с повышением давления, как видно на графике зависимости 1n-1n при различных первоначальных температурах 243, 293 и 343 К, как показано на рис. 7.64. При введении $\zeta_{ПХA}$ (0,20) показатель степени в законе скорости горения увеличивается с 0,44 до 0,62, а температурная чувствительность уменьшается с 0,0100 до 0,0078 К⁻¹. Другими словами, при введении $\zeta_{ПХA}$ (0,20) скорость горения ГАП в диапазоне низких давлений (< ~ 5 МПа) уменьшается в сравнении со скоростью горения ГАП, показанной на рис. 5.17.


Рис. 7.64. Характеристики скорости горения топлива на основе ПХА-ГАП с содержанием $\xi_{\Pi XA}(0,20)$



Рис. 7.65. Скорость горения и адиабатическая температура пламени топлив на основе ПХА-ГАП как функция ζ_{ПХА}

На рис. 7.65 показана зависимость между $\xi_{\Pi XA}$ и скоростью горения как функция давления. Несмотря на то, что скорость горения при введении $\xi_{\Pi XA}$ (0,1) уменьшается, она имеет тенденцию к увеличению с увеличением $\xi_{\Pi XA}$ при давлении ниже 1 МПа. Однако с увеличением $\xi_{\Pi XA}$ скорость горения при давлении выше 5 МПа уменьшается. С увеличением $\xi_{\Pi XA}$ температура пламени повышается. Однако это повышение незначительно, когда $\xi_{\Pi XA}$ менее чем 0,6. На рис. 4.15 показано, что $I_{\rm sp}$ более чем 260 с получен при давлении 10 МПа, а температура пламени 3000 К при $\xi_{\Pi XA}$ (0,75).

7.7 Смесевые твердые ракетные топлива на основе аммониевой соли динитроазовой кислоты (АДНА), гексанитрогексаазатетрациклододекана (CL-20) и нитроформиата гидразония (НФГ)

Баллистические свойства АДНА, CL-20, НФГ как монотоплив, а также как окислителей в составах СТРТ изучаются довольно интенсивно [32-39]. Так как АДНА, CL-20 и НФГ выделяют избыточный кислород в продуктах сгорания, их используют в качестве кристаллических окислителей для СТРТ. Хотя показатель степени в законе скорости горения АДНА и CL-20 приблизительно составляет 0,7 [38], как и для октогена и гексогена, при горении в прессованных таблетках, однако для НФГ показатель имеет значение 0,85-0,95 [39], выше, чем в случае использования других энергетических кристаллических окислителей.

Когда эти окислители смешиваются со связующими, такими как гидроксилсодержащий полибутадиен, нитрополимеры, ГАП, то скорости горения уменьшаются по мере увеличения массовой доли АДНА и НФГ [34]. Хотя температурная чувствительность СТРТ на основе АДНА довольно высокая в области низких давлений, 0,005 K⁻¹ при 1 МПа, однако она уменьшается по мере повышения давления и составляет 0,0023K⁻¹при 10 МПа [37]. Температурная чувствительность СТРТ на основе НФГ составляет около 0,0018 K⁻¹ в диапазоне давлений 1-10 МПа [38]. Поверхность горения СТРТ на основе АДНА и НФГ покрывается тонким слоем расплава в случае использования полиуретанового связующего, а светящееся пламя отстоит на некотором расстоянии от поверхности горения обоих топлив [35], как и в случае СТРТ на основе октогена [24].

Когда частицы НФГ или АДНА смешиваются с сополимером ГАП и с порошкообразным алюминием, то получают СТРТ типа НФГ-ГАП и АДНА-ГАП, соответственно. Получают более высокий теоретический удельный импульс, чем удельный импульс алюминизированных СТРТ на основе ПХА и гидроксилсодержащего полибутадиена [36]. Однако баллистические свойства СТРТ на основе АДНА, CL-20, НФГ, такие как показатель степени в законе скорости горения, температурная чувствительность, нестабильность горения и механические свойства требуют улучшения, если их предполагают использовать в качестве ракетных топлив.

Как показано на рис. 7.66, скорость горения топлива, содержащая частицы CL-20 и BAMO/NIMO связующее, выше в сравнении с топливом, состоящим из частиц HMX и BAMO/NIMO связующего [32]. При давлении 3 МПа скорость го-

рения составляет 7,3 мм/с, а при давлении 10 МП-17 мм/с; показатель степени в законе скорости горения для топлива на основе ВАМО/NIMO – CL-20, содержащего $\xi_{BAMO/NIMO}$ (0,40) – 0,75. Скорость горения в меньшей степени зависит от размера частиц введенного CL-20. Скорости горения топлив, содержащих частицы ПХА или НМХ и ВАМО/NIMO связующее, показаны на рис. 7.66 для сравнения. Когда НМХ вводится в ВАМО/NIMO связующее, получают низкую скорость горения и показатель степени в законе скорости горения 0,61. В том случае, когда ПХА вводят в это связующее, то получают высокую скорость горения и показатель степени в законе скорости горения 0,61. В том случае, когда ПХА вводят в это связующее, то получают высокую скорость горения и показатель степени в законе скорости горения 0,32, сходные с характеристиками скорости горения обычных СТРТ на основе ПХА-НТРВ.



Рис. 7.66. Характеристики скорости горения СТРТ, содержащих CL-20, ПХА или НМХ и ВАМО/NIMO в качестве связующего

Ссылки

- 1. Lengelle, G., Duterque, J., and Trubert, J.F., Physico-Chemical Mechanisms of Solid Propellant Combustion (Eds.: Yang, V., Brill, T.B., and W.-Z. Ren), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 2.2. AIAA, Washington DC (2000).
- 2. Ramohalli, K. N. R., Steady-State Burning of Composite Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion (Eds.: Kuo, K. K. and Summerfield, M.), Pro-

gress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 8, AIAA, New York (1984).

- **3.** Kubota, N., Temperature Sensitivity of Solid Propellants and Affecting Factors: Experimental Results, Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants (Eds.: De Luca, Price, E. W. and Summerfield, M.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 143, Chapter 4, AIAA, Washington DC (1992).
- Beckstead, M. W., Derr, R.L. and Price, C. F. Model of Composite Solid-Propellant Combustion Based on Multiple Flames, AIAA Journal, Vol. 8, No. 12, 1970,

pp. 2200-2207.

- 5. Hermance, C. E., A Model of Composite Propellant Combustion Including Surface Heterogeneity and Heat Generation, AIAA Journal, Vol. 4, No.9, 1966, pp. 1629-1637.
- 6. Summerfield, M., Sutherland, G. S., Webb, W. J., Taback, H.J. and Hall, K. P., The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate Propellants, ARS Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, Solid Propellant Rocket Research, Academic Press, New York (1960), pp. 141-182.
- 7. Boggs, T. L., Derr. R.L. and Beckstead, M. W, Surface Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants, AIAA Journal. Vol. 8, No. 2, 1970, pp. 370-372.
- 8. Kuwahara, T. and Kubota, N., Low Pressure Burning of Ammonium Perchlorate Composite Propellants, Combustion Science and Technology, Vol. 47, 1986, pp. 81-91.
- **9.** Steinz, J. A., Stang, P. L., and Summerfield, M., The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellants, AMS Report No. 830, Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, Princeton, NJ (1969).
- Price, E. W., Handley, J. C., Panyam, R. R., Sigman, R. K. and Ghosh, A., Combustion, of Ammonium Perchlorate-Polymer Sandwiches, Combustion and Flame, Vol. 7, No. 7, 1963.
- 11. Bastress, E. K., Modification of the Burning Rates of Ammonium Perchlorate Solid Propellants by Particle Size Control, Ph.D. Thesis, Department of Aeronautical Engineering, Princeton University, Princeton, NJ (1961).
- 12. Kubota, N., Kuwahara, T., Miyazaki, S., Uchiyama, K. and Hirata, N., Combustion Wave Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants, Journal of Propulsion and Power, Vol. 2, No. 4, 1986, pp. 296-300.
- **13.** Kubota, N. and Miyazaki, S., Temperature Sensitivity of Burning Rate of Ammonium Perchlorate Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 12, 1987, pp. 183-187.
- 14. Bazaki, H. and Kubota, N., Friction Sensitivity Mechanism of Ammonium Perchlorate Composite Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 16, 1991, pp. 43-47.

- **15.** Kubota, N. and Hirata, N., Inhibition Reaction of LiF on the Combustion of Ammonium Perchlorate Propellants, 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh., PA (1984), pp. 2051-2056.
- **16.** Bazaki, H., Negative Catalyst Action of SrCo₃ on AP Composite Propellants, In-House Research Report 2005, Asahi Kasei Chemicals, 2005.
- **17.** Miyata, K., and Kubota, N., Inhibition Reaction of SrCo₃ on the Burning Rate of Ammonium Perchlorate Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 15, 1990, pp. 127-131.
- **18.** Beckstead, M. W. and McCarty, K. P., Modeling Calculations for HMX Composite Propellants, AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, 1982, pp. 106-115.
- **19.** Kubota, N., Combustion Mechanisms of Nitramine Composite Propellants, 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1981), pp.187-194.
- **20.** Cohen, N.S. and Price, C. F., Combustion of Nitramine Propellants, AIAA Journal, Vol. 12, No. 10, 1975, pp. 25-42.
- **21.** Kubota, N., Physicochemical Processes of HMX Propellant Combustion, 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1982), pp. 777-785.
- 22. Beckstead, M. W., Overview of Combustion Mechanisms and Flame Structures for Advanced Solid Propellants, (Eds.: Yang, V., Brill, T. B., and W.-Z. Ren), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 2.1, AIAA, Washington DC 2000.
- 23. Klager, K. and Zimmerman, G.A., "Steady Burning Rate and Affecting Factors: Experimental Results", Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants (Eds.: De Luca, L., Price, E. W., and Summerfield, M., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 143, Chapter 3, AIAA, Washington DC 1992.
- 24. Kubota, N., Sonobe, T., Yamamoto, A., and Shimizu, H., Burning Rate Characteristics of GAP Propellants, Journal of Propulsion and Power, Vol. 6, No. 6, 1990, pp.686-689.
- 25. Kubota, N. and Sonobe, T., Burning Rate Catalysis of Azide/Nitramine Propellants, 23 rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1990), pp. 1331-1337.
- **26.** Kubota, N., and Hirata, N., Super-Rate Burning of Catalyzed HMX Propellants, 21 st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1986), pp. 1943-1951.
- 27. Kubota, N., "Nitramine Propellants for Rockets and Guns", Japanese Patent No. 60-177452, Aug. 12 th, 1985.
- **28.** Shibamoto, H., and Kubota, N., Super-Rate Burning of LiF-Catalyzed HMX Pyrolants, 29th International Pyrotechnics Seminar, Westminster, Colorado, July 14-19th, 2002, pp. 147-155.

- **29.** Kubota, N., Takizuka, M., and Fukuda, T., Combustion of Nitramine Composite Propellants, AIAA/SAE/ASME 17th Joint Propulsion Conference, July 27-29th, Colorado Springs, Colopado, AIAA-81-1582, 1981.
- **30.** Kubota, N., Hirata, N., and Sakamoto, S., Combustion Mechanism of TAGN, 21 st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1986), pp. 1925-1931.
- 31. In-house Report (unpublished), Daicel Chemical Industries, Tokyo (1966-1968).
- 32. Bazaki, H., In-house Research Report 2005, Asahi Kasei Chemicals, 2005.
- **33.** Chan, M. L., Reed Jr., R., and Ciaramitaro, D. A., Advances in Solid Propellant Formulations, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics (Eds.: Yang, V., Brill, T. B., and W.-Z. Ren), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185, Chapter 1.7, AIAA, Washington DC (2000).
- 34. Takishita, Y., and Shibamoto, H., Inhouse Report (unpublished), Hosoya Pyrotechnics Co., Tokyo (1999).
- **35.** Price, E. W., Chakravarthy, S. R., Freeman, J. M., and Sigman R. K., Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, AIAA-98–3387, AIAA, Reston, Virginia (1998).
- **36.** Korobeinichev, O. P., Kuibida, L. V., and Paletsky, A. A., Development and Application of Molecular Mass Spectrometry to the Study of AND Combustion Chemistry, AIAA-98–0445, AIAA, Reston, Virginia (1998).
- 37. Gadiot, G. M. H. J., L., Mul, J. M., Meulenbrugge, J. J., Korting, P. A. O. G., Schnorhk, A. J., and Schoyer, H. F. R., New Solid Propellants Based on Energetic Binders and HNF, IAF-92–0633, 43 rd Congress of the International Astronautical Federation, Paris (1992).
- **38.** Atwood, A.I., Boggs, T.L., Curran, P.O., Parr, T.P. and Hanson-Parr, D.M., Burn Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 1: Pressure and Initial Temperature Effects, and Part 2: Determination of Burning Rate Temperature Sensitivity, Journal of Propulsion and Power, Vol. 15, No. 6, 1999, pp. 740-752.
- **39.** Louwers, J., Gadiot. G. M. H. J. L., Breqster, M. Q., Son, S. F., Parr, T. and Hanson-Parr, D., Steady-State Hydrazinium Nitroformate (HNF) Combustion Modeling, Journal of Propulsion and Power, Vol. 15, No. 6, 1999, pp. 772-777

Глава 8 Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)

8.1 Характеристики СМДТ

Так как энергия, содержащаяся в двухосновных топливах, ограничена из-за ограниченных энергий нитроцеллюлозы (НЦ) и нитроглицерина (НГц), то добавление частиц ПХА или энергетического нитрамина, такого как октоген или гексоген, увеличивает температуру горения и единичный импульс. Были выполнены обширные экспериментальные исследования по оценке характеристик горения СМДТ, содержащих ПХА, октоген или гексоген [1-9], и было предложено несколько моделей для описания скоростей горения этих топлив [1-3].

Смесевые модифицированные двухосновные топлива с ПХА имеют отличающийся механизм горения по сравнению с СМДТ с нитраминами. Механизм горения СМДТ с ПХА похож на механизм горения перхлоратных смесевых твердых топлив, то есть основан на механизме диффузионного пламени. С другой стороны, механизм горения СМДТ с нитраминами похож на механизм горения двухосновных топлив, то есть связан с механизмом предварительно перемешанного пламени. Добавленный ПХА повышает окислительный потенциал двухосновного топлива, используемого в качестве основной матрицы. Октоген и гексоген являются стехиометрически сбалансированными материалами и производят при горении высокотемпературные газы, но в отличие от частиц ПХА они не выделяют избыточных фрагментов окислителя. Частицы нитрамина подают тепло в основную матрицу. В соответствии с этим структуры волн горения и характеристики скорости горения СМДТ с нитраминами отличаются от соответствующих характеристик СМДТ с ПХА [1].

8.2 СМДТ с ПХА

8.2.1 Структура пламени и способ горения

При добавлении частиц ПХА в матрицу двухосновного топлива образовывались очень мелкие языки пламени над каждой частицей ПХА на поверхности горения, которые диффундировали в темную зону основной матрицы. По мере увеличения числа частиц ПХА, добавляемых в основную матрицу, увеличивается также число языков пламени, и темная зона замещается светящимся пламенем. Если добавляются большие сферические частицы ПХА ($d_0 = 3$ мм диаметром), то

в темной зоне образуются большие языки пламени [1]. Близкое наблюдение частиц ПХА на горящей поверхности позволяет обнаружить, что над каждой частицей ПХА образуется прозрачное голубоватое пламя с низкой яркостью. Эти пламена являются пламенами горения смеси аммиак/хлорная кислота, продукты горения которой обогащены кислородом, что также наблюдается при горении СТРТ на основе ПХА при низких давлениях, как показано на рис. 7-5. Голубоватое пламя распространяется на короткое расстояние от частицы ПХА и имеет температуру вплоть до 1300 К. В окружении голубоватого пламени образуется поток желтоватого светящегося пламени. Это желтоватое пламя образуется за счет взаимной диффузии газообразных продуктов разложения ПХА и матрицы двухосновного топлива. Так как газообразные продукты разложения основной матрицы обогащены горючим и температура в темной зоне составляет 1500 К, то самодиффузия продуктов разложения ПХА и матрицы смещает относительные количества их в направлении стехиометрического соотношения, обеспечивая повышенную скорость реакции и температуру пламени. Структура пламени СМДТ с ПХА показана на рис. 8.1.



Матрица двухосновного топлива

Рис. 8.1. Структура пламени топлива СМДТ с ПХА

Если массовая доля ПХА увеличивается, то темная зона основной матрицы почти полностью исключается и светящееся пламя приближается к поверхности горения, как показано на рис. 8-2 (а). Для сравнения на рис. 8-2 (b) показана структура пламени топлива СМДТ с гексогеном. Так как гексоген является стехиометрически сбалансированным кристаллическим материалом, то над горящей поверхностью диффузионных языков пламени не образуется. Газообразные продукты разложения частиц гексогена диффундируют и смешиваются с газообразными продуктами разложения основной матрицы и образуют реакционноспособный однородный газ, который реагирует, образуя предварительно перемешанное пламя над горящей поверхностью. Как и в случае двухосновных топлив, светящееся пламя раздувается относительно горящей поверхности для топлив СМДТ с гексогеном и октогеном [1].



Рис. 8.2. Фотографии пламени топлива СМДТ с ПХА (а) и СМДТ с гексогеном (b), показывающие, что светящийся фронт пламени топлива СМДТ с гексогеном раздувается от горящей поверхности

8.2.2 Модели скорости горения

Экспериментальное наблюдение показывает, что частицы ПХА в пределах матрицы двухосновного топлива (ДТ), по-видимому, горят и регрессируют в размерах сферически по поверхности горения. Таким образом, скорость регрессии частиц, как оказывается, зависит от их мгновенного диаметра. Средняя скорость горения каждой частицы ПХА определяется как функция давления, как показано на рис. 8.3. Скорость горения характеризуется зависимостью $r_{\Pi XA} = k_1 \cdot p^{0,45}$, где k_1 является величиной, независимой от давления, $r_{\Pi XA}$ – скорость горения частиц ПХА, p – давление, d_0 – начальный размер частицы ПХА. Зависимость между скоростью горения и диаметром частиц определяется приблизительно следующим уравнением $r_{\Pi XA} = k_2 / d_0^{0,15}$, где k_2 не зависит от скорость горения матрицы Двухосновного топлива. Из этих двух выражений скорость горения частицы ПХА в матрице двухосновного топлива определяется следующей зависимостью:

$$r_{\rm IIXA} = k \, \frac{p^{0,45}}{d_0^{0,15}},\tag{8.1}$$

где $r_{\Pi XA}$ – скорость горения частиц ПХА (мм/с), p – давление (МПа), d_0 – начальный размер частицы ПХА (мм), а k – константа, определенная экспериментально и равная k = 0,38. Уравнение (8.1) подобно выражению, полученному Barrere и Nadaud, для сфер ПХА, горящих в газообразном горючем [10].



Рис. 8.3. Скорости горения частиц ПХА в матрице двухосновного топлива

Чтобы вывести упрощенное выражение скорости горения для частиц ПХА, предполагается, что для площади самой быстрой регрессии имеется эффективный участок толщиной η вокруг каждой частицы ПХА, который не зависит от размера частицы. Этот эффективный участок или область, как предполагается, горит с той же самой скоростью, как и частица ПХА в матрице двухосновного топлива. Эта эффективная толщина находится экспериментально с использованием зависимости:

$$\frac{\pi}{6}w\left(d_0+2\eta\right)^3 = \xi \tag{8.2}$$

$$w = \frac{6\rho_{\rm ДT}}{\pi d_0^3 \left(\rho_{\rm \Pi XA} / \Phi_{\rm \Pi XA} + \rho_{\rm ДT} - \rho_{\rm \Pi XA}\right)} \qquad , \tag{8.3}$$

где ξ – объемная доля СМДТ с ПХА, которая горит при той же самой скорости, что и частица ПХА в матрице двухосновного топлива (ДТ), а *w* – число частиц ПХА в единице объема топлива, Φ – массовая доля.

Критическое соотношение смеси, при котором начинают отделяться избыточные частицы ПХА, составляет приблизительно 30 % смесь частиц ПХА размером 18 микрон в пределах матрицы двухосновного топлива. Таким образом эффективная толщина определяется из уравнений (8-2) и (8-3) и составляет 5 микрон, а ξ равна единице.

Так как зоны горения СМДТ с ПХА являются сильно гетерогенными как физически, так и химически, предполагается, что поверхность горения матрицы двухосновного топлива регрессирует с различными скоростями в двух различных областях: (1) – площадь, удаленная от частиц ПХА, на которой обратный тепло-

вой поток из газовой фазы к поверхности горения обусловлен только пламенем двухосновного топлива и (2) – площадь, граничащая с частицами ПХА, которая зависит от обратного теплового потока от диффузионного пламени смеси ПХА/двухосновное топливо. Если площади самой быстрой регрессии на границе раздела между частицами ПХА и матрицей двухосновного топлива начинают накладываться, то основная матрица, в которой закапсулирована некоторая часть частиц ПХА, подвергается эрозии и некоторая часть частиц ПХА эжектирует (выбрасывается) в газовую фазу. Эти частицы ПХА называются "избыточными частицами" ПХА.

Скорость регрессии в области (1) рассматривается как та же самая, которая описывается уравнениями (3.57) - (3.60). Уравнения скорости горения получаются при допущениях, что газофазная реакция протекает при постоянной скорости и является реакцией второго порядка в зоне газификации и что светящееся пламя находится слишком далеко от поверхности, чтобы влиять на скорость горения. Скорость регрессии может быть также выражена одностадийным уравнением скорости Аррениусовского типа, как описывается уравнением (3.61).

Область (2), как предполагается, регрессирует приблизительно с той же самой скоростью, что и частицы ПХА, как задается уравнением (8.1). Таким образом, скорость горения топлив СМДТ с ПХА выражается как дробновзвешенная сумма двух различных скоростей регрессии:

$$r_{A} = \frac{1}{\xi / r_{\Pi X A} + (1 - \xi) / r_{\Pi T}}$$
(8.4)

Результаты расчетов показаны на рис. 8.4. Предполагаемые величины физических констант и кинетические данные реакций представлены в ссылке [1].



Рис. 8.4. Расчетные и экспериментальные скорости горения топлив СМДТ с ПХА

Скорость горения увеличивается с ростом давления и также с повышением концентрации и уменьшением размера частиц ПХА. Эти расчетные результаты достаточно хорошо совпадают с экспериментальными результатами, представленными на рис. 8.4. Рассчитанная температура горящей поверхности матрицы двухосновного топлива изменяется от 621 К при 1 МПа до 673 К при 8 МПа. Температурная чувствительность уменьшается с увеличением давления ($\sigma_p = 0,0056 \text{ K}^{-1}$ при 8 МПа) [1].

8.3 СМДТ с нитраминами

8.3.1 Структура пламени и механизм горения

Газообразные продукты разложения, производимые частицами нитрамина и основной матрицей (двухосновное топливо), диффундируют и перемешиваются вместе и образуют относительно гомогенную газовую фазу на и над поверхностью горения СМДТ с нитраминами. Так как (первичными) основными ингредиентами двухосновных топлив являются нитроэфиры, такие как нитроцеллюлоза и нитроглицерин, то их плотности энергии характеризуются числом химических связей –O–NO₂, содержащихся в единице массы топлива. Разрыв связей –O–NO₂ приводит к образованию NO₂, альдегидов и других соединений, содержащих атомы С, H, O, которые действуют как компоненты горючего. Эта реакция является сильно экзотермической и определяет скорость горения двухосновных топлив. Таким образом, скорость горения двухосновного топлива коррелирует с ζ (NO₂) [2, 4-6].

Химическая структура октогена – $(CH_2)_4(N-NO_2)_4$, а гексогена – $(CH_2)_3(N-NO_2)_4$, а гексогена – $(CH_2)_4(N-NO_2)_4$, а гексоген -NO₂)₃. Разлагающиеся фрагменты – N-NO₂ производят окислы азота, такие как NO₂ и NO, а также окисные радикалы. Эти окислы азота действуют как окисляющие компоненты, а оставшиеся С, Н, О фрагменты выполняют функции компонентов горючего. Компоненты горючего и окислителя реагируют вместе, образуя высокотемпературные продукты сгорания в газовой фазе. Так как массовая доля $NO_2 \xi$ (NO₂), содержащаяся в единице массы нитрамина, выше, чем в двухосновном топливе, то полная газофазная реакция усиливается при добавлении нитрамина. Физическая структура двухосновных топлив является гомогенной, что обусловлено желатинизированной природой смесей нитроцеллюлозы, нитроглицерина и стабилизаторов. Хотя добавление нитрамина делает физическую структуру топлив СМДТ с нитрамином гетерогенной, газофазная структура остается гомогенной, потому что газообразные продукты разложения частиц октогена и основной матрицы диффундируют и смешиваются вместе на или над горящей поверхностью и затем реагируют на некотором расстоянии от поверхности, производя светящееся пламя. Газофазная структура СМДТ с октогеном подобна структуре СМДТ с гексогеном, как показано на рис. 8.2. Структура волны горения СМДТ с гексогеном показана на рис. 8.5. Как и в случае двухосновных топлив, светящееся пламя раздувается и растягивается от горящей поверхности, и таким образом образуется подготовительная зона между поверхностью горения и светящимся пламенем. Расстояние расположения пламени от поверхности уменьшается с увеличением давления. Зона экзотермической реакции образуется только над горящей поверхностью, в которой температура увеличивается быстро, подобно зоне газификации двухосновных топлив. На рис. 8.6 показаны температурные профили в волнах горения СМДТ с гексогеном при различных давлениях.

> Поверхность горения Зона газификации T_{f} Подготовительная Зона пламени зона Топливо Td T_s T_0 N_2 NO RDX NO₂ CO $(H/C-N-NO_2) \rightarrow NO \rightarrow$ N₂O H₂ R"CHO N/C/O N₂O CO R'CHO H₂ H₂

Рис. 8.5. Структура волны горения СМДТ с гексогеном



Рис. 8.6. Профили температур в структуре волны горения СМДТ с гексогеном при различных давлениях

На рис. 8.7 показаны адиабатические температуры пламени и теплоты взрывчатого превращения СМДТ с октогеном как функции ξ (NO₂) при условиях теплового равновесия.

Теплота взрывчатого превращения, МДж/кг



Рис. 8.7. Адиабатическая температура пламени топлив СМДТ с октогеном как функция ξ (NO₂) или теплоты взрывчатого превращения

Адиабатические температуры пламени T_g и теплоты взрывчатого превращения увеличиваются с увеличением ξ (NO₂), которая увеличивается с увеличением ξ (октогена). Состав основной матрицы в массовых долях включает $\xi_{H_{III}}$ (0,25), $\xi_{H\Gamma_{III}}$ (0,65) и $\xi_{ДЭ\Phi}$ (0,10). Содержание азота в исследуемой нитроцеллюлозе составляет 12,2 %, массовая доля NO₂, содержащаяся в основной матрице, составляет ξ (NO₂) = 0,496, а теплота взрывчатого превращения – 4,76 МДж/кг.



Рис. 8.8. Мольные доли конечных газообразных продуктов сгорания топлива СМДТ с октогеном как функция ξ (NO₂)

На рис. 8.8 показана зависимость между ξ (NO₂) и мольными долями конечных продуктов сгорания при 1МПа. Мольные доли CO, H₂O, и CO₂, как видно, уменьшаются, в то время как N₂ увеличивается с увеличением ξ (NO₂). Мольная доля H₂ остается относительно неизменной в диапазоне содержания октогена ξ октогена (0,0) до ξ октогена (0,444).

8.3.2 Характеристики скорости горения

Скорости горения двухосновных топлив увеличиваются с увеличением плотности энергии топлива при постоянном давлении. В противоположность этому, скорости горения топлив СМДТ с октогеном уменьшаются с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$, как показано на рис. 8.9, из этого вытекает, что скорости горения СМДТ с октогеном уменьшаются с увеличением плотности энергии топлива при постоянном давлении [2, 4-7]. Частицы октогена, которые включены, являются β -формой и имеют средний диаметр частиц 20 микрон. Хотя скорости горения СМДТ с ПХА повышаются с увеличением $\xi_{\Pi XA}$ и сильно зависят от размера включенных частиц ПХА, скорость горения в меньшей степени зависит от размера используе-мых частиц октогена [1].



Рис. 8.9. Скорости горения топлив СМДТ с октогеном, имеющих различные массовые доли октогена

На рис. 8.10 показана зависимость между скоростью горения и ξ (NO₂) при различных давлениях [2]. Скорость горения уменьшается линейно с увеличением ξ (NO₂) при постоянном давлении, как показано на графике в координатах ln $r-\xi$ (NO₂). Скорость горения описывается зависимостью

$$r = c \exp\{a \xi(\mathrm{NO}_2)\} p^n, \tag{8.5}$$

где r (мм/с) – скорость горения, a – константа, p (МПа) – давление, n – экспонента давления, c (мм/с) – константа, зависящая от начальной температуры топлива T_0 . Показатель в законе скорости горения меньше зависит от ξ (NO₂) и давления.

Параметры скорости горения в соответствии с уравнением (8.5) имеют значения: $a = -5,62; c = 38,3 \text{ мм/c}; n = 0,70 \text{ при } T_0 = 293 \text{ K}.$



Так как скорость реакции в газовой фазе зависит от мольных долей реакционноспособных газов, основной путь течения реакции в газовой фазе для двухосновных топлив остается относительно неизменным при добавлении частиц октогена. С другой стороны, скорость горения двухосновного топлива увеличивается с увеличением ξ (NO₂) при постоянном давлении, как обсуждается в главе 6. Структура газовой фазы СМДТ с октогеном подобна структуре газовой фазы двухосновных топлив, показанной на рис. 6.3. Светящееся пламя находится выше горящей поверхности, и расстояние, на котором находится пламя от горящей поверхности, уменьшается по мере увеличения давления. Область между горящей поверхностью и фронтом пламени зоны светящегося пламени относится к темной зоне. Расстояние, на которое пламя отстоит от горящей поверхности (длина темной зоны), уменьшается с увеличением содержания $\xi_{октогена}$ при постоянном давлении. Гомогенная природа газовой фазы двухосновного топлива остается неизменной, даже когда кристаллические частицы октогена вводятся в топливо [1, 4, 5].

8.3.3 Тепловая структура волны

Если СМДТ с октогеном горит устойчиво, то температура в конденсированной фазе увеличивается экспоненциально от начальной температуры T_0 до температуры горящей поверхности T_s , как показано на рис. 6.3. Быстрое увеличение температуры происходит над горящей поверхностью, достигая температуры темной зоны T_d . Температура остается относительно неизменной на определенном расстоянии от горящей поверхности, но затем увеличивается снова по мере достижения газовой фазы. Газофазная тепловая структура СМДТ с октогеном, как оказывается, подобна структуре гомогенных двухосновных топлив, даже если СМДТ с октогеном являются гетерогенными.

На рис. 8.11 показана зависимость между температурой темной зоны T_d и адиабатической температурой пламени T_g при различных давлениях горения. T_d уменьшается с увеличением T_g . Ввод октогена уменьшает T_d . С другой стороны, T_d слегка увеличивается с увеличением давления при постоянной ξ (NO₂), как показано на рис. 8.12.



Рис. 8.11. Температура темной зоны в зависимости от адиабатической температуры пламени при различных давлениях



Рис. 8.12. Распределение температуры в газовой фазе для СМДТ с октогеном как функция ζ (NO₂)

Скорость горения коррелирует с T_d , как ясно показано, в виде прямой линии в координатах ln *r* в зависимости от T_d , как представлено на рис. 8.13.



Рис. 8.13. Скорость горения в зависимости от температуры темной зоны для топлив СМДТ с октогеном при различных давлениях

Температура темной зоны, К

Скорость горения увеличивается с повышением T_d при постоянном значении ξ (NO₂), то есть скорость горения повышается с увеличением давления [5]. На рис. 8.14 показана скорость горения как функция адиабатической температуры пламени T_g . Скорость горения уменьшается с увеличением T_g , и это означает, что скорость горения уменьшается с увеличением плотности энергии СМДТ с октогеном.



Рис. 8.14. Скорость горения в зависимости от адиабатической температуры пламени для СМДТ с октогеном при различных давлениях, показывающих, что скорость горения уменьшается с увеличением адиабатической температуры пламени

Как и для двухосновных топлив, скорость горения СМДТ с октогеном определяется тепловым потоком, передаваемым обратно из газовой фазы к твердой фазе, и тепловым потоком, генерируемым на поверхности горения. На рис. 8.15 градиент температуры в зоне газификации СМДТ с октогеном $\Phi_f = (dT/dx)_f$, показан как функция температуры в темной зоне, где T – температура, x – расстояние, а значок f означает зону газификации над поверхностью горения. По мере увеличения T_d величина Φ_f увеличивается линейно на графике в координатах $\ln \Phi - T_d$. В определении скорости горения доминирующим фактором является тепловой поток, передаваемый обратно из зоны газификации к поверхности горения [4, 5]. Фактически, зависимость между скоростью горения и Φ_f , представленная на рис. 8.15, подобна зависимости между скоростью горения и T_d , показанной на рис. 8.13.



Рис. 8.15. Температурный градиент в зоне газификации в зависимости от температуры темной зоны для СМДТ с октогеном при различных давлениях, показывающий, что обратный тепловой поток, передаваемый обратно к поверхности горения, увеличивается с увеличением температуры темной зоны

Важным результатом является то, что температура темной зоны T_d уменьшается, даже если температура пламени T_g увеличивается с увеличением ξ (NO₂) при постоянном давлении, как показано на рис. 8.11. Кроме того, Φ_f также уменьшается с увеличением ξ (NO₂), что также определяет скорость горения, то есть скорости горения СМДТ с октогеном уменьшаются с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ при постоянном давлении. Наблюдаемые характеристики скорости горения СМДТ с октогеном понятны без рассмотрения диффузионного процесса и химической реакции между газообразными продуктами разложения основной матрицы и частиц октогена. Это является существенным отличием от характеристик скорости горения СМДТ с перхлоратом аммония. Как установлено выше, скорости горения СМДТ с октогеном уменьшаются с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ в области $\xi_{\text{октогена}}$ менее 0,5. Однако, когда $\xi_{\text{октогена}}$ увеличивается выше 0,5, скорость горения имеет тенденцию увеличиваться с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ при $T_0 = 243$ К (-30°С), как показано на рис 8.16.



Рис. 8.16. Скорость горения уменьшается с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ в области ниже $\xi_{\text{октогена}}$ 0,5 и увеличивается с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ в области вне $\xi_{\text{октогена}}$ 0,5 при $T_0 = 243$ К

Скорости горения для чистого октогена $\xi_{\text{октогена}} = 1,0$, показанные на рис. 8.16, взяты из данных Боггса и сотр. [11], а штриховые линии экстраполируются из данных зависимости *r* от $\xi_{\text{октогена}}$. Как и в случае двухосновных топлив, газофазная структура остается гомогенной, даже если $\xi_{\text{октогена}}$ увеличивается значительно выше 0,5. Хотя детальный анализ структуры волны горения СМДТ с октогеном невозможен, основываясь на экспериментальных данных, уменьшение скорости горения с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ в области с $\xi_{\text{октогена}} < 0,5$, как полагают, вызвано уменьшенной скоростью реакции в зоне газификации, хотя увеличение скорости в области с $\xi_{\text{октогена}} \ge 0,5$ может быть приписано повышенной теплоте реакции на поверхности горения. Кроме того, результаты показывают, что скорость реакции в газовой фазы к горящей поверхности также ниже по сравнению с соответствующим двухосновным топливом. Кроме этого, теплота реакции на поверхности горения чистого октогена выше, чем теплота реакции в случае соответствующего двухосновного топлива.

Температурная чувствительность σ_p , определяемая уравнением (3.73), СМДТ с октогеном представлена как функция $\xi_{\text{октогена}}$ на рис. 8.17.





Хотя σ_p двухосновного топлива, используемое как основная матрица, уменьшается с увеличением давления, значения σ_p СМДТ с октогеном остаются относительно постоянными, если $\xi_{октогена}$ поддерживается постоянной. Однако σ_p уменьшается с увеличением $\xi_{октогена}$. Температура выше поверхности горения увеличивается плавно и достигает температуры темной зоны. Градиент температуры в зоне газификации $(dT/dx)_f$ уменьшается с увеличением $\xi_{октогена}$ поддерживается при постоянном давлении, как показано на рис. 8.18. Основываясь на данных по скорости горения, представленных на рис 8.16, и температурном градиенте в зоне газификации, представленных на рис. 8.17, газофазный параметр Φ и параметр конденсированной фазы Ψ могут быть определены как функция $\xi_{октогена}$. Результаты показывают, что Ψ уменьшается с увеличением $\xi_{октогена}$ при постоянном давлении.



Рис. 8.18. Температурный градиент в зоне газификации уменьшается с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$

Температурная чувствительность конденсированной фазы Ψ , как представлено в уравнении (3.80), определяется из уравнения (3.78) с использованием данных для σ_p и Φ . Как показано в уравнении 8.19, σ_p уменьшается с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ при постоянном давлении. Зависимость $\sigma_p = \Phi + \Psi$ показывает, что σ_p СМДТ с октогеном состоит из 70% Φ и 30% Ψ [2]. Этот результат подразумевает, что температурная чувствительность скорости горения больше зависит от реакции в газовой фазе, чем от реакции в конденсированной фазе.



Рис. 8.19. Температурная чувствительность скорости горения уменьшается с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$, и Φ (газовая фаза) имеет большее влияние на σ_p , чем Ψ (конденсированная фаза)

8.3.4 Модель скорости горения

Газофазная структура СМДТ с октогеном является относительно гомогенной, даже если конденсированная фаза является сильно гетерогенной (1, 4, 5). Это связано с тем, что частицы октогена в составе двухосновного топлива, используемого в качестве основной матрицы, плавятся и диффундируют в двухосновное топливо на поверхности горения. Следовательно, гомогенная газообразная смесь образуется на и выше горящей поверхности. Таким образом, предполагается, что СМДТ с октогеном горят аналогично двухосновным топливам и для описания скорости горения применимо уравнение (3.75). Влияние ввода октогена на скорость горения двухосновных топлив может быть понято из модифицированного уравнения скорости горения (3.75) $r = \alpha_s \phi/\psi$.

Влияние добавления октогена на скорость горения СМДТ с октогеном также зависит от двух параметров: ϕ – параметра газофазной реакции в зоне газификации и ψ – параметра реакции конденсированной фазы на поверхности горения.

Так как с увеличением $\xi_{\text{октогена}}$ поверхность горения становится сильно гетерогенной, определение значений T_s уже невозможно, поскольку оно препятствует определению теплоты реакции на горящей поверхности Q_s .

Однако полагают, что разложение частиц октогена в пределах основной матрицы происходит относительно независимо от разложения основной матрицы, то есть двухосновного топлива. Общее высвобождение тепла на горящей поверхности СМДТ с октогеном характеризуется как [1]:

$$Q_{s,CM,T} = \xi_{oktoreha} Q_{s,oktoreha} + (1 - \xi_{oktoreha}) Q_{s, T}, \qquad (8.6)$$

где $Q_{s,CMДT}$, $Q_{s,oktoreha}$ и $Q_{s,ДT}$ являются теплотами, высвобождающимися на горящей поверхности единицы массы СМДТ с октогеном, частицами октогена, основной матрицы, соответственно. Уравнение (8.6) показывает, что общее высвобождение тепла СМДТ с октогеном является среднемассовым высвобождением тепла частицами октогена и основной матрицей.

Согласно наблюдениям за горящей поверхностью и газовой фазой, частицы октогена в СМДТ не являются активными на поверхности горения и в зоне газификации. Профиль температуры в зоне газификации не зависит от частиц октогена. Таким образом, для СМДТ с октогеном газофазная реакция, как можно предположить, является подобной газофазной реакции матрицы двухосновного топлива в области $\xi_{октогена} < 0,5$, и модель скорости горения может быть применена. Высвобождение тепла октогеном на поверхности горения неизвестно, однако это предполагает, что общее высвобождение тепла СМДТ с октогеном может быть описано уравнением (8.6). Таким образом, скорость горения СМДТ с октогеном получается путем одновременного решения уравнений (3.59)-(3.61).

Расчетные данные скорости горения СМДТ с октогеном относительно давления и концентрации октогена совпадают с экспериментальными результатами, как показано на рис. 8.20.



Рис. 8.20. Расчетные и экспериментальные скорости горения для СМДТ с октогеном, показывающие, что скорость горения уменьшается с увеличением концентрации октогена (средний размер частиц октогена равен 200 микрон)

Принятые значения для физических констант и кинетики реакции приведены в ссылке [1] и в качестве другого допущения принято, что $Q_{s,oktoreha} = 210 \text{ кДж/кг}$. Скорость горения увеличивается с увеличением давления и уменьшается с увеличением концентрации октогена. При содержании октогена 30% расчетная температура поверхности изменяется от 598 К при 1 МПа до 658 К при 8 МПа и расчетная величина σ_p составляет 0,0048 К⁻¹ при 8 МПа. Эти расчетные значения довольно хорошо согласуются с реальными измерениями, как показано на рис. 8.20. Модель скорости горения не включает размер частиц октогена в качестве параметра, так как этот параметр оказывает незначительное влияние на скорость горения.

8.4 Горение с плато катализируемых СМДТ с октогеном

8.4.1 Характеристики скорости горения

Подобно двухосновным топливам СМДТ показывают сверхскорость (superrate) и горение с плато, если они катализируются небольшими количествами соединений свинца. На рис. 8.21 показано типичное горение с плато для топлив, состоящих из Нц-НГл и октогена [12]. Химический состав катализируемого топлива представлен в таблице 8.1.



Рис. 8.21. Горение с плато в широком диапазоне давлений (1,6-3,6 МПа) с добавлением в состав топлива 3,2% стеарата свинца

Таблица 8.1. Химический состав топлива, горящего со сверхскоростью и плато

$\xi_{\rm Hu}$	$\xi_{\rm H\Gamma\pi}$	ξоктогена	ξдэф	Е октоацетата сахарозы	Естеарата свиниа
0,42	0,18	0,22	0,08	0,068	0,032

Скорость горения некатализируемого топлива (без стеарата свинца) дает приблизительно прямую линию в координатах $\ln r$ от $\ln p$. Показатель в законе скорости горения составляет 0,85 в диапазоне давлений от 0,6 до 7 МПа. Если некатализируемое топливо катализируется 3,2% стеарата свинца, то горение наблюдается при давлениях ниже 1,6 МПа, и скорость горения в этой области значительно выше, чем в случае некатализируемого топлива. Широкое плато при горении со скоростью 2,4 мм/с наблюдается при давлениях между 1,6 и 3,6 МПа. Выше области горения с плато скорость горения и показатель в законе скорости горения с увеличением давления снова увеличиваются [12].

8.4.2 Структура волны горения

8.4.2.1 Расстояние пламени от горящей поверхности

Структуры пламени некатализируемого и катализируемого топлива, используемые для получения данных на рис. 8.21, подобны, за исключением расстояний пламени от горящей поверхности, т.е. протяженностей темной зоны, как показано на рис. 8.22. Длины темной зоны обоих топлив уменьшаются с увеличением давления в соответствии с уравнением (5.4). Показатель давления в темной зоне d некатализируемого топлива составляет -1,8 во всей области давлений от 1,2 до 5 МПа. С другой стороны, показатель давления катализируемого топлива составляет -2,0 в области сверхскорости ниже 1,6 МПа и -2,6 в области плато между 1,6и 3,6 МПа.



Рис. 8.22. Фронт светящегося пламени топлив, горящих с плато, приближается к поверхности горения быстрее, чем в случае некатализируемого топлива, если давление увеличивается в области давлений на участке с плато

Общий порядок реакции в темной зоне, определяемый уравнением (5.6), составляет 2,6 для обоих топлив, независимо, имеет ли оно катализатор или нет. Эта величина остается неизменной для катализируемого топлива не только в области сверхскорости (n = 0,5 и d = 2,0), но также и в области плато (n = 0,0 и d = -2,6). Это дает возможность предложить, что в темной зоне механизм реакции, который включает восстановление реакции NO в N₂, остается неизменным при добавлении катализатора. Следует отметить, что хотя скорость горения является постоянной в области плато, светящееся пламя катализируемого топлива отстоит несколько дальше от горящей поверхности и приближается к ней быстрее, чем в случае некатализируемого топлива, если давление увеличивается. Реакция светящегося пламени также происходит дальше от горящей поверхности, чтобы вызвать наблюдаемую скорость горения в области плато. В соответственным за горение с плато, как это происходит в случае нормального давления.

8.4.2.2 Каталитическая активность

Температура в конце зоны газификации, то есть в начале темной зоны, составляет приблизительно 1400 К для катализируемого топлива и несколько выше, чем температура для некатализируемого топлива. Температурный градиент несколько выше поверхности горения Φ_f , то есть в зоне газификации, значительно отличается для этих двух топлив, как показано на рис. 8.23.



Рис. 8.23. Температурный градиент в зоне газификации увеличивается в области горения со сверхскоростью и затем остается неизменным в области давлений при горении с плато для катализируемого топлива

Наклон увеличивается линейно с давлением в координатах графика ln $\Phi_{f,n}$ от ln p для некатализируемого топлива. Катализируемое топливо показывает значительно отличающийся температурный градиент по сравнению с температурным градиентом некатализируемого топлива. В области горения со сверхскоростью

при добавлении катализатора $\Phi_{f,c}$ более чем удваивается. В области плато, в которой скорость горения постоянна, $\Phi_{f,c}$ становится почти независимым от давления. Градиент характеризуется зависимостью $\Phi_{f,n} = b_n p^{0.85}$ для некатализируемого топлива и $\Phi_{f,c} = b_c p^{0,0}$ для катализируемого [12], где п и с означают некатализируемое и катализируемое топлива, соответственно. Эти показатели степени давления приблизительно равны показателю в зоне скорости горения п для каждого топлива. Другими словами, поведение скорости горения управляется подводящим обратным тепловым потоком от зоны газификации к горящей поверхности топлива. Влияние каталитической активности на скорость горения определяется зависимостью:

$$r = \left(r_c - r_n\right)/r_n,\tag{8.7}$$

в то время как каталитическая активность в зоне газификации определяется как

$$\eta_f = (\tau_{f,n} - \tau_{f,c}) / \tau_{f,n}, \tag{8.8}$$

где τ_f – время реакции в зоне газификации. Если допустить, что $\Phi_f = (T_d - T_s)/L_f$, где L_f – длина зоны газификации, то получим

$$\eta_f = 1 - \Phi_{f,n} \cdot r_n / \Phi_{f,c} \cdot r_c \tag{8.9}$$

Каталитическая активность темной зоны определяется аналогичным образом:

$$\eta_d = (\tau_{d,n} - \tau_{d,c}) / \tau_{d,n} =$$
(8.10)

$$=1 - r_n \cdot L_{d,c} / r_c \cdot L_{d,n}, \tag{8.11}$$

где τ_d – время реакции в темной зоне, определяемое уравнением (6.2).

Если катализатор действует в зоне газификации или в темной зоне, $\eta_{f,c}$, $\eta_{d,c}$ становятся меньше, чем $\eta_{f,n}$ или $\eta_{d,n}$, соответственно. Как показано на рис. 8.24, поведение η_f соответствует поведению η_r . Обе каталитические активности имеют положительные значения в области сверхскорости, уменьшаются с увеличением давления в области плато и, наконец, становятся отрицательными при давлении около 3 МПа. Это показывает, что катализатор действует как положительный катализатор в зоне газификации, увеличивая скорость горения при давлении ниже 3 МПа, но действует как отрицательный катализатор при давлении выше 3 МПа, уменьшая скорость горения. С другой стороны, η_d приблизительно равно нулю во всех областях, то есть в области сверхскорости, плато- и мезо-горения, показывая, что катализатор не оказывает действия в темной зоне и не влияет на скорость горения [12].

Влияние катализатора на скорость горения и реакцию в пламени показывает, что явление горения со сверхскоростью, наблюдаемое при горении СМДТ с октогеном, в основном такое же, как явление горения катализируемых двухосновных топлив. Это означает, что свинцовые катализаторы действуют на горение октогена, обеспечивая горение со сверхскоростью.



Рис. 8.24. Каталитическая активность в зоне газификации уменьшается быстро в области плато и становится отрицательной выше области давлений, в которой скорость горения катализируемого топлива ниже, чем скорость горения некатализируемого топлива

8.4.2.3 Теплопередача на горящей поверхности

Согласно уравнению (3.49) температурный градиент в зоне газификации, характеризуемый Φ_f , определяется тепловым балансом на поверхности горения:

$$\Phi_f = r\psi/\alpha_s \tag{3.75}$$

Можно видеть, что температурный градиент может увеличиваться при повышении высвобождения тепла на горящей поверхности при фиксированной скорости горения. Так как температурный градиент в зоне газификации и температура горящей поверхности определяются, то может быть рассчитано высвобождение тепла на горящей поверхности с использованием уравнения (3.75). Результаты не показывают явного различия между некатализируемым и катализируемым топливами. Несмотря на то, что тепло, высвобождаемое в процессе горения на плато, по-видимому, остается неизменным при добавлении катализатора, как и в случае двухосновных топлив, катализируемых свинцовыми соединениями, ни горение со сверхскоростью, ни горение в области плато не связаны с изменениями в высвобождаемом тепле на субповерхности и на горящей поверхности катализируемых СМДТ с октогеном.

На основании уравнения (3.75) температурный градиент в зоне газификации характеризуется зависимостью:

$$\Phi_f = \omega_f Q_f / \rho_p c_f r \tag{8.12}$$

Так как Φ_f и *r* катализируемого топлива являются независимыми от давления в области плато и Q_f является почти постоянной величиной, то ω_f также должна

быть независимой от давления. Это является значительным отличием при сравнении с обычно наблюдаемыми бимолекулярными газофазными реакциями. Что касается уравнения (3.33), скорость реакции в газовой фазе ω_g задается как функция давления в виде зависимости:

$$\omega_g = p^k Z_g \exp\left(-E_g / RT\right), \tag{8.13}$$

где p – давление, E_g – энергия активации, Z_g – предэкспоненциальный множитель и k – порядок химической реакции. Подставляя уравнение (8.13) в уравнение (8.12) с $\omega_g = \omega_f$, температурный градиент в зоне газификации может быть связан с давлением следующим образом:

$$\mathcal{D}_f \propto p^{k-n} \tag{8.14}$$

Эффективный суммарный порядок зоны газификации k, как определено, равен нулю для области горения с плато и приблизительно 1,4 для горения со сверхскоростью. Порядок реакции для некатализируемого топлива, как определено, составляет приблизительно 1,7, то есть почти равен порядку обычной газофазной реакции.

Очевидно, что начальное действие соединения свинца осуществляется в подповерхностном слое или на поверхности горения [13]. Процессы разложения топлива изменяются, образуя углеродистый материал. Таким образом, изменяются газообразные продукты в зоне газификации и дальше изменяются реакционные процессы. Эти изменения увеличивают скорость реакции в зоне газификации области горения со сверхскоростью. Однако зависимая от давления реакция, включающая некоторое ингибиторное действие свинца, должна происходить в зоне газификации, чтобы поддерживать постоянным параметр Φ_f при горении в области плато. Этот ингибирующий эффект обусловлен высокой степенью диспергирования окиси свинца, образующегося на поверхности горения, подобно влиянию свинцовых катализаторов в области горения со сверхскоростью и в области плато катализируемых двухосновных топлив, как описано в разделе 6.4.2. Важно отметить, что горение со сверхскоростью и плато двухосновных топлив имеют место также у топлив, содержащих высокие концентрации частиц октогена, то есть у СМДТ с октогеном. Подобное горение со сверхскоростью и плато наблюдается также тогда, когда частицы октогена замещаются частицами гексогена. Двухосновные топлива являются нитроэфирами, характеризующимися химическими связями –O–NO₂, в то время как октоген и гексоген являются нитраминами, характеризующимися химическими связями -N-NO₂. NO₂ является доминирующей молекулой окислителя, влияющей на скорости горения обоих нитроэфиров и нитраминов. Подразумевается, что соединения свинца действуют на газообразную двуокись азота NO₂ после разложения нитроэфиров и нитраминов, которые производят NO₂ на начальной стадии термического разложения, то есть в зоне газификации.

Ссылки

- 1. Kubota, N., and Masamoto, T., Flame Structures and Burning Rate Characteristics of CMDB Propellants, 16th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1976, pp. 1201-1209.
- 2. Kubota, N., Energetics of HMX-Based Composite-Modified Double-Base Propellant Combustion, J. of Propulsion and Power, Vol. 15, No. 6, 1999, pp. 759-762.
- **3.** Swaminathan, V., and Soosai, M., On the Burning Rate Characteristics of CMDB Propellants, Propellants and Explosives, Vol. 4, 1979, pp.107-111.
- 4. Yano, Y., and Kubota, N., Combustion of HMX-CMDB Propellants (I), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 10, 1985, pp. 192-196.
- 5. Yano, Y., and Kubota, N., Combustion of HMX-CMDB Propellants (II), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 11, 1986, pp. 1-5.
- 6. Kubota, N., and Okuhara, H., Burning Rate Temperature Sensitivity of HMX Propellants, J., of Propulsion and Power, Vol. 5, No. 4, 1989, pp. 406-410.
- 7. Aoki, I., Burning Rate Characteristics of Double-Base and CMDB Propellants, Ph.D. Thesis, Department of Aeronautics, University of Tokyo, Tokyo, 1998.
- 8. Singh, H., Advances in Composite-Modified Double-Base Propellants (Eds.: Varma, M., and Chatterjee, A. K.), pp. 107-132, Tata McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., India (2002).
- 9. Aoki, I., and Kubota, N., Combustion Wave Structure of HMX-CMDB Propellants (Eds. Varma, M., and Chatterjee, A. K.), pp. 133-143, Tata McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., India (2002).
- **10.** Barrere, N., and Nadaud, L., 10 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1965, pp. 1381-1389.
- 11. Boggs, T.L., The Thermal Behavior of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), Fundamentals of Solid-Propellant Combustion (Eds.: Kuo, K. K., and Summerfield, M.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 3, AIAA, New York, 1984.
- **12.** Kubota, N., Determination of Plateau Burning Effect of Catalyzed Double-Base Propellant, 17 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1979, pp. 1435-1441.
- **13.** Kubota, N., The Mechanism of Super-Rate Burning of Catalyzed Double-Base Propellants, AMS Report No. 1087, Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, Princeton, 1973.

Глава 9 Горение взрывчатых веществ

9.1 Детонационные характеристики

9.1.1 Скорость и давление детонации

В противоположность детонации газообразных материалов процесс детонации ВВ, состоящих из энергетических твердых материалов, включает фазовые изменения от твердого состояния в жидкое и затем в газообразное, которые включают термическое разложение и диффузионные процессы окисляющих и горючих компонентов в газовой фазе. Таким образом, точные детали детонационного процесса зависят от физико-химических свойств ВВ, таких как его химическая структура и размер частиц компонентов окислителя и горючего. Детонационные явления не являются процессами термического равновесия, и толщина реакционной зоны детонационной волны ВВ является слишком тонкой, чтобы идентифицировать ее детальную структуру [1-3]. Поэтому детонационные процессы ВВ характеризуются через детали явлений газофазной детонации.

Основные уравнения, описывающие детонационные характеристики конденсированных материалов, в основном такие же, как и у газообразных материалов, описанных в разделах 3.2 и 3.3. Уравнения Ренкина-Гюгоньо, используемые для определения скоростей и давлений детонации газообразных материалов, используются также для определения этих параметров у ВВ. Как указано в разделе 3.2.3, производная кривой Гюгоньо равна производной изоэнтропийной кривой в точке J. В этом случае уравнение (3.13) принимает вид

$$\left\lfloor \frac{\partial p}{\partial \left(\frac{1}{\rho}\right)} \right\rfloor_{\mathrm{H}} = \left\lfloor \frac{\partial p}{\partial \left(\frac{1}{\rho}\right)} \right\rfloor_{s} = \frac{p_{2} - p_{1}}{\frac{1}{\rho_{2}} - \frac{1}{\rho_{1}}}$$
(9.1)

Логарифмическая форма уравнения (1.14) дает отношение удельных теплоемкостей при изоэнтропийном изменении в следующем виде:

$$\gamma = -\left\lfloor \frac{\partial \ln p}{\partial \ln \left(\frac{1}{\rho}\right)} \right\rfloor_{s} = \frac{1 - \frac{p_{1}}{p_{2}}}{\frac{\rho_{2}}{\rho_{1}} - 1}$$
(9.2)

Давление $p_{\rm J}$ в точке СЈ получается путем использования уравнений (3.12) и (9.2)

$$p_J = \frac{(\rho_1 u_D^2 + p_1)}{(\gamma + 1)} \tag{9.3}$$

Так как p_J намного больше, чем p_1 в случае детонационной волны, то уравнение (9.3) принимает следующий вид:

$$p_J = \frac{\rho_1 u_D^2}{(\gamma + 1)}$$
(9.4)

Характеристические величины в точке Чепмэна-Жуге также получаются из уравнений (9.2) и (9.4) в виде [4]:

$$\rho_J = (1 + 1/\gamma)\rho_1 \tag{9.5}$$

$$u_p = u_D / (\gamma + 1)$$
 (9.6)

Отношение удельных теплоемкостей γ , выражаемое уравнением (1.28), составляет 2,85 для мощных взрывчатых веществ по результатам статистики детонационных экспериментов. В силу этого уравнения (9.4)-(9.6) принимают вид [4]:

$$p_J = 0.26\rho_1 u_D^2 \tag{9.7}$$

$$\rho_J = 1,35\rho_1 \tag{9.8}$$

$$u_p = 0,26u_D \tag{9.9}$$

Хотя теоретическая скорость детонации и давление в точке CJ описываются весьма простыми выражениями, однако расчетные результаты, полученные с помощью уравнения (9.7), подтверждаются результатами измерений для BB на основе гексогена и тринитротолуола, как показано в таблице 9.1 (C_p-B – указывает на "состав B" с двумя колонками, относящимся к различным размерам частиц).

Таблица 9.1. Плотность, скорость детонации и давление на фронте ударной волны в точке СЈ

Параметры	Гексоген	THT	Состав-В	Состав-В	Циклотол
_ ρ _{1,} κγ/m ³	1767	1637	1670	1713	1743
u_D , M/C	8639	6942	7868	8018	8252
p_J (эксперимент.), ГПа	33,79	18,91	27,2	29,22	31,25
<i>p</i> _J (расч. ур-ние (9.7), ГПа	34,5	20,7	27,2	29,0	31,20

9.1.2 Оценка скоростей детонации ВВ типа СНОО

Для оценки скоростей детонации BB, состоящих из атомов углерода, водорода, азота и кислорода (CNHO), был предложен полуэмпирический метод [5]. Вначале оценивается теплота детонации на моль ΔH_D , определяемая как

$$\Delta H_D = \Delta H_{Df} - \Delta H_{ef} \,, \tag{9.10}$$

где ΔH_{Df} является теплотой образования продуктов детонации, ΔH_{ef} – теплота образования ВВ. Температура детонации T_D определяется по следующей формуле:

$$T_{D} = \left(298,15\sum_{i} C_{p,i} - \Delta H_{D}\right) / \sum_{i} C_{p,i}, \qquad (9.11)$$

где $C_{p,i}$ – теплоемкость i-го компонента продуктов детонации, которые могут быть получены из термодинамических данных JANAF [5]. Параметры BB T_D и *n*, как полагают, могут быть взяты из таблицы 9.2 [6].

Таблица 9.2. Предполагаемые продукты реакции и параметры BB класса CHNO

BB	Продукты реакции	<i>Т</i> _{<i>D</i>} , К	п
Нитрогуанидин	$\mathrm{CO} + 2\mathrm{N}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{H}_2$	2716	0,0481
Пикрат аммония (РА)	$6\text{CO} + 1,5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2$	2469	0,0393
Диаминотринитратбензол (DATB)	$6\text{CO} + 2,5\text{N}_2 + 2,5\text{H}_2$	1962	0,0453
Тетрил	$7\text{CO} + 2,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3126	0,0418
Тринитротолуол	$C_{(TB)} + 6CO + 1,5N_2 + 2,5H_2$	2122	0,0441
Нитроглицерин	$3\text{CO}_2 + 1,5\text{N}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2$	4254	0,0319
NM	$CO + 0.5N_2 + 0.5H_2 + H_2O$	2553	0,0492
Пентаэритрит тетранитрат	$3CO_2 + 2CO + 2N_2 + 4H_2O$	3808	0,0348
Гексоген	$3CO + 3N_2 + 3H_2O$	3750	0,0405

Основываясь на экспериментальных данных для различных типов BB, представленных в таблице 9.2, скорость детонации может быть описана следующим уравнением:

$$u_D = 0.314 (nT_D)^{1/2} \rho_0 + 1.95, \qquad (9.12)$$

где n – число молей газообразных продуктов на единицу массы BB, ρ_0 – заполняемая плотность BB (loading density). Измеренные скорости детонации увеличиваются линейно на графике u_D в зависимости от $(nT_D)^{1/2}\rho_0$, и эти экспериментальные данные хорошо подтверждают применения уравнение (9.12) для BB, представленных в таблице 9.2. Таким образом, это упрощенное уравнение предсказывает скорость детонации BB, состоящих из атомов углерода, водорода, азота и кислорода (C, H, N, O).

9.1.3 Уравнение состояния для детонации ВВ

Так как давление, создаваемое при газообразной детонации, составляет порядка 10 МПа, то уравнение состояния идеального газа, характеризуемое уравнением (1.5), как рассматривается, имеет силу для применения при расчете характеристик детонаций. Однако давление, создаваемое при детонации твердого BB, составляет порядка 40 ГПа и, следовательно, уравнение состояния идеального газа уже не применимо из-за взаимодействия между молекулами продуктов детонации. Уравнение Ренкина-Гюгоньо, используемое для газообразных материалов, также применимо и для BB, но не уравнение состояния, описываемое уравнением (1.5).

Для продуктов детонации было предложено несколько типов уравнения состояния. Уравнение состояния, основанное на уравнении Ван-дер-Ваальса, описываемое как

$$\rho(v-b) = RT \,, \tag{9.13}$$

является простым выражением для газов, находящихся под высоким давлением, где *b* – эффективный объем молекул. Уравнение Кистяковского и Вильсона, описываемое зависимостью

$$\rho v = nRT\{1 + x \exp(x)\},\tag{9.14}$$

широко используется для расчета детонаций, где $x = K/vT^{1/2}$, и *К* является регулируемой (приспосабливаемой) константой [2, 3, 7, 8]. Подставляя уравнения (9.13) или (9.14) в уравнения Ренкина-Гюгоньо, задаваемые уравнениями (3.9)-(3.12), скорости и давления детонации могут быть рассчитаны на основе их термохимических свойств.

9.2 Плотность и скорость детонации

9.2.1 Энергетические взрывчатые материалы

В таблице 9.3 показаны измеренные скорости детонации и плотности различных типов энергетических взрывчатых материалов, полученных из работ [9-11].

Скорость детонации в точке *CJ* рассчитывается с помощью уравнения (9.7). Скорость детонации растет с увеличением плотности, а также с повышением теплоты взрывчатого превращения. Нитрат аммония является материалом, обогащенным кислородом, и адиабатическая температура пламени ниже по сравнению с другими материалами. Таким образом, скорость детонации является низкой и, следовательно, давление детонации в точке *CJ* также низкое по сравнению с другими энергетическими материалами. Однако, когда частицы нитрата аммония смешиваются с горючим компонентом, скорость детонации увеличивается. С другой стороны, когда октоген или гексоген смешиваются с горючим компонентом, скорость детонации уменьшается, так как октоген и гексоген являются стехиометрически сбалансированными материалами и включение горючих компонентов уменьшает их адиабатическую температуру пламени.

Взрывчатое вещество	$ ho_1$, кг/м 3	<i>и</i> _D , м/с	<i>и_р</i> , м/с	<i>р</i> , ГПа
Пикрат аммония	1720	7150	1860	22,9
Диазодинитрофенол	1630	7000	1820	17,3
Диэтиленгликольдинитрат	1380	6600	1720	15,6
Нитроглицерин	1591	7600	1980	20,7
Нитрогликоль	1480	7300	1900	20,5
Нитрогуанидин	1710	8200	2130	29,9
Нитроизобутилглицерин	1680	7600	1980	25,2
тринитрат				
Нитрометан	1138	6290	1640	11,7
Гидразин нитрат	1640	8690	2260	32,2
Октоген	1900	9100	2370	40,9
Гексоген	1818	8750	2280	36,2
Пентаэритриттетранитрат	1760	8400	2180	32,3
Тринитротолуол	1654	6900	1790	20,5
Тринитроанизол	1610	6800	1770	19,4
Тринитробензол	1760	7300	1900	24,4
Тринитрохлорбензол	1797	7200	1880	24,6
Метилнитрат	1217	6300	1640	12,6
Тетрил	1730	7570	1970	25,8
Пикриновая кислота	1767	7350	1910	24,8
Нитрат аммония	1720	2700	700	3,3
Азид свинца	4600	5300	1380	33,6

Таблица 9.3. Плотность, скорость детонации, скорости частиц и давление детонации в точке *СJ* для различных энергетических материалов.

9.2.2 Промышленные взрывчатые вещества

Хотя скорость детонации BB является важным свойством при его использовании в качестве промышленного BB, однако безопасное обращение и стоимость являются дополнительными факторами, которые необходимо принимать во внимание. Исторически нитроглицерин был использован в качестве основного ингредиента промышленных BB и применен для формирования различных типов BB с целью получения высокой скорости детонации. Однако нитроглицерин является высокочувствительным к механическому удару при приготовлении состава и обращении с ним, что давало импульс для разработки более безопасных и удобных в обращении промышленных BB.

Так как нитрат аммония является гигроскопичным и сильно растворимым в воде BB и образует ионы аммония в соответствии с реакцией $NH_4NO_3 \Leftrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$, то он долго использовался в качестве ценного ингредиента удобрений. Кроме того, нитрат аммония, как оказалось, является безопасным материалом при обращении и также весьма дешевым материалом. С другой стороны, продукты разложения нитрата аммония содержат фрагменты, обогащенные

кислородом, которые действуют как окислители при смешении с горючими компонентами. Если нитрат аммония смешивается с полимерными материалами, такими как простой полиэфир или полиуретан, то на основе нитрата аммония формируются для ракетных двигателей смесевые топлива, которые известны как недетонационноспособные твердые ракетные топлива. Однако, когда такие топлива на основе нитрата аммония подвергаются сильному удару, то они могут сдетонировать. Следует отметить, что распространение детонации происходит только при инициировании относительно сильным детонационным импульсом. С другой стороны, топлива на основе нитрата аммония горят очень медленно в случае дефлаграции. Взрывчатые вещества на основе нитрата аммония формируются проще, чем топлива на основе нитрата аммония, например, в виде смеси нитрата аммония и масла или нитрата аммония и воды.

9.2.2.1 Взрывчатые вещества типа АНФО (ANFO)

Смесь нитрата аммония и легкого масла образует низкопрочное BB, которое используется в качестве вещества для подрыва в горных и промышленных технологиях. Этот класс взрывчатых веществ, которые состоят из 94% нитрата аммония и 6% горючего масла и имеют плотность 800-900 кг/м³, именуется АНФО (сокращенное название: ammonium nitrate fuel oil explosives – ANFO). Частицы нитрата аммония, используемые для BB типа АНФО, являются пористыми и имеют сферическую форму. Так как объемная плотность низкая и температура пламени также низка, то скорость детонации падает до уровня 2500-3500 м/с. Чувствительность этих материалов к детонациям очень низкая, следовательно, обращаться с BB типа АНФО легче, чем с другими промышленными BB.

9.2.2.2 Взрывчатые вещества типа"Слари"и эмульсионные ВВ

Смесь нитрата аммония и воды образует малопрочное взрывчатое вещество, относящееся к ВВ типа "Слари" или эмульсионным ВВ. Так как смесь нитрата аммония и воды не может сдетонировать при инициировании от умеренного детонационного импульса, то, чтобы получить практичные ВВ типа "Слари", в состав смеси добавляются взрывчатые нитроэфиры, такие как монометиламиннитрат, этиленгликольмононитрат или этиламинмононитрат вместе с алюминиевым порошком в качестве сенсибилизаторов, которые усиливают инициирование детонации. Основные химические компоненты эмульсионных ВВ, по существу, те же самые, что и компоненты ВВ типа "Слари", как показано в таблице 9.4 [10].

ВВ типа "Слари"	%	Эмульсионные ВВ	%
Нитрат аммония	45,0	Нитрат аммония	76,0
Вода	10,0	Вода	10,0
Нитрат натрия	10,0	Горючее масло или воск	3,0
Монометиламиннитрат	30,0	Полные стеклянные микросферы	5,0
Алюминиевый порошок	2,0	Стабилизаторы	6,0
Стабилизаторы	3,0		

Таблица 9.4. Типичные химические ингредиенты ВВ типа "Слари" и эмульсионных ВВ
Вместо сенсибилизаторов, используемых для ВВ типа "Слари", вводится в составы эмульсионных ВВ значительное количество полых микросфер, изготовленных из стекла или пластика, чтобы получить последовательное распространение детонации после инициирования. В течение распространения детонации внутрь ВВ реализуется адиабатическое сжатие при разрушении полых микросфер. Горючее масло или воск также включаются в состав как компоненты горючего. Типичные химические компоненты и детонационные характеристики ВВ типа "Слари" и эмульсионных ВВ приведены в таблицах 9.4 и 9.5 [10].

Таблица 9.5. Физико-химические характеристики ВВ типа "Слари" и эмульсионных ВВ

Характеристики	ВВ типа "Слари"	Эмульсионные ВВ
Плотность, $\kappa \Gamma / M^3$	1150-1350	1050-1230
Скорость детонации, м/с	5300-6000	5000-6500
Полнота детонации при 258 К	100%	100%

9.2.3 Взрывчатые вещества военного назначения

ВВ, используемые для военных целей, отличаются от ВВ, используемых в промышленности. Для разрушения требуются не только термомеханическая энергия, но также и другие характеристики. Должны проводиться экспериментальные проверки, такие как медленный нагрев, быстрый прогрев, удар пули (прострел пулей) и симпатический взрыв, чтобы обеспечить выполнение требований к ВВ, как нечувствительным ВВ (insensitive munitions – IM). Аэродинамический нагрев боеголовок при полете снаряда также является важным фактором при проектировании боеголовок.

9.2.3.1 Взрывчатые вещества на основе тринитротолуола (ТНТ)

Тринитротолуол является одним из наиболее важных материалов, используемых при изготовлении зарядов для промышленного и военного применений. Так как ТНТ не корродирует металлы, то он может заливаться в расплавленном виде в металлические корпуса или запрессовываться в оболочки боеголовок. Чтобы получить более мощные взрывчатые характеристики, тринитротолуол смешивается с другими материалами, такими как нитрат аммония, тетрил, пентаэритрит тетранитрат, алюминиевой порошок, или с нитраминами [10]. Смесь ТНТ и нитрата аммония называется аматолом, состав этой смеси может находится в соотношениях ξ_{TNT} / ξ_{AN} от 0,5/0,5 до 0,2/0,8. Эти смеси ТНТ и нитрата аммония расплавляются и затем заливаются. Смесь ТНТ и алюминиевого порошка, называется мая тритонолом, имеет состав с соотношением массовых долей $\xi_{THT} / \xi_{Al} = 0,8/0,2$. Смесь ТНТ и октогена называется октолом, причем состав этой смеси в соотношениях массовых долей $\xi_{THT} / \xi_{okmozeha}$ от 0,3/0,7 до 0,25/0,75. Максимальная скорость детонации 8600 м/с достигается при плотности 1800 кг/м³.

Смесь ТНТ и гексогена, называемая как "Состав А", прессуется с небольшим количеством воска. Скорость детонации этого состава составляет приблизительно 8100 м/с. Если ТНТ и гексоген заливаются вместе с воском, то эта смесь называется "Составом В". Соотношение $\xi_{THT} / \xi_{гексогена} = 0,4/0,6$ с 0,1 % воска. Плотность находится в диапазоне от 1600-1750 кг/м³, а скорость детонации составляет около 8000 м/с. Температура плавления ТНТ 353,8 К (~80°С) является слишком низкой, чтобы позволить ее применение в зарядах боеголовок, предназначенных для сверхзвуковых и гиперзвуковых полетов (число Maxa >5). Деформация зарядов может иметь место вследствие аэродинамического нагрева.

9.2.3.2 Пластичные взрывчатые вещества

Пластичные BB используются для боеголовок ракет и снарядов. Поэтому давление детонации p_J , описываемое уравнением (9.7), является наиболее важным параметром по сравнению с другими. Так как скорость детонации u_D может быть измерена легче и более точно, чем p_J , то совершенство оценивается измерением u_D , которая преобразуется в p_J с помощью уравнения (9.7). В таблице 9.6 приведены значения u_D и ρ наряду с рассчитанными давлениями детонации в точке CJ для различных пластичных BB на основе октогена и гексогена.

Как показано в таблице 9.6, скорость детонации сильно зависит от плотности пластичных BB, которая, в свою очередь, зависит от массовой доли октогена и гексогена [11]. Когда смесь порошка найлона и частиц октогена запрессовывается в BB требуемой формы, то на основе октогена образуется высокоплотное пластичное BB.

Состав	Соотношение	ρ,	$u_{\mathrm{D}},$	$u_{\rm p}$	P _J ,
	массовых долей	кг/м ³	м/с	*	ГПа
(а) Пластичное ВВ					
на основе октогена					
Октоген/Найлон	0,95/0,05	1800	8670	2250	35,2
Октоген/Найлон	0,86/0,14	1730	8390	2180	31,7
Октоген/Полистирол	0,82/0,18	1670	7980	2070	27,7
Октоген/НСТРВ	0,82/0,18	1640	8080	2100	27,8
Октоген/ГАП	0,82/0,18	1670	8010	2080	27,9
Октоген /Al/ Полистирол	0,59/0,23/0,18	1800	7510	1950	26,4
(b) Пластичные BB					
на основе гексогена					
Гексоген/НТРВ	0,86/0,14	1650	8120	2110	28,3
Гексоген/А1/НТРВ	0,71/0,17/0,12	1750	7700	2000	27,0

Таблица 9.6. Плотность, скорость детонации, скорость частиц и давление в точке СЈ для различных пластичных ВВ на основе октогена и гексогена

Однако в процессе получения заданного состава материал является чувствительным к действию давления и механическому удару. Хотя плотность алюминизированных пластичных BB высокая, однако измеренная скорость детонации является низкой по сравнению с неалюминизированными пластичными BB. Так как октоген и гексоген являются стехиометрически сбалансированными материалами, то отсутствует избыточный кислород для окисления алюминиевых частиц. Алюминиевые частицы вместо этого окисляются молекулами CO, образующимися в качестве продуктов сгорания октогена и гексогена. Кроме того, окисление частиц алюминия требует намного больше времени по сравнению с разложением кристаллических частиц октогена и гексогена. Частицы алюминия не реагируют в детонационной волне, а реагируют ниже точки СЈ, показанной на рис. 3.5. Таким образом, не наблюдается увеличения скорости детонации, даже если плотность пластичного ВВ увеличивается за счет добавления частиц алюминия. Однако когда алюминизированные пластичные ВВ используются в воде, высокотемпературные частицы алюминия реагируют с водой, производя пузырьки водорода. Эти пузырьки создают дополнительное давление и ударную волну в воде.

9.3 Критический диаметр

Скорость детонации, распространяющейся в пределах заряда BB, u_D , уменьшается с уменьшением диаметра заряда. Например, когда детонационная волна распространяется в цилиндрическом заряде пластичного BB диаметром 45 мм, то скорость детонации составляет 7000 м/с. Однако, если диаметр уменьшается до 20 мм, скорость детонации уменьшается до 6700 м/с. Детонации не происходит, если диаметр заряда становится ниже определенной предельной величины. Этот минимальный диаметр называется критическим диаметром детонации d_c . Критические диаметры и скорости детонации некоторых типичных BB представлены в таблице 9.7.

Взрывчатые вещества	Критический диаметр <i>d_c</i> ,	Скорость детонации $u_{\rm D}$,	
	MM	м/с	
Тринитротолуол	8-10	6900	
Пикриновая кислота	6	7350	
Гексоген	1-1,5	8750	
Пентаэритрит тетранитрат	1-1,5	8400	
Нитрат аммония	100	2700	

Таблица 9.7. Критические диаметры взрывчатых веществ

Очевидно, что d_c уменьшается по мере увеличения u_D . Другими словами, d_c уменьшается по мере увеличения энергии ВВ. С уменьшением силы ВВ, то есть в случае низкой скорости детонации и низкого давления детонаций, потеря энергии с поверхности детонирующего заряда увеличивается, что обусловлено повышенной толщиной детонационной волны. Кроме того, d_c зависит от типа используемого корпуса ВВ. Если используется корпус, изготовленный из твердого материала, d_c , по-видимому, имеет небольшую величину по сравнению с тем, когда используется корпус, изготовленный из мягкого материала. Потери энергии в случае корпуса, изготовленного из твердого материала, меньше, чем в случае применения корпуса, изготовленного из мягкого материала.

9.4 Применение явлений детонации

9.4.1 Образование плоской ударной волны

В общем, детонация ВВ инициируется праймером (взрывчатым инициирующим веществом) в виде точечного источника. Детонационная волна, образованная в точечном источнике, распространяется во взрывчатое вещество сферическим образом, как показано на рис. 9.1.



Направление и скорость распространения детонационной волны

Рис. 9.1. Распространение детонационной волны, инициированной точечным источником

Чтобы генерировать плоскую детонационную волну, используются линзы из BB. Линзы из BB состоят из двух конических сегментов BB, внутреннего и внешнего корпуса, которые подгоняются друг к другу, как показано на рис. 9.2. Если детонация вызывается электрическим детонатором, то бустерный заряд, расположенный на вершине по центру внутреннего корпуса BB, детонирует. Затем внутренний конус детонирует, и распространение детонационной волны происходит вдоль внутреннего и внешнего конуса одновременно. Скорость детонации внешнего конуса D_A задается зависимостью

$$D_A = D_B \cos\theta / 2, \tag{9.15}$$

где $D_{\rm B}$ – скорость детонации внутреннего конуса и θ – угол конусности внутреннего и внешнего конуса из BB.

Детонационная волна, образовавшаяся во внешнем конусе из BB, распространяется одномерно в направлении основания конуса. Относительные скорости детонации BB должны быть $D_B > D_A$. Если скорость плоской волны детонации, образованной в основании внешнего конуса BB, является недостаточной для некоторых целей, то цилиндрический заряд из мощного BB прикрепляется к основанию заряда внешнего конуса из BB, как показано на рис. 9.3. Скорость детонации прикрепляемого заряда мощного BB выше, чем скорость детонации BB внешнего конуса. Плоская детонационная волна BB внешнего конуса затем инициирует детонацию мощного BB и образует усиленную плоскую детонацию.



Рис. 9.2. Образование плоской детонационной волны с помощью линз из ВВ



Рис. 9.3. Образование сильной одномерной детонационной волны с линзами из BB

9.4.2 Эффект Мунро (Munroe)

Детонирующие взрывчатые вещества, используемые для различных целей, таких как изготовление боеголовок, бомб, применение в горном деле и в промышленности, размещаются в оболочках различного вида. В результате этого совершенство данного BB зависит не только от составляющих его химических компонентов и массы, но также и от физической формы заряда. Если детонация инициируется в точке в заряде BB, то детонационная волна распространяется сферически во всех направлениях. Если детонация инициируется в точке заряда BB, то детонационная волна распространяется сферически в пределах заряда. Поэтому сила детонационной волны в заряде или ударная волна в атмосфере, создаваемая при детонации, уменьшается быстро с увеличением расстояния от точки инициирования детонации. Если существует полая сфера на задней (тыльной) стороне заряда BB, то детонационная волна, образующаяся на переднем конце заряда, распространяется в заряде и затем деформируется при встрече с полым пространством. Вследствие этой деформации создается в полом пространстве концентрированная ударная волна, сопровождаемая высокой температурой и давлением, которая распространяется в пространство, если форма его спроектирована соответствующим образом. Это детонационное явление известно как эффект Мунро (Munroe) и используется для пробивания толстых металлических пластин. Если поверхность выемки (полого пространства) покрывается тонкой металлической пластинкой, то деформированная детонационная волна создает струю расплавленного металла вдоль центральной линии выемки. Такой заряд BB, заключенный в тонкую металлическую оболочку в районе выемки, называется кумулятивным зарядом.

На рис. 9.4 показана внутренняя структура кумулятивного заряда, используемого для получения потока с высокой энергией струи [11, 12]. Основными компонентами кумулятивного заряда являются BB, детонатор, конусообразное покрытие (лайнер), сделанное из меди, и корпус для размещения BB. Если детонатор инициируется электрическим способом, то образуется детонационная волна, которая распространяется в направлении лайнера. Когда детонационная волна достигает вершины конуса лайнера, то лайнер создает струю из расплавленного металла, которая приобретает высокую кинетическую энергию вдоль оси конуса.



Рис. 9.4. Структура кумулятивного заряда

Важными параметрами относительно образования струи являются форма и материал лайнера, угол конуса кумулятивной воронки. Таблетка из тетрила используется для инициирования детонации основного взрывчатого вещества. Рас-

плавляемый медный лайнер используется в виде конуса, угол которого составляет 42°, и его наружная поверхность обрабатывается довольно точно [9, 10]. Кумулятивная струя, образованная расплавленной медью покрытия, эжектируется вдоль центральной линии первоначального конуса. Минимальная длина заряда BB, необходимая для достижения эффективной силы струи, в четыре раза больше его диаметра. Чтобы обеспечить наиболее эффективную кинетическую энергию, расстояние от конца заряда BB до цели должно быть от одного до трех входных диаметров конуса. Эффективный угол конуса находится в диапазоне от 30 до 40°. Высокоплотные металлические материалы выбираются в качестве лайнера для покрытия конуса. Процесс образования потока расплавленной струи показан на рис. 9.5.



Рис. 9.5. Образование фрагментов струи

9.4.3 Эффект Хопкинсона

Если ударная волна распространяется от одного конца (А) к другому концу (В) твердого тела, то создается вслед за ударной волной напряжение сжатия, которое действует в пределах твердого тела. Ударная волна отражается в В и становится волной растяжения (расширения), которая распространяется в направлении А. Растягивающая сила создается вслед за волной расширения, которая, в свою очередь, перемещается опять в В. Этот процесс показан схематично на рис. 9.6.

Если волна сжатия распространяется в таких материалах, как скальный грунт или бетон, то она не вызывает разрушения материалов из-за их высокой прочности на сжатие. Однако, когда волна расширения (растяжения) распространяется в этих материалах, то разрушение происходит в районе В. Это связано с

тем, что скальный грунт и бетон являются материалами с низкой прочностью на растяжение. На рис. 9.7. показаны две фотографии поверхности (А) и противоположной стороны (В) железобетонной стены [13].

Взрывчатое вещество детонирует в зоне A, и затем ударная волна распространяется в стене. Ударная волна отражается в зоне B и становится волной расширения (растяжения), которая перемещается обратно в зону A. Хотя поверхность стенки в зоне A остается, в основном, неразрушенной, несмотря на детонационный взрыв, однако большая часть обратной стороны B разрушается и отрывается за счет волны расширения. Это явление называется эффектом Хопкинсона.



Рис. 9.6. Схематичное представление распространения ударной волны и генерация отраженной волны растяжения (расширения) в пределах твердой стенки



Рис. 9.7. Фотографии, демонстрирующие эффект Хопкинсона

9.4.4 Подводный взрыв

Если взрывчатое вещество детонирует в воде, то ударная волна распространяется через воду, сопровождаемая образованием пузыря. Химическая энергия ВВ превращается в энергию ударной волны и энергию пузыря. Объем пузыря увеличивается за счет волны расширения и уменьшается за счет волны сжатия в колебательном режиме. Максимальный размер пузыря определяется в соответствии с формулой [14-16]:

$$r_{\max} = \frac{3}{2} \frac{t_b}{2,24} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{p_0}{\rho_w}, \qquad (9.16)$$

где r_{max} – максимальный радиус пузыря (м), p_0 – статическое давление воды (N/м²), t_b – время периода (periodic time) пузыря (с), ρ_w – плотность воды (кг/м³).

Энергия пузыря E_b (Дж) выражается зависимостью

$$E_b = (4/3)\pi r_{\max}^3 p_0 = 68, 4p_0^{5,2} t_b^3 / m_e, \qquad (9.17)$$

а энергия ударной волны E_s (Дж) задается зависимостью

$$E_{s} = 4\pi r^{2} \int_{0}^{t_{s}} p u_{p} dt = (4\pi r^{2} / \rho_{w} a_{w} m_{e}) \int_{0}^{t_{s}} p^{2} dt, \qquad (9.18)$$

где r – расстояние от центра взрыва, p – давление на расстоянии r, u_p – скорость частиц, a_w – скорость звука в воде, m_e – масса заряда ВВ и t_s – продолжительность действия ударной волны.

Экспериментальные результаты испытаний подводных взрывов с использованием эмульсионного BB, состоящего из нитрата аммония и гидразиннитрата, показали энергию ударной волны 0,85 МДж/кг и энергию пузыря 2,0 МДж/кг. Энергия ударной волны подводных взрывов увеличивается путем добавления алюминиевого порошка в составы BB. Алюминиевый порошок реагирует с молекулами воды, и при этом выделяется тепло за счет окисления алюминия водой в соответствии с уравнением

 $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 + 949$ кДж/моль

Реакция $Al - H_2O$ повышает температуру и число молей газа в пузыре за счет образования водорода. Давление в пузырьке также увеличиваются. В результате энергия пузыря и энергия ударной волны увеличиваются. Должно быть понятно, что окисление алюминиевого порошка не похоже на окисление газообразных реагентов. Реакция происходит на поверхности каждой частицы алюминия и приводит к образованию слоя окиси алюминия, которая покрывает частицу. Окисленный слой предотвращает окисление частицы внутри. Эффективность горения частиц алюминия увеличивается с уменьшением размера частиц [16]. Энергия ударной волны и энергия пузыря увеличиваются за счет применения алюминия ниевых порошков наноразмеров.

Ссылки

- 1. Zeldovich, Ia.B., and Kompaneets, A.S., Theory of Detonation, Academic Press, New York, 1960.
- 2. Strehlow, R.A., Fundamentals of Combustion, International Textbook, New York, 1968.
- **3.** Fickett, W., and Davis, W.C., Detonation, University of California Press, CA, 1979.
- 4. Engineering Design Handbook, Principles of Explosive Behavior, AMPC 706-180, US Army Material Command, Washington, DC, 1972.
- **5.** JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1960-1970.
- 6. Keshavard M.H., and Pouretedal, H.R., Predicting the Detonation Velocity of CHNO Explosives by a Simple Method, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 30, 2005, pp. 105-108.
- Mader, C.L., Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Becker-Kistiakowsky-Wilson Eguation of State, Report LA-2900, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, 1963.
- 8. Mader, C.L., Numerical Modeling of Explosives and Propellants, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- 9. Mayer, R., Explosives, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- **10.** Energetic Materials Handbook, Japan Explosives Society, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 1999.
- 11. Explosives Jornal, No. 27, NOF Corporation, Tokyo, 1993.
- **12.** Allisson, R.E., and Vitali, R., An Application of the Jet Formation Theory to a 105 mm Shaped Charge, BRL Report No. 1165, 1962.

- **13.** Hagiya, H., Morishita, M., Ando, T., Tanaka, H., and Matsuo, H., Evaluation of Explosive Damage of Concrete Wall by Numerical Simulation, Science and Technology of Energetic Materials, Japan Explosives Society, Vol.. 64, No. 5, 2003. pp.192-200.
- 14. Cole, R. H., Underwater Explosion, Dover Publications, Inc., New York, 1948.
- **15.** Roth, J., Underwater Explosives, Encyclopedia of Explosives and Related Items, Vol. 10, US Army Research and Development Command, Dover, NJ, pp. U38-U81, 1983.
- **16.** Kato, Y., Takahashi, K., Torii, A., Kurokawa, K., and Hattori, K., Underwater Explosion of Aluminized Emulsion Explosives, Energetic Materials, 30th International Annual Conference of ICT, 1999.

Глава 10 Образование энергетических пиролантов (пиротехнических смесей)

10.1 Дифференциация твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ и пиролантов

Если энергетические материалы реагируют при горении, то высвобождается химическая энергия и образуются высокотемпературные продукты за счет процессов дефлаграции или детонации. Различие между дефлаграцией и детонацией является значительным, то есть волна горения при дефлаграции распространяется с дозвуковой скоростью, в то время как при детонации волна горения распространяется со сверхзвуковой скоростью. Энергетические материалы, используемые в качестве твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ и пиролантов, изготавливаются из компонентов окислителя и горючего, которые реагируют между собой, производя высокотемпературные продукты сгорания. Твердые ракетные топлива, используемые в ракетных двигателях, должны гореть в режиме дефлаграции, чтобы обеспечивать высокую скорость продуктов сгорания при прохождении их через сопло. Твердые топлива и пороха, используемые в орудиях, должны гореть в режиме дефлаграции, создавая высокие давления. Взрывчатые вещества должны гореть в условиях детонации, образуя ударную волну.

С другой стороны, пироланты должны иметь различные характеристики: некоторые являются медленногорящими в условиях дефлаграции, в то время как другие являются весьма быстрогорящими с проявлением детонации. Как показано в таблице 10.1, энергетические материалы подразделяются на три основные категории; то есть твердые ракетные топлива, взрывчатые вещества и пироланты используются для указанных применений.

Хотя физико-химический процесс детонации значительно отличается от процесса дефлаграции, однако эти два явления нельзя различить на основе физико-химических свойств энергетических материалов [1-10]. Если энергетические материалы медленно нагреваются и воспламеняются то, в общем, большинство из них проявляют способность к дефлаграции без детонации. Если мощный тепловой поток и/или механический удар воздействует на энергетические материалы, то большая часть из них проявляет способность к детонации. Граничный критерий зависит от физико-химических свойств энергетических материалов. Распространение детонации не происходит, если энергетические материалы невелики по размеру и переходный процесс горения от дефлаграции к детонации или от детонации к дефлаграции может иметь место.

Таблица 10.1. Дифференциация твердых топлив, взрывчатых веществ и пиролантов

Энергетические	Ярпецие	Применение		
материалы	ЛЬЛСПИС			
Твердые топлива	Дефлаграция	Ракеты, орудия, фейерверки		
Взрывчатые вещества	Детонация	Боеголовки, бомбы, мины, детонаторы		
Пироланты	Дефлаграция	Газогенераторы, воспламенители,		
		фейерверки, пирозапалы		
	Детонация	Детонаторы, праймеры, инициаторы,		
		детонирующие шнуры		

10.1.1 Термодинамическая энергия пиролантов

Хотя пироланты используются для получения высокотемпературных продуктов сгорания, подобно твердым топливам и ВВ, однако они не создают ни реактивной силы, ни сил разрушения. Высокотемпературные продукты горения пиролантов воспламеняют топлива в ракетных двигателях, инициируют детонацию ВВ или генерируют дым или свет за счет явлений дефлаграции или детонации. Металлические материалы широко используются в качестве основных ингредиентов пиролантов, чтобы получить высокотемпературные продукты конденсированных окислов металлов. Если металлические частицы вводятся в состав пиролантов, то температура горения значительно увеличивается из-за высокой теплоты сгорания металлических частиц. Так как молекулярная масса продуктов сгорания возрастает за счет увеличенной молекулярной массы частиц окислов металла, то механическая сила, создаваемая давлением газа продуктов сгорания, не всегда увеличивается за счет добавления металлических частиц.

Если пиролант горит в закрытой таре, то образуются продукты газообразной и конденсированной фаз и давление в камере растет за счет увеличенного числа молекул и повышенной температуры. Давление в камере характеризуется уравнением состояния

$$pV_0 = m\left(R / M_g\right)T_g,\tag{10.1}$$

где p – давление, V_0 – объем камеры, m – масса пироланта, R – универсальная газовая постоянная, M_g – молекулярная масса, T_g – температура горения. Однако уравнение (10.1) имеет силу только тогда, когда продукты сгорания полностью газообразные. Плотность сгоревших газов ρ_g определяется как

$$\rho_g = m/V_0, \tag{10.2}$$

и уравнение состояния характеризуется числом молей продуктов сгорания n, определяемым зависимостью $n = m/M_g$ в соответствии с формулой

$$pV_0 = nRT_g \tag{10.3}$$

Если пиролант состоит из металлических частиц и окисляющего компонента, то газообразные молекулы и окислы металлов образуются в качестве продуктов сгорания. Так как окислы металлов образуются в виде частиц конденсированной фазы, то уравнение состояния (10.1) уже не имеет силы для оценки давления в камере сгорания. Основываясь на уравнении (10.1), давление, которое развивается при горении металлизированного энергетического материала, характеризуется зависимостью

$$p(V_0 - V_s) = (m - m_s) \frac{R}{M_g} T_g, \qquad (10.4)$$

где V_s – общий объем конденсированных частиц, m_s – их общая масса. Плотность конденсированных частиц ρ_s составляет

$$\rho_s = m_s / V_s \tag{10.5}$$

Давление, создаваемое при горении металлизированных пиролантов, иногда ниже, чем давление, образующееся при горении неметаллических энергетических материалов.

10.1.2 Термодинамические свойства

Имеются различные типы пиролантов, которые генерируют продукты сгорания без газообразных веществ. Пиролант, состоящий из алюминиевого порошка и порошка окиси железа, образует при горении окись алюминия и металлическое железо в качестве продуктов сгорания. Эта реакция записывается следующим образом:

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

и, как известно, является экзотермической и без газовой фазы. Окись алюминия образуется в виде агломерированного твердого вещества, а железо получается в виде расплавленной жидкости. Хотя температура увеличивается, однако не имеется связи с увеличением давления, то есть $m = m_s$ в уравнении (10.4). Уравнение состояния, определяемое уравнением (10.1), не применимо для описания горения этого класса пиролантов. Следует отметить однако, что давление в закрытой камере увеличивается за счет повышенной температуры, поскольку камера содержит воздух или инертный газ.

Введя параметр Θ , определяемый как

$$\Theta = T_g / M_g , \qquad (10.6)$$

мы получим термодинамическую энергию состояния энергетического материала. Подставляя уравнение (10.6) в уравнение (10.1), получим

 $pv_0 = mR\Theta \tag{10.7}$

Можно видеть, что давление в закрытой камере повышается за счет увеличения Θ , даже если температура горения низкая, поскольку молекулярная масса продуктов реакции уменьшается. Другими словами, Θ показывает работу, выполненную за счет горения пиролантов, и просто оценивается термодинамической энергией Θ , определяемой с помощью уравнения (10.6). Температура горения металлизированных пиролантов является высокой, что обусловлено высокой теплотой сгорания частиц металла и молекулярной массой продуктов сгорания. Поэтому Θ , определяемая уравнением (10.7), не всегда является высокой для металлизированных пиролантов по сравнению с топливами, используемыми в ракетах и орудиях. Чтобы увеличить удельный импульс ракетных топлив, требуется обеспечение высокого значения Θ , а не только высокой температуры сгорания T_g . Высокое значение T_g и низкое значение M_g продуктов сгорания требуются для твердых ракетных топлив, чтобы увеличить удельный импульс ракетных пиролантов.

С другой стороны, для пиролантов, используемых в качестве воспламенителей смесевых твердых топлив, например, на основе перхлората аммония, требуется получение только высокотемпературных конденсированных продуктов. Другими словами, не требуется получения газообразных продуктов и создания давления. Металлические частицы используются в качестве компонентов горючего для получения высокой температуры горения T_g без рассмотрения значения молекулярной массы M_g . Если порошкообразные металлы, такие как Al, Mg, Ti и Zn окисляются, то образуются высокотемпературные окислы металлов. Однако молекулярная масса M_g продуктов реакции является высокой, что обусловлено образованием окислов металлов. Соответственно, значение Θ пиролантов не всегда является высоким, даже если T_g имеет высокое значение.

10.2 Энергетика пиролантов

10.2.1. Реагирующие компоненты и продукты

Если материал нагревается до определенного уровня температуры, то химические связи между атомами материала разрываются и затем происходит термическое разложение. Молекулы и атомы, образующиеся при разложении, реагируют, образуя различные молекулы в течение ряда стадий. Например, течение реакций может быть представлено следующим образом:

$$\sum R \to \sum P_1 \to \sum P_2 \to \to \sum P_n \to \to \sum P$$
,

где R является первоначальным материалом, определяемым как реагирующее вещество; P_1 , P_2 и P_n являются промежуточными продуктами: P – конечный продукт реакции. Если реагирующее вещество состоит из смеси двух или более материалов, то процесс протекания реакции включает значительно больше стадий для достижения стационарного состояния конечного продукта. Другими словами, каждый компонент реагирующей смеси распадается или комбинирует, образуя промежуточные молекулярные продукты, создавая процессы диффузионного смешения в физически выделенном пространстве.

Хотя молекулярные структуры промежуточных продуктов отличаются от структур исходных реагирующих веществ и на каждой стадии реакции высвобождается и абсорбируется тепло, энергия исходных реакционноспособных веществ остается неизменной на каждой стадии реакции, и, следовательно, энергия исходного реакционноспособного вещества эквивалентна энергии конечного продукта реакции. Поэтому сохранение энергии описывается уравнением (2.14), как представлено в разделе 2.2, и могут быть определены конечные продукты реакции и адиабатическая температура пламени.

Так как пироланты являются смесями различных химических веществ, таких как частицы кристаллических веществ, частицы металлов, частицы окислов металлов и/или полимерных материалов, то физико-химические свойства каждого составляющего смесь ингредиента, такие как температура плавления, температура разложения, фазовое изменение или изменение структуры кристалла играют важную роль в определении характеристик пиролантов. Так как структуры пиролантов являются гетерогенными, их волны горения также являются гетерогенными и, таким образом, температура является неоднородной по всей волне горения. Другими словами, условия термодинамического равновесия не достигаются в волне горения, и горение остается незавершенным.

10.2.2 Генерация тепла и продуктов

Если удается собрать продукты сгорания после эксперимента с горением, то температура сгорания может быть определена из зависимости сохранения энергии для реагирующих веществ и продуктов. Например, если железо и перхлорат калия реагируют, выделяя тепло, то продукты реакции и теплота реакции Q(r) могут быть определены с использованием термохимических таблиц (NASA SP-273). В этом случае реакция железа (0,84 массовой доли = 0,929 моля) и перхлората калия (0,16 массовой доли = 0,071 моля) характеризуется так:

 $0,929 \text{ Fe}+0,071 \text{ KClO}_4 \rightarrow n_{\text{KCl}} \text{ KCl}+n_{\text{FeO}} \text{ FeO}+n_{\text{Fe}} \text{ Fe},$

где n_{KCl} , n_{Fe} и n_{Fe} указывают на стехиометрические количества KCl и FeO и Fe, соответственно.

Каждая стехиометрия определяется сохранением массы элементов между реагирующими компонентами и продуктами. Массовые доли 0,84 Fe и 0,16 KClO₄ эквивалентны 0,929 и 0,071 моля, соответственно. В таблице 10.2 показаны расчетные результаты мольных долей продуктов и теплот образования реагирующих компонентов и продуктов реакции Q(r). Основываясь на законе сохранения для химической реакции, описываемом уравнениями (2.15)-(2.17), адиабатическая температура пламени определяется для (Q(h) - Q(r)) = 0 и составляет 1845 К для реакции 0,929Fe + 0,071KClO₄. Хотя предполагается идентичность продуктов сгорания в этом вычислительном процессе, однако эти результаты полезны для оценки всех термохимических свойств сложных пиролантов.

Таблица 10.2.	Доли	реагирующих	веществ	И	продуктов	сгорания	И	теплоты
образования								

		Массовые доли	Мольные доли	$\Delta H_{\rm f}$, кДж/моль
Реагирующие вещества	Fe	0,840	0,929	0,0
	KClO ₄	0,160	0,071	-430,3
Продукты	KCl	0,086	0,071	-436,7
	FeO	0,332	0,285	-272,0
	Fe	0,582	0,643	0,0

т <i>V</i>		Н _т -Н ₀ , кДж/мој	ΙЬ	Q(h)	Q(h)- $Q(r)$
Ι, Κ	KCl	FeO	Fe	кДж/моль	кДж/моль
298,15	0,000	0,000	0,000	0,000	-78
300	0,068	0,092	0,046	0,061	-78
400	3,749	5,187	2,674	3,467	-75
500	7,471	10,449	5,527	7,069	-71
600	11,278	15,865	8,613	10,867	-67
700	14,983	21,418	11,939	14,860	-63
800	18,761	27,093	15,553	19,073	-59
900	22,552	32,872	19,582	23,584	-54
1000	26,353	38,756	24,329	28,588	-49
1100	30,164	44,955	29,972	33,516	-44
1200	33,984	50,802	35,062	39,474	-39
1300	37,813	56,956	38,505	43,718	-34
1400	41,651	63,194	42,033	48,041	-30
1500	45,496	69,502	45,643	52,437	-26
1600	49,351	75,837	49,338	56,907	-21
1700	53,213	82,305	54,066	62,056	-16
1800	57,083	88,798	58,263	66,888	-11
1844	58,789	91,680	74,063	77,999	-0,04
1845	58,828	91,746	74,109	78,050	0,00
1846	58,867	91,811	74,155	78,101	0,06
1900	60,961	95,349	76,641	80,859	3
2000	64,847	101,955	81,243	85,981	8

Таблица 10.3. Энтальпия и теплота реакции как функции температуры

10.3 Энергетика элементов

10.3.1 Физико-химические свойства элементов

На рис. 10.1 представлена часть периодической таблицы элементов, подтверждающая тот факт, что некоторые чистые твердые элементы используются в качестве горючих компонентов пиролантов.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Η																	He
Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
Κ	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe

Рис. 10.1. Элементы периодической таблицы, используемые в качестве пиролантов

Например, магний (Mg) окисляется окисляющими фрагментами, образуя окись магния в процессе горения, который сопровождается значительным выделением тепла и радиационным излучением. Скорость реакции, высвобождение

тепла и процессы светового излучения зависят от различных физико-химических характеристик магния, таких как размер частиц, типа используемого окислителя и соотношения компонентов в смеси. Энергетика смеси элементов, используемых в качестве компонентов горючего и окислителей, зависит от комбинации горючего элемента и окислителя.

Энергетика реакции между горючим элементом и окислителем определяется состоянием внешних электронных орбит элемента и окислителя. Горючие элементы делятся на две категории: металлы и неметаллы. Типичными металлами, используемыми в качестве горючих компонентов, являются Li, Mg, Al, Ti и Zr, а типичными неметаллами (металлоидами) являются B, C, Si. Некоторые другие металлические элементы, используемые в пиролантах, такие как Ba, W, Pt не показаны на рис. 10.1. Физико-химические свойства твердых элементов и их окисленных продуктов показаны в таблице 10.4.

Таблица 10.4. Физико-химические свойства элементов, используемых в пиролантах, и их окисленных продуктов

	n _a	m _a	O _{eo}	T _{mp}	T _{bp}	$ ho_p$	Окисленные продукты
Мета	ллы					-	
Li	3	6,941	$2s^1$	453,7	1620	534	Li ₂ O, LiF, LiOH, Li ₂ CO ₃ , LiH
Be	4	9,012	$2s^2$	1551,0	3243	1848	BeO, BeF ₂ , BeH ₂ , BeCO ₃
Na	11	22,990	$3s^1$	371,0	1156	971	NaO, Na ₂ O, NaF, Na ₂ CO ₃
Mg	12	24,305	$3s^2$	922,0	1363	1738	MgO, MgF ₂ , MgCO ₃ , Mg(OH) ₂
Al	13	26,982	$3s^23p^1$	933,5	2740	2698	Al_2O_3 , AlF_3 , $Al(OH)_3$
Κ	19	39,098	$4s^1$	336,8	1047	862	K_2O , K_2O_2 , KO_2 , KF , KOH
Ca	20	40,078	$4s^2$	1112,0	1757	1550	$CaO, CaO_2, CaF_2, Ca(OH)_2$
Ti	22	47,880	$3d^24s^2$	1998,0	3560	4540	TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂ , TiF ₂ , TiF ₃
Cr	24	51,996	$3d^54s^1$	2130,0	2945	7190	$CrO, Cr_2O_3, CrF_2, CrF_4$
Mn	25	54,938	$3d^5s^2$	1517,0	2235	6430	MnO, Mn ₂ O ₃ , MnO ₂ , MnF ₃
Fe	26	55,847	$3d^64s^2$	1808,0	3023	7874	FeO, Fe ₂ O ₃ , FeO ₃ O ₄ , FeF ₂ , FeF ₃
Co	27	58,933	$3d^74s^2$	1768,0	3134	8900	$CoO, Co_3O_4, Co(OH)_2, Co_2(CO)_8$
Ni	28	58,690	$3d^84s^2$	1726,0	3005	8902	NiO, Ni ₂ O ₃ , NiO ₂ , NiF ₂
Cu	29	63,546	$3d^{10}4s^{1}$	1357,0	2840	8960	Cu_2O , CuO , $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$
Zn	30	65,390	$3d^{10}4s^2$	692,7	1180	7133	$ZnO, ZnF_2, Zn(OH)_2$
Sr	38	87,620	$5s^2$	1042,0	1657	2540	SrO, SrO ₂ , SrF ₂ , Sr(OH) ₂
Zr	40	91,224	$4d^25s^2$	2125,0	4650	6506	ZrO ₂ , ZrF ₄ , ZrCl ₂ , ZrCl ₄
Неме	талли	Ы					
В	5	10,810	$2s^22p^1$	2573,0	3931	2340	B ₂ O ₃ , BF ₃ , B ₂ H ₆ , H ₃ BO ₃
С	6	12,011	$2s^22p^2$	3820,0	5100	2260	CO, CO_2, CF_4, H_2CO_3
Si	14	28,086	$3s^23p^2$	1683,0	2628	2329	SiO ₂ , SiF ₂ , SiF ₄ , SiC
Р	15	30,974	$3s^23p^3$	317,3	553	1820	P ₄ O ₆ , P ₄ O ₁₀ , PF ₃ , H ₃ PO ₃
S	16	32,066	$3s^23p^4$	386,0	445	2070	S ₂ F ₂ , SF ₂ , SO ₂ , SF ₄ , SO ₃

 n_a – атомное число; m_a – атомная масса, кг/кмол; o_e – внешняя электронная орбита, T_{mp} – температура плавления, К; T_{bp} – температура кипения, К; ρ_p – плотность, кг/м³.

10.3.2 Теплоты сгорания элементов

Теплота сгорания элемента (включающая и массу прореагировавшего окислителя) эквивалентна величине теплоты образования продуктов, потому что теплоты образования элемента и окислителя равны нулю. В таблице 10.5 приведены теплоты сгорания типичных элементов, используемых в качестве горючих компонентов пиролантов при окислении фтором или кислородом при стандартных условиях (298,15 К).

Элемент	Продукт	Фазовое состояние	M _m ,	Теплота об	разования,
		298,15 К	кг/кмоль	кДж/моль	МДж/кг
1	2	3	4	5	6
Li	LiF	S	25,939	-616,9	-23,78
	LiF	g	25,939	-340,9	-13,14
	Li ₂ O	S	29,881	-598,7	-20,04
	Li ₂ O	g	29,881	-166,9	-5,59
Be	BeF ₂	S	47,009	-1027,0	-21,84
	BeF ₂	g	47,009	-796,0	-16,93
	BeO	S	25,012	-608,4	-24,32
В	BF ₃	g	67,806	-1137,0	-16,76
	B_2O_3	S	69,620	-1272,0	-18,27
	B_2O_3	g	69,620	-836,0	-12,00
С	CF_2	g	50,008	-182,0	-3,64
	CF_4	g	88,005	-933,2	-10,60
	CO	g	28,010	-110,5	-3,95
	CO_2	g	44,010	-393,5	-8,94
Na	NaF	S	41,988	-575,4	-13,70
	NaF	g	41,988	-290,5	-6,92
	Na ₂ O	S	61,979	-418,0	-6,74
Mg	MgF_2	S	62,302	-1124,0	-18,05
-	MgF_2	g	62,302	-726,8	-11,67
	MgO	S	40,304	-601,2	-14,92
Al	AlF ₃	S	83,977	-1510,0	-17,99
	AlF_3	g	83,977	-1209,0	-14,40
	Al_2O_3	S	101,961	-1676,0	-16,44
Si	SiF ₄	g	104,079	-1615,0	-15,52
	SiO ₂	S	60,084	-910,9	-15,16
	SiO ₂	s (кристалл)	60,084	-908,3	-15,12

Таблица 10.5. Теплоты сгорания (теплоты образования) элементов, используемых в пиролантах и их продукты сгорания (NASA SP-273)

1	2	3	4	5	6
Р	PF ₃	g	87,969	-958,4	-10,90
	P_4O_6	g	219,891	-2214,0	-10,07
		C		2	,
S	SF_4	g	108,060	-763,2	-7,06
	SO_2	g	64,065	-296,8	-4,63
		-			
Κ	KF	S	58,097	-568,6	-9,79
	KF	g	58,097	-326,8	-5,63
	K ₂ O	S	94,196	-361,5	-3,84
Ca	CaF ₂	S	78,075	-1226,0	-15,70
	CaF ₂	g	78,075	-784,5	-10,05
	CaO	S	56,077	-635,1	-11,33
	CaO	g	56,077	43,9	0,78
Ti	TiF ₂	g	85,877	-688,3	-8,02
	TiF ₃	S	104,875	-1436,0	-13,69
	TiF ₃	g	104,875	-1189,0	-11,33
	TiO	S	63,879	-542,7	-8,50
	TiO	g	63,879	54,4	0,85
	Ti_2O_3	S	143,758	-1521,0	-10,58
Cr	CrE		<u> 00 002</u>	770 2	0 65
CI	CIF_2	S	89,993 108 001	-778,2	-8,03
	CIF_3	S	108,991	-11/3,0	-10,70
	CIO Cr O	g	07,993	100,5	2,77
	$C1_{2}O_{3}$	5	131,990	-1140,0	-7,50
Mn	MnF ₂	S	92,935	-849.4	-9.14
	MnF ₂	g	92,935	-531.4	-5.72
	MnF_{3}	S	111,933	-1071.0	-9.57
	MnO	S	70,937	-385,2	-5,43
	Mn_2O_3	S	157,874	-959,0	-6,07
	2 0		,		,
Fe	FeF ₂	S	93,844	-705,8	-7,52
	FeF ₂	g	93,844	-389,5	-4,15
	FeF ₃	S	112,842	-1042,0	-9,23
	FeF ₃	g	112,842	-820,9	-7,28
	FeO	S	71,846	-272,0	-3,79
	FeO	g	71,846	251,0	3,49
	Fe ₂ O ₃	S	159,692	-824,2	-5,16
Co	CoF ₂	S	96,930	-671,5	-6,93
	CoF ₂	g	96,930	-356,5	-3,68
	CoF ₃	S	115,928	-790,4	-6,82
	СоО	S	74,933	-237,9	-3,18

1	2	3	4	5	6
	Co ₃ O ₄	S	240,797	-910,0	-3,78
Ni	NiF ₂	S	96,687	-657,7	-6,80
	NiF ₂	g	96,687	-335,6	-3,47
	NiO	S	74,689	-239,7	-3,21
	NiO	g	74,689	309,6	4,15
Cu	CuF	S	82,544	-280,3	-3,40
	CuF	g	82,544	-12,6	-0,15
	CuF ₂	S	101,543	-538,9	-5,31
	CuF ₂	g	101,543	-266,9	-2,63
	CuO	S	79,545	-156,0	-1,96
	CuO	g	79,545	306,2	3,85
	Cu ₂ O	S	143,091	-170,7	-1,19
Zn	ZnF_2	S	103,387	-764,4	-7,39
	ZnF_2	g	103,387	-494,5	-4,78
	ZnO	S	81,389	-350,5	-4,31
Sr	SrF ₂	S	125,617	-1217,0	-9,69
	SrO	S	103,619	-592,0	-5,71
Zr	ZrF_2	S	129,221	-962,3	-7,45
	ZrF_2	g	129,221	-558,1	-4,32
	ZrF_4	S	167,218	-1911,0	-11,43
	ZrF_4	g	167,218	-1674,0	-10,01
	ZrO	S	107,223	58,6	0,55
	ZrO_2	S	123,223	-1098,0	-8,91
	ZrO_2	g	123,223	-286,2	-2,32

Обозначения: s – твердая фаза; g – газообразная фаза при 298,15 К; M_m – молекулярная масса, кг/моль.

Основываясь на данных, представленных в таблице 10.5, на рис. 10.2 и 10.3 показаны теплоты сгорания элементов с кислородом и фтором, соответственно, как функции атомного числа.



Рис.10.2. Теплоты сгорания элементов, окисленных газообразным кислородом, как функции атомного числа



Рис. 10.3. Теплоты сгорания элементов, окисленных газообразным фтором, как функции атомного числа

Несколько типов теплот сгорания появляется периодически при увеличении атомного числа при окислении как кислородом, так и фтором. Самую высокую

теплоту сгорания (МДж/кг) с кислородом имеет Ве, за ним следуют Li, B, Al, Mg, Si и Ti. Если в качестве окислителя используется газообразный фтор, то самая высокая теплота сгорания (МДж/кг) получена для Li, за ним следуют элементы Be, Al, Mg, B, Ca и Si.

Плотность элементов также является важным параметром в отношении получения высокой теплоты сгорания в реакторе ограниченного объема. Объемная теплота сгорания (кДж/м³) показывает некоторые различия по сравнению с основанными на массе теплотами сгорания (кДж/кг). Например, объемная теплота сгорания циркония является самой высокой для горючих элементов, а теплота сгорания титана является следующей самой высокой величиной при окислении газообразным кислородом.

10.4 Критерий выбора химических веществ

10.4.1 Характеристики пиролантов

Энергетические материалы, используемые в качестве твердых топлив, ВВ и пиролантов, имеют индивидуальные физико-химические свойства. Давление при горении в соответствующих камерах сгорания колеблется от 0,1 до 20 МПа для ракет и от 10 до 5000 МПа для орудий. Время горения обычно составляет от 1 до 10³ с для ракет и от 0,01 до 0,1 с для орудий. Нитрополимеры, такие как нитроцеллюлоза и нитроглицерин, используются для создания рецептур твердых топлив, потому что они содержат компоненты окислителя и горючего в их молекулярных структурах. Когда нитрополимеры горят, то образуются фрагменты окислителя и горючего при термическом разложении, и эти фрагменты реагируют, производя высокотемпературные продукты сгорания. Смесевые твердые топлива, состоящие из кристаллических окислителей, таких как перхлорат аммония или нитрат аммония, и полимерных углеводородных горючих, также горят, выделяя фрагменты окислителя и горючего при термическом разложении. Эти фрагменты диффундируют друг в друга, образуя предварительно перемешанный газ на поверхности горения, который при реакции образует высокотемпературные продукты сгорания. Полимерные углеводородные горючие также служат в качестве связующих для частиц кристаллического окислителя.

Давление, создаваемое при горении BB, может достигать величины порядка 10³ МПа и время горения менее 0,01 с. Поэтому явление горения BB включает процесс детонации, сопровождаемый образованием ударной волны. Химические вещества, используемые в качестве BB, являются веществами с высокой плотностью энергии, способными к распространению детонации. Типичными материалами, используемыми в качестве BB, являются тринитротолуол, октоген, гексоген и CL-20, которые имеют адиабатическую температуру пламени выше 3000 К и плотности выше 1600 кг/м³. Эти кристаллические материалы смешиваются с полимерными углеводородными связующими, образуя пластичные или связываемые пластиками взрывчатые вещества (PBX – plastic-bonded explosives). В этих системах, в отличие от твердых топлив, полимерные углеводородные связующие используются для получения каучукоподобного строго отформованного заряда BB и не играют роли как компоненты горючего. Энергетические материалы, состоящие из тринитротолуола, октогена или гексогена, ВВ типа АНФО (ANFO) или ВВ типа "Слари" являются детонационноспособными, используемыми в боеголовках, бомбах, для промышленных взрывов или в горном деле.

Пироланты используются в различных типах пиротехнических устройств и оборудовании. Поэтому требуется обеспечение широких диапазонов температур и скоростей горения. Горение без образования газообразных продуктов за счет окисления металла используется во многих случаях. Высокотемпературные частицы необходимо генерировать в том случае, если они используются в воспламенителях для ракетных твердых топлив. Детонирующие шнуры, состоящие из пентаэритриттетранитрата (PETN), используются для передачи детонационных ударных волн со сверхзвуковыми скоростями. В общем, нетоксичные химические вещества используются для разработки рецептур энергетических материалов. Однако в некоторых случаях образуются токсичные продукты сгорания. Хотя некоторые тяжелые металлы нетоксичные, однако их окислы иногда оказываются токсичными. Поэтому образующиеся продукты сгорания всегда следует принимать во внимание при разработке составов пиролантов.

10.4.2 Физико-химические свойства пиролантов

Физико-химические характеристики, которые определяются критерием выбора химических веществ, используемых в составах пиролантов, могут быть систематизированы следующим образом.

Продукты сгорания:

- температура пламени;
- объем газов (с газообразными продуктами, без газообразных веществ или комбинация газообразных, твердых или жидких частиц)
- природа пламени (цвет и яркость);
- природа дыма (дымные или бездымные);
- экологическая чистота;
- нетоксичные продукты.

Воспламеняемость:

пламенем или горячими частицами.

Плотность.

Температура плавления.

Температура разложения.

Объемное изменение при фазовом переходе

Физическая стабильность:

- механическая прочность и удлинение;
- чувствительность к удару;
- чувствительность к электрической искре.

Химическая стабильность:

- антистарение;
- реакционная способность с другими материалами.

Характеристики скорости горения:

- скорость горения;
- зависимость от давления;
- температурная чувствительность.

Так как пироланты состоят из окислителя и горючего, их характеристики сильно зависят от комбинации этих компонентов. Если массовая доля частиц октогена, равная 0,8, смешивается с массовой долей углеводородного полимера с массовой долей 0,2, то адиабатическая температура пламени уменьшается с 3200 до 2600 К. Октоген действует как высокоэнергетический материал, но не является поставщиком окисляющих фрагментов для окисления углеводородного полимера. Адиабатическая температура уменьшается из-за образования продуктов, обогащенных горючим. Если массовая доля перхлората аммония (ПХА), равная 0,8, смешивается с массовой долей углеводородного полимера, равной 0,2, то адиабатическая температура пламени увеличивается с 1420 до 3000 К, даже если ПХА не является высокоэнергетическим материалом. Это связано с тем, что ПХА является поставщиком кислорода углеводородному полимеру. Смесь ПХА и углеводородного полимера образует стехиометрически сбалансированный пиролант. Подобно ПХА, перхлорат калия, перхлорат нитрония, нитрат калия, нитрат аммония и нитроформиат гидразония действуют как поставщики окисляющих фрагментов и производят низкотемпературные окисляющие газообразные продукты. Если эти поставщики окислителей смешиваются с компонентами, обогащенными горючим, такими как металлические частицы или углеводородные полимеры, то температура горения резко повышается.

Если обогащенный горючим пиролант горит в окружающей атмосфере, то молекулы кислорода из окружающего воздуха диффундируют в начальные продукты сгорания пироланта. Продукты сгорания продолжают гореть дальше и генерировать в атмосферу тепло, свет и/или дым. Типичным примером процесса горения является процесс горения в прямоточных ракетных двигателях; обогащенные горючим продукты, образующиеся в газогенераторе, сгорают полностью в камере сгорания после смешения с воздухом, находящимся под давлением за счет действия ударной волны, который забирается из атмосферы.

В общем, любое энергетическое химическое вещество может гореть в режиме дефлаграции или детонации. Способ горения определяется либо химическими свойствами, либо процессом инициирования воспламенения. Если высокоэнергетические нитрамины, такие как октоген и гексоген, нагреваются, то дефлаграционное горение может иметь место со скоростью горения около 1 мм/с при 1 МПа. Однако если эти нитрамины воспламеняются с помощью праймеров, обеспечивающих образование ударных волн, то детонационное горение может иметь место со скоростью горения более 7000 м/с. Характеристики распространения волны горения определяются зависимостью Чепмена-Жуге (Chapman-Jouguet), описанной в ссылках [1-5].

Если пироланты, состоящие из металлических частиц и кристаллических окислителей, такие как B-KNO₃, Zr-NH₄ClO₄, горят в атмосфере, то дополнительный кислород подается в процесс горения из окружающего воздуха. Кислород диффундирует в зону горения пиролантов и характер горения изменяется. Этот

диффузионный процесс является важным процессом в отношении вида пиролантов, используемых в фейерверках и трассерах. Температура и эмиссия продуктов сгорания зависят от процессов горения в атмосфере. Воспламеняемость и время горения этих пиролантов зависят от комбинации металлических частиц и частиц кристаллического окислителя. Соотношение компонентов в смеси, размер частиц, объемная плотность этих смесей также является важными факторами при разработке пиролантов.

10.4.3 Рецептуры пиролантов

Различные типы пиролантов формируются путем сочетания различных типов окислителей и горючих. Некоторые комбинации являются чувствительными к механическому удару, в то время как другие комбинации могут детонировать или воспламеняться от действия электрической среды. Типичные дефлаграционные и детонационноспособные энергетические материалы показаны в таблице 2.3. Нитрополимерные пироланты, смесевые пироланты и черный порох горят без эффекта детонационного горения. Пироланты, состоящие из металлических частиц и кристаллических окислителей, такие как Mg-Tf (тефлон), B-KNO₃, Zr-NH₄ClO₄ также являются составами дефлаграционного типа и используются в воспламенителях. С другой стороны, THT, октоген, гексоген, BB типа АНФО, BB типа "Слари" являются детонационноспособными и используются в боеголовках и бомбах. Пиролант, включающий пентаэритриттетранитрат, является также детонационноспособным и используется в детонирующих шнурах. Типичные характеристики дефлаграционного и детонационного горения приведены в таблице 3.2.

Типичные кристаллические окислители, используемые в качестве энергетических материалов – KNO₃, KClO₄ и NH₄ClO₄ производят газообразные окисляющие фрагменты. Компонентами горючих являются частицы металлов, таких как Li, B, Na, Mg, Al, Ti или Zr, или полимерные углеводородные материалы. Смеси этих компонентов окислителя и горючего составляют основу энергетических пиролантов. Тепло, получаемое при окислении металлов, является достаточно высоким и температура горения также высока по сравнению с реакцией окисления углеводородов.

В газогенераторах используются два типа пиролантов: (1) энергетические полимеры (2) частицы кристаллического окислителя и инертные полимеры. Энергетическими полимерами являются нитрополимеры, состоящие из азидных групп и углеводородных структур, или азидополимеры, состоящие из азидных групп и углеводородных структур. Коллоидная смесь нитроцеллюлозы и нитроглицерина является типичным нитрополимером, а глицидилазидный полимер является типичным азидополимером, причем оба этих полимера генерируют газообразные продукты, такие как CO_2 , H_2O , N_2 и CO, при термическом разложении. Горение смесей частиц кристаллического окислителя и инертных полимеров включает процесс диффузии между газообразными продуктами термического разложения фрагментов окислителя, получаемых из частиц окислителя, и фрагментов горючего, производимых инертными полимерами. Если атомы металлов отсутствуют в пределах расположения кристаллических окислителей, таких как NH_4ClO_4 и NH_4 NO_3 , то твердых частиц в продуктах сгорания не образуется. Однако если кристаллические окислители содержат атомы металлов, как например, в случае KNO₃, KClO₃, KClO₄, NaClO₃ и NaClO₄, то среди продуктов сгорания образуются частицы окислов металлов. Полибутадиены, простые и сложные полиэфиры используются в качестве инертных полимеров.

Если пироланты состоят из обогащенных горючим смесей, то образуются продукты, обогащенные горючим, и адиабатическая температура пламени при этом довольно низкая. Однако, когда эти смеси, обогащенные горючим, горят в воздухе, молекулы кислорода в воздухе окисляют оставшиеся горючие компоненты продуктов. Горение пиролантов происходит в условиях гетерогенной реакции, включающей газообразную, твердую и/или жидкую фазы. Диффузионный процесс между компонентами горючего и окислителя зависит от термохимических свойств и размеров частиц компонентов. Поэтому реакция получения тепла и продуктов является также гетерогенной, исходя из времени и пространства в волне горения пиролантов. Теплопередача из высокотемпературной реакционной зоны в низкотемпературную негоревшую зону имеет место в волне горения пиролантов. Стадия, определяющая скорость горения пиролантов, по-видимому, отличается от стадии горения твердых топлив и BB.

Хотя пироланты производят тепло за счет реакций окисления, однако светящееся пламя или сверкающие частицы не всегда производятся в этих реакциях. Реакции между частицами железа и воздухом генерируют тепло либо очень медленно, или очень быстро в зависимости от размера частиц и диффузионного процесса распространения воздуха среди частиц. Пламенных реакций не происходит, если частицы железа большого размера окисляются на воздухе. Пироланты, которые генерируют светящееся пламя, дым и горячие сверкающие частицы, используются в качестве воспламенителей и газогенераторов. Очень яркое пламя образуется при горении магния на воздухе или с кристаллическими окислителями, такими как NH₄ClO₄, NH₄NO₃, KNO₃. Дым выделяется при горении фосфора на воздухе или с кристаллическими окислителями. Белый дым также образуется при горении алюминия или магния на воздухе. Цветные пламена генерируются при горении различных типов металлов.

Пироланты подразделяются на семь категорий:

- (1) Энергетические полимеры
- (2) Инертные полимеры + кристаллические окислители
- (3) Энергетические полимеры + энергетические кристаллические частицы
- (4) Металлические частицы + окисляющие полимеры
- (5) Металлические частицы + частицы окислов металлов
- (6) Металлические частицы + кристаллические окислители
- (7) Энергетические частицы

Выбранная комбинация этих химических веществ и металлов зависит от требований к их применению. Горение без газообразных продуктов предупреждает нарастание давления в закрытой камере сгорания. Некоторые комбинации металлических частиц и частиц окислов металлов или частиц металла и кристаллических окислителей выбираются в качестве химических ингредиентов безгазовых пиролантов. С другой стороны, углеводородные полимеры используются для получения продуктов сгорания с низкой молекулярной массой, таких как H₂O, CO, CO₂ и H₂. Высокое давление поэтому создается при горении углеводородных полимеров. В таблице 10.6 приведены химические ингредиенты, используемые для составления рецептур различных типов пиролантов.

Таблица 10.6. Химические ингредиенты, используемые для составления рецептур семи типов пиролантов

(1) Энергетические полимеры

- Нитроцеллюлоза (НЦ)
- Глицидилазидный полимер (ГАП)
- Бис-азидометилоксетан (БАМО)
- 3-Азидометил-3-метилоксетан (АММО)
- Нитроцеллюлоза-нитроглицерин (НЦ-НГ)
- (2) Инертные полимеры + кристаллические окислители
 - Инертные полимеры
 - Гидроксилсодержащий полибутадиен (НТРВ)
 - Карбоксилсодержащий полибутадиен (СТРВ)
 - Гидроксилсодержащий полиуретан (HTPU)
 - Гидроксилсодержащий простой полиэфир (НТРЕ)
 - Гидроксилсодержащий сложный полиэфир (HTPS)
 - Гидроксилсодержащий полиацетилен (НТРА)
 - Полисульфид (PS)
 - Кристаллические окислители
 - NH₄ClO₄, NH₄NO₃, KNO₃, KClO₄
 - Нитроформиат гидразония (HNF)

(3) Энергетические полимеры + энергетические кристаллические частицы

- Энергетические полимеры
 - Нитроцеллюлоза, ГАП, БАМО, БАМО-НИМО, НЦ + НГ
- Энергетические кристаллические окислители
 - Октоген
 - Гексоген
 - Гексанитрогексаазатетрациклододекан (HNIW)
 - Динитрамид аммония (АДНА)
- (4) Частицы металлов + окисляющие полимеры
 - Частицы металлов
 - Mg, B, Zr, Al
 - Окисляющие полимеры
 - Политетрафторэтилен (Tf)
 - Полимер винилиден фторида и гексафторпропена (Vt)
- (5) Частицы металлов + кристаллические окислители
 - Частицы металлов
 - B, Mg, Al, Ti, Zr
 - Кристаллические окислители
 - KClO₄, NH₄ClO₄, KClO₃, NaNO₃, NH₄NO₃, HNF

- (6) Частицы металлов + частицы окислов металлов
 - Частицы металлов
 - B, Al, Mg, Ti, Zr, Ni, W
 - Частицы окислов металлов
 - Fe₂O₃, CuO, BaO₂, PbO₂, Pb₃O₄, CoO, BaCrO₄, CaCrO₄, MnO₂
- (7) Энергетические частицы
 - Частицы ВВ
 - Октоген, гексоген, гексанитростильбен, диаминотринитробензол, триаминотринитробензол, ТНТ, HNIW (CL-20), диазодинитрофенол
 - Частицы азидов металлов
 - PbN₃, NaN₃, AgN₃

10.5 Компоненты окислителя

Окислители, используемые в пиролантах, вообще являются материалами, содержащими относительно высокую массовую долю атомов кислорода. Химический потенциал окислителя определяется его комбинацией с горючим компонентом. Окислы металлов выступают в роли компонентов окислителя и реагируют с компонентами горючего. Эти реакции генерируют значительное количество тепла без выделения газообразных продуктов. Пироланты, состоящие из окислов металлов в качестве компонентов окислителя, широко используются в пиротехнике. Материалы, содержащие фтор, могут также служить в качестве окислителей. SF₆ является типичным окислителем, содержащим атомы фтора. Физико-химические характеристики, которые составляют критерий выбора для окислителей, используемых в пиролантах, могут быть систематизированы следующим образом:

- (ОВ) кислородный баланс;
- ξ(О) массовая доля атомов кислорода;
- $\Delta H_{\rm f}~$ теплота образования;
- ρ плотность;
- Т_{тр} температура плавления;
- Т_d температура разложения;
- Т_{bp} температура кипения;

кристаллические частицы или полимеры; фазовый переход; форма кристалла; чувствительность к удару; чувствительность к трению.

В таблице 10.7 показаны физико-химические свойства кристаллических материалов, используемых в качестве окислителей.

Калий и натрий соединены нитратными или перхлоратными группами, чтобы получить стабильные кристаллические окислители. Окислы металлов образуются в качестве их продуктов сгорания. С другой стороны, ионы аммония в сочетании с нитратными или перхлоратными группами также образуют стабильные кристаллические окислители, такие как NH₄NO₃ и NH₄ClO₄ без включения атомов металла. Когда эти окислители разлагаются, то твердых частиц не образуется. Как обсуждалось в разделе 10.1.1, для окислителей, используемых для РДТТ, таких как в составах твердых топлив для ракет и орудий, молекулярная масса продуктов сгорания должна быть низкой, насколько это возможно.

Хотя металлические окислители, такие как нитрат и перхлорат калия, являются эффективными для получения тепла и высокотемпературных продуктов сгорания, однако молекулярная масса продуктов сгорания является высокой, что уменьшает удельный импульс, когда эти окислители используются в составах твердых топлив. В общем, генерация высокой температуры является важным требованием для пиролантов, используемых в воспламенителях и генераторах дыма. Поэтому металлические окислители широко используются для создания различных типов пиролантов.

Хотя химические потенциалы перхлората аммония и перхлората калия являются высокими по сравнению с другими окислителями, однако при их горении образуется хлористый водород. Хлористый водород, как известно, образует соляную кислоту при соединении с парами воды в атмосфере. Химические потенциалы кристаллических окислителей зависят от компонентов горючего, которые входят в состав пиролантов. Поэтому физико-химические свойства окислителей должны быть рассмотрены при разработке пиролантов, чтобы отвечать требованиям при конкретном применении.

	ξ(O)	$\Delta H_{ m f}$, кДж/моль	ρ, кг/м ³	T _{mp} , K	T _d , K
Неметаллические окислители					
NH ₄ ClO ₄	0,545	-296,0	1950	_	543
NH ₄ NO ₃	0,5996	-366,5	1725	343	480
$N_2H_5C(NO_2)_3$	0,525	-53,8	1860	_	_
$NH_4N(NO_2)_2$	0,516	-151,0	1720	_	_
Металлические окислители					
KNO ₃	0,4747	-494,6	2109	606	673
KClO ₄	0,461	-431,8	2530	798	803
KClO ₃	0,462	_	2340	640	_
LiClO ₄	0,601	-382,2	2420	520	755
NaClO ₄	0,522	-384,2	2530	750	_
$Mg(ClO_4)_2$	0,754	-590,5	2210	520	520
$Ca(ClO_4)_2$	0,535	-747,8	2650	540	540
$Ba(NO_3)_2$	0,3673	-995,6	3240	869	_
$Ba(ClO_3)_2$	0,3156	_	3180	687	_
$Ba(ClO_4)_2$	0,380	-809,8	3200	557	700
$Sr(NO_3)_2$	0,4536	-233,25	2986	918	_
$Sr(ClO_4)_2$	0,446	-772,8	_	_	_

Таблица 10.7. Физико-химические свойства кристаллических окислителей

10.5.1 Металлические кристаллические окислители

10.5.1.1 Нитрат калия

Нитрат калия KNO₃ является хорошо известным окислителем в составе дымного пороха. Массовая доля кислорода составляет 0,4747. Нитрат калия является негигроскопичным и относительно безопасным при механическом ударе и трении. Экспериментальные результаты дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) показывают два эндотермических пика при 403 и 612 К без реакции газификации. Первый эндотермический пик при 403 К соответствует трансформации кристаллической структуры от тригональной к орторомбической. Эндотермический пик при 612 К соответствует точке плавления KNO₃. Теплота плавления составляет 11,8 кДж/моль. Газификация начинается при температуре около 720 К и заканчивается при 970 К, причем эндотермическая реакция может быть представлена в следующем виде:

 $2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$

 $2KNO_2 \rightarrow K_2O + 2NO + O_2$

При температуре выше 970 К твердого остатка не остается.

10.5.1.2 Перхлорат калия

Перхлорат калия КСЮ₄ является белым кристаллическим веществом, используемым в качестве окислителя. Так как перхлорат калия негигроскопичен и массовая доля кислорода в нем составляет 0,46, то он легко смешивается с различными типами горючих, образуя энергетические пироланты. Его температура плавления составляет 798 К и является относительно высокой по сравнению с температурами плавления других кристаллических окислителей. Перхлорат калия разлагается термически и производит кислород при 803 К в соответствии с реакцией:

 $KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$

Таким образом, перхлорат калия действует, как сильный окислитель и горит с горючими компонентами, сопровождая горение белым дымом частиц KCl.

10.5.1.3 Хлорат калия

Хлорат калия КСЮ₃ является бесцветным кристаллическим веществом с температурой плавления 640 К. Он разлагается несколько выше температуры плавления, образуя молекулы кислорода по реакции:

 $KClO_3 \rightarrow KCl + 3/2O_2$

Хлорат калия используется в качестве окислителя в хлоратных взрывчатых веществах, праймерах и при изготовлении головок спичек. Смеси хлората калия и компонентов горючего детонируют относительно легко.

10.5.1.4 Нитрат бария

Нитрат бария Ba(NO₃)₂ является бесцветным кристаллическим веществом с температурой плавления 865 К. Ba(NO₂)₂ и O₂ образуются в низкотемпературной

области и $Ba(NO_2)_2$ разлагается, образуя BaO, NO и NO₂, в высокотемпературной области, по реакции:

 $Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_2)_2 + O_2$

 $Ba(NO_2)_2 \rightarrow BaO + NO + NO_2$

Газообразные продукты O₂, NO и NO₂ действуют как окисляющие компоненты, когда нитрат бария смешивается с компонентами горючего. Процесс разложения является эндотермическим, следовательно, нитрат бария не может гореть без компонентов горючего.

10.5.1.5 Хлорат бария

Хлорат бария Ba(ClO₃)₂ является бесцветным твердым веществом с моноклинной структурой кристалла. Он разлагается термически выше температуры плавления 687 К в соответствии с уравнением

 $Ba(ClO_3)_2 \rightarrow BaCl_2 + 3O_2$

Если хлорат бария горит с горючим компонентом, то кислород действует как окислитель и горение сопровождается световой эмиссией зеленого цвета.

10.5.1.6 Нитрат стронция

Нитрат стронция $Sr(NO_3)_2$ является веществом с высокой плотностью с температурой плавления 843 К. При начальном термическом разложении в низкотемпературной области образуется $Sr(NO_2)_2$, который затем разлагается в SrO в высокотемпературной области в соответствии с реакцией:

 $Sr(NO_3)_2 \rightarrow Sr(NO_2)_2 + O_2$ $Sr(NO_2)_2 \rightarrow SrO + NO_2 + NO_2$

Газообразные продукты NO₂ и NO также действуют в качестве окислителей в присутствии компонентов горючего. Если нитрат стронция горит с горючими компонентами, то при горении образуется ярко-красное пламя.

10.5.1.7 Нитрат натрия

Нитрат натрия NaNO₃ – бесцветное твердое вещество с тригональной структурой кристалла, имеет температуру плавления 581 К. Начальное термическое разложение начинается при 653 К и при этом получается NaNO₂, который затем разлагается на NaO в высокотемпературной области. Кислород и азот образуются при термическом разложении в соответствии с реакцией:

 $NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + 1/2O_2$

 $NaNO_2 \rightarrow NaO + 1/2O_2 + 1/2N_2$

Если присутствуют компоненты горючего, то образующийся кислород действует в качестве окислителя, производя высокотемпературные продукты сгорания.

10.5.2 Окислы металлов

В качестве окислителей пиролантов используются несколько типов окислов металлов. Окись металла может окислять металл, если химический потенциал получаемой окиси металла ниже, чем потенциал исходной окиси. Газообразных продуктов реакции не образуется, если частицы металлов окисляются окислами металлов в закрытой системе и происходит весьма малое увеличение давления, так как реагирующие вещества и продукты являются твердыми веществами. Типичными окислами металлов являются MnO₂, Fe₂O₃, CaO, CuO, ZnO и Pb₃O₄.

Если воспламеняется смесь порошка Fe₂O₃ и порошка Al, то происходит самоподдерживающаяся экзотермическая реакция в соответствии с реакцией:

 $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$

Эта реакция используется для получения расплавленного железа из окиси железа. Fe₂O₃ выступает в роли окислителя Al. Тепло, получаемое в этой реакции, выделяется в безгазовое пространство и давление остается неизменным.

Если воспламеняется смесь порошка Fe_2O_3 и порошка Zr, то Fe_2O_3 действует в качестве окислителя циркония, подобно окислению алюминия. Эта реакция является экзотермической, без образования газообразных продуктов и выражается как:

 $Fe_2O_3 + 3/2Zr \rightarrow 2Fe + 3/2ZrO_2$

Так как окисление Zr и Al Fe_2O_3 происходит тогда, когда смеси нагреваются до температуры выше 1500 K, то их смеси являются безопасными материалами. Pb₃O₄ используется в качестве окислителя циркония и бора в соответствии с реакциями:

 $Pb_3O_4 + 2Zr \rightarrow 3Pb + 2 ZrO_2$

 $Pb_{3}O_{4} + 8/3B \rightarrow 3Pb + 4/3B_{2}O_{3}$

10.5.3 Сульфиды металлов

Когда воспламеняется смесь порошка FeS₂ и порошка лития, то происходит самоподдерживающаяся экзотермическая реакция согласно уравнению:

 $FeS_2 + 2Li \rightarrow FeS + Li_2S$

Эта реакция подобна реакции между порошком Fe_2O_3 и порошком Li. Так как эта реакция является безгазовой экзотермической реакцией, то значительное количество тепла генерируется в закрытой системе в условиях постоянного давления.

10.5.4 Соединения фтора

Хотя вещества, содержащие атомы фтора, могут действовать как окислители, большинство фторсодержащих соединений являются газами или жидкостями при окружающей температуре и, следовательно, не могут быть использованы в качестве окислителей пиролантов. Однако некоторые твердые соединения фтора используются в качестве окислителей энергетических пиролантов. Гексафторид серы SF_6 является кристаллическим веществом и может действовать как окислитель металлических горючих. Так как атомы серы и фтора являются окисляющими компонентами, окислительный потенциал SF_6 довольно высокий. Смеси SF_6 и Li выделяют значительное количество тепла по реакции:

 $SF_6 + 8 \text{ Li} \rightarrow 6\text{LiF} + \text{Li}_2S$

Политетрафторэтилен (Tf) является полимерным фторсоединением, которое состоит из фрагментов – C_2F_4 – с массовой долей фтора 0,75 [11]. Политетрафторэтилен нерастворим в воде и его удельный вес составляет 3550-4200 кг/м³ в гранулированном виде. Политетрафторэтилен плавится при температуре приблизительно 600 К и разлагается термически при температуре 623 К с получением фтористого водорода (HF). Температура самовоспламенения на воздухе находится в диапазоне 800-940 К. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) действует как окислитель при смешении с металлами и генерирует твердый углерод в качестве продукта реакции. ПТФЭ известен под коммерческим названием "Тефлон" [11].

Подобно ПТФЭ, полимер винилиденфторида с гексафторпропаном (Vt-Вайтон) является полимерным фторсоединением; его молекулярная структура состоит из фрагментов $C_5H_{3,5}F_{6,5}$ [12]. Вайтон действует как окислитель при смешении с металлами. Химический потенциал Вайтона ниже, чем потенциал ПТФЭ, что обусловлено более низкой массовой долей атомов фтора. Название этого сополимера было предложено компанией Дюпонт [12].

Вайтон нерастворим в воде, и его удельный вес колеблется в диапазоне 1770-1860 кг/м³ в гранулированном виде. Его температура вспышки выше 477 К. Если Вайтон нагревается до температуры выше 590 К, при этом образуется фтористый водород и полимер воспламеняется. Если Вайтон воспламеняется на воздухе, то образуется фтористый водород, карбонилфторид, моноокись углерода и низкомолекулярные фторуглероды.

10.6 Компоненты горючего

Выбор компонентов горючего для смешения с компонентами окислителя также является важной проблемой при разработке пиролантов для различных применений. Частицы металлов используются в качестве компонентов горючего для разработки небольших пиротехнических зарядов, применяемых в качестве воспламенителей, трассеров, фейерверков. Частицы металлоидов, таких как бор и углерод, используются для разработки энергетических пиролантов, а полимерные материалы – в качестве горючих компонентов для разработки большеразмерных пиротехнических зарядов, таких как газогенераторы и обогащенные горючим твердые топлива.

10.6.1 Металлические горючие

Металлы используются в качестве энергетических компонентов горючего пиролантов в форме частиц. Большинство частиц металлов смешивается с компонентами окислителя, такими как кристаллические частицы или фторсодержащие полимеры. Некоторые металлы реагируют с газообразными фрагментами окислителя, хотя другие реагируют с расплавленными фрагментами окислителя. Как показано в таблице 10.5, Li, Be, Na, Mg, Al, Ti, Fe, Cu и Zr являются типичными металлами, которые генерируют большое количество тепла при окислении. Так как окисление происходит на поверхности каждой частицы металла, то общая площадь поверхности частиц является преобладающим фактором относительно скоростей горения.

Литий (Li), серебристо-белого цвета мягкий металл, является самым легким из всех металлов, окисляется атмосферным азотом, образуя Li₃N. Хотя литий плавится при 453,7 К, однако его температура кипения намного выше и составляет 1620 К. Образуется сильно фиолетовое пламя, если Li горит в воздухе. Его стандартный потенциал составляет около 3,5 вольт, и относительно сильный электрический ток образуется при использовании лития в батареях.

Бериллий (Ве) является хрупким веществом серого цвета. Бериллий горит на воздухе, образуя ВеО и Be_3N_2 и выделяя большое количество тепла при горении. Однако бериллий и его соединения, как известно, являются высокотоксичными.

Натрий (Na) – мягкий металл серебристого цвета, самый легкий после лития и калия. Натрий реагирует весьма интенсивно и экзотермически с водой по реакции:

 $Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2H_2$

Натрий горит на воздухе при нагреве его выше температуры плавления 371 К в соответствии с уравнением реакции:

 $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$

Если натрий реагирует с кислородом при высоких давлении и температуре, то Na_2O_2 разлагается, образуя Na_2O . Светящееся желтое пламя образуется при нагреве натрия в пламени в результате эмиссии характеристической D-линии при 588,997 и 589,593 нм.

Магний (Mg) – серебристый мягкий металл, основной компонент магниевых сплавов, которые используются для строительства самолетов и других носителей. Магний горит на воздухе, создавая яркий белый свет, и поэтому частицы магния используются в качестве ингредиентов пиролантов. Магний реагирует с азотом, образуя Mg₃N₂ в соответствии с реакцией:

 $3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$

Он также реагирует с F₂, Cl₂, Br₂, образуя MgF₂, MgCl₂ и MgBr₂, соответственно. Эти реакции являются экзотермическими. Магний также экзотермически окисляется CO₂, образуя MgO и углерод в соответствии с реакцией:

 $2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$

Алюминий (Al) является легким и мягким металлом серебристого цвета, используемым в качестве основного компонента алюминиевых сплавов, которые находят применение в конструкциях самолетов и носителей, подобно сплавам магния. Однако алюминий известен как легко горючий материал. Поэтому частицы алюминия используются в качестве основных компонентов горючего для пиролантов. Частицы алюминия смешиваются с частицами перхлората аммония и полимерными материалами, образуя твердые ракетные топлива и ВВ подводного применения. Реакция между алюминиевым порошком и окисью железа известна как высокотемпературная безгазовая реакция и описывается уравнением реакции:

 $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$

Окись железа действует как окислитель, а алюминий выполняет функции горючего. Эта реакция является сильно экзотермической и используется при сварке конструкций в гражданском строительстве.

Титан (Ti) – основной компонент титановых сплавов, которые используются в качестве теплостойких легких материалов при строительстве самолетов и ракет. Хотя титан является также кислостойким металлом, однако он горит на воздухе при нагреве выше 1500 К. TiCl₄ является жидкостью, используемой для получения окрашенного дыма в воздухе.

Железо (Fe) является наиболее широко используемым металлом для различных целей. Хотя железо окисляется очень медленно на воздухе с образованием окислов железа, однако реакция резко ускоряется с увеличением температуры. Порошок железа используется для получения тепла в различных применениях, включая фейерверки.

Медь (Cu) – ярко коричневатый металл. Если порошок меди или проволоки нагревается в высокотемпературном пламени, то наблюдается её голубоватая эмиссия. Поэтому частицы меди широко используются в качестве компонента воздушных оболочек фейерверков.

Цирконий (Zr) является металлом серебристого цвета с высокой плотностью (6505 кг/м³). Аморфный порошок циркония, получаемый восстановлением окиси циркония, черный по цвету. Частицы циркония по сравнению с другими порошками металлов легко воспламеняются за счет статического электричества. Порошок циркония горит очень быстро на воздухе и генерирует значительное тепло и эмиссию яркого света, если температура повышается выше 1500 К. Воспламенители, используемые для ракетных твердых топлив, изготавливаются из смесей порошка циркония и кристаллических окислителей. Высокотемпературные частицы ZrO₂ диспергируются на поверхности твердого топлива для обеспечения воспламения по способу горячих точек.

10.6.2 Неметаллические твердые горючие

Как показано в таблице 10.5, неметаллические горючие, используемые в качестве ингредиентов пиролантов, представляют собой бор, углерод, кремний, фосфор и серу. Подобно частицам металла, неметаллические частицы окисляются на их поверхности, и удаление окисленных фрагментов является стадией, контролирующей скорость горения.

10.6.2.1 Бор

Бор (В) является темно-серым неметаллом, который имеет самую твердую структуру после алмаза. Бор химически стабилен и с трудом окисляется. Бор существует в двух структурных состояниях: кристаллическом и аморфном, физико-
химические свойства этих форм различны. Кристаллический бор имеет плотность 2340 кг/м³, температуру плавления 2573 К, температуру кипения 3931 К. Частицы бора горят в кислороде при нагреве выше 1500 К, образуя B_2O_3 , а также в азоте при температуре выше 2000 К, образуя ВN. Теплота сгорания бора при образовании B_2O_3 составляет 18,27 кДж/кг, объемная теплота реакции 42,7 МДж/м³, которая является самой высокой из всех элементов. Поэтому частицы бора используются в качестве ценного горючего компонента для твердотопливных прямоточных двигателей. Тем не менее, горение частиц бора затруднено, потому что слой окиси, образующейся на поверхности горения, препятствует самоподдерживающемуся окислению вовнутрь частиц. Температура кипения окиси бора составляет 2133 К.

Бор является важным ингредиентом пиролантов. Смесь частиц бора и нитрата калия образует пиролант, который используется в качестве воспламенителя для ракетных двигателей. Стехиометрическая смесь В и KNO₃ реагирует следующим образом:

 $10B + 6KNO_3 \rightarrow 5B_2O_3 + 3K_2O + 3N_2$

Однако в отличие от газофазных реакций частицы бора окисляются на их поверхности, так что некоторое количество непрореагировавшего бора остается после горения. Значительное различие между бором и алюминием заключается в том, что количество кислорода (O_2), необходимого для получения окиси бора, составляет 2,22 кг [O_2]/кг [B], в то время как количество кислорода, требуемого для получения окиси алюминия, составляет только 0,89 кг [O_2]/кг [Al]. Так как количество кислорода, необходимого для горения частиц бора, приблизительно в 2,5 раза больше, чем нужно для горения частиц алюминия, частицы бора более благоприятно используются в качестве компонентов горючего в прямоточном воздушно-реактивном двигателе, который забирает воздух из атмосферы, а не из компонентов ракетных топлив.

10.6.2.2 Углерод

Углерод (С) является уникальным материалом, используемым для различных целей в пиролантах. Имеется несколько структурных форм углерода, а именно, алмаз, графит, фуллерен (С₆₀) и аморфный углерод. Отдельная ячейка структуры алмаза содержит трехмерную четырехгранную группировку ковалентных связей, включающую четыре внешних орбиты электронов. Поэтому алмаз является монокристаллическим материалом, плотность которого 3513 кг/м³ является самой высокой среди аллотропных модификаций углерода, температура его плавления составляет 3820 К. Твердость алмаза – самая высокая среди всех других материалов. Единичная ячейка структуры графита содержит двухмерную гексагональную структуру, состоящую из ковалентных связей трех внешних орбит электронов. Температура газификации графита составляет 5100 К, а его плотность равна 2260 кг/м³. Так как плотность алмаза выше, чем плотность аморфного углерода или графита, то очень мелкие частицы алмаза, изготовленные в промышленных целях, также используются в качестве горючих компонентов пиролантов. Фуллерен состоит из сферических структурных элементов C_{60} с пентагональным и гексагональным расположением атомов углерода на поверхности сферы. Плотность C_{60} выше, чем плотность графита. Частицы углерода молекулярного размера, такие как нанотрубки и nanohorn углерода изготавливаются искусственно для различных целей.

Аморфный углерод включает различные комбинации атомов углерода. Древесный уголь содержит большое число мелких пор и общая площадь поверхности в пределах структуры составляет приблизительно 1-3 м²/мг. Эта площадь поверхности играет значительную роль в качестве каталитической поверхности в различных химических реакциях. Хорошо известно, что скорость горения черного пороха довольно велика из-за большой площади поверхности углеродной структуры.

10.6.2.3 Кремний

Кремний (Si) образует кремнийорганические полимеры, подобные углеводородным полимерам. Хотя теплота реакции и плотность кремния выше, чем у углерода, однако температура воспламенения кремния намного выше, чем у углерода.

10.6.2.4 Cepa

Имеются несколько типов кристаллической серы. Сера является важным окисляющим компонентом черного (дымного) пороха. Металлы реагируют с серой, образуя различные типы сульфидов, таких как FeS, FeS₂, ZnS, CdS, Li₂S.

10.6.3 Полимерные горючие

Полимерные материалы, используемые в качестве компонентов горючего пиролантов, классифицируются на два типа: активные и инертные полимеры. Типичными активными полимерами являются нитрополимеры, состоящие из нитроэфиров, содержащих углеводородные и окисляющие структуры, и азидные полимеры, содержащие азидные химические связи. Углеводородные полимеры, такие как полибутадиен и полиуретан, являются инертными полимерами. Когда активные и инертные полимеры смешиваются с кристаллическими окислителями, то образуются полимерные пироланты.

10.6.3.1 Нитрополимеры

Нитроцеллюлоза (НЦ) является нитрополимером, состоящим из углеводородной структуры со связями –O–NO₂. Углеводородная структура действует в качестве горючего компонента, а –O–NO₂ связи – в качестве окислителя. Так как физическая структура НЦ имеет мелкую волокнообразную природу, то она адсорбирует жидкий нитроглицерин, образуя желатинизированный энергетический материал. Хотя НЦ является обогащенным горючим материалом, однако включение нитроглицерина, который содержит высокую мольную долю групп –O–NO₂, позволяет получить стехиометрически сбалансированный энергетический материал. Полученная желатинизированная смесь НЦ-НГл хорошо известна как двухосновное твердое топливо, используемое в ракетах и в артиллерии. Физико-химические

свойства, такие как температура горения, скорость горения, чувствительность к давлению и температурная чувствительность, а также механические свойства этих материалов могут варьироваться изменением соотношения НЦ-НГл в смеси, добавлением химических стабилизаторов или катализаторов скорости горения, чтобы сформировать пироланты, используемые в газогенераторах или бездымных воспламенителях. Триметилолэтантринитрат (TMETN) и триэтиленгликольдинитрат являются жидкими нитроэфирами, содержащими –O–NO₂ группы, подобно нитроглицерину. Смесь НЦ-ТМЭТН и НЦ-ТЭГДН образуют полимерные пироланты.

10.6.3.2 Полимерные азиды

Азидные полимеры содержат группы $-N_3$ в их молекулярной структуре и горят сами, производя тепло и азот. Энергетические азидные полимеры горят очень быстро без какой-либо реакции окисления с помощью атомов кислорода. ГАП, БАМО, АММО являются типичными энергетическими азидополимерами. Соответствующие мономеры поперечно сшиваются и сополимеризуются с другими полимерными материалами, чтобы получить оптимальные свойства, такие как вязкость, механические прочность и деформация, температурные чувствительности. Физико-химические свойства ГАП и сополимеров ГАП описаны в разделе 4.2.4.

10.6.3.3 Углеводородные полимеры

Углеводородные полимеры используются не только как компоненты горючего, но также в качестве связующих кристаллических окислителей и металлических порошков в составах пиролантов, подобных смесевым твердым топливам и пластичным BB (PBX). Имеется много типов углеводородных полимеров, физикохимические свойства которых зависят от их молекулярных структур. Вязкость, молекулярная масса и функциональность полимеров используются в качестве основных параметров, которые определяют механические свойства пиролантов. В общем, высокая механическая прочность при высоких температурах и высокие деформации при низких температурах необходимы при проектировании пиролантов. Химические свойства углеводородных полимеров определяют механические характеристики пиролантов.

Типичными примерами углеводородных полимеров являются гидроксилсодержащий полибутадиен (HTPB), карбоксилсодержащий полибутадиен (СТРВ), гидроксилсодержащий простой полиэфир (HTPE), гидроксилсодержащий сложный полиэфир (HTPS), гидроксилсодержащий полиацетилен (HTPA). Физикохимические свойства различных типов углеводородных полимеров описаны в разделе 4.2.3.

10.7 Азиды металлов

Азиды, которые характеризуются группой $-N_3$, являются энергетическими материалами, которые производят тепло и газообразный азот при разложении. Типичными азидами металлов являются азид свинца $Pb(N_3)_2$, азид натрия NaN_3 , азид серебра AgN_3 . Азид свинца весьма склонен к детонации при трении, механи-

ческом ударе и при воздействии искр. Он используется, чтобы инициировать воспламенение различных типов пиролантов и также применяется в качестве капсюлей-детонаторов для детонирующих ВВ. Его температура воспламенения составляет 600 К и его скорость детонации составляет приблизительно 500 м/с. Теплота образования азида свинца составляет 1,63 МДж/кг, а плотность 4800 кг/м³. Физико-химические свойства азида серебра подобны свойствам азида свинца. Дополнительно азид серебра является чувствительным к свету. Температура воспламенения нения его составляет около 5400 К, плотность 5100 кг/м³.

Азид натрия не чувствителен так, как азид свинца и азид серебра к трению и механическому удару. Так как азид натрия реагирует с окислами металлов, то образуется газообразный азот, и поэтому смеси азида натрия и окислов металлов используются в качестве пиролантов в газогенераторах. Однако азид натрия реагирует с медью и серебром с образованием соответствующих азидов, оба из которых являются детонирующими пиролантами.

Ссылки

- 1. Mayer, R., Explosives, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- 2. Sarner, S.F., Propellant Chemistry, Reinhold Publishing Co., New York, 1966.
- **3.** Japan Explosives Society, Energetic Materials Handbook, Kyoritsu Shuppan, To-kyo, 1999.
- **4.** Kosanke, K. L., and Kosanke, B. J., Pyrotechnic Ignition and Propagation: A., Review, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO, 2004, Chapter 4.
- 5. Kosanke, K.L., and Kosanke, B. J., Control of Pyrotechnic Burn Rate, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO, 2004, Chapter 5.
- **6.** Urbanski, T., Black Powder Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 3, Pergamon Press, New York, 1967.
- 7. Merzhonov, A.G., and Abramov, V.G., Thermal Explosion of Explosives and Propellants, A., Review, Propellants and Explosives, Vol. 6, 1981, pp.130-148.
- 8. Comkling, J.A., Chemistry of Pyrotechnics, Marcel Dekker, 1985.
- **9.** Kubota, N., Propellant Chemistry, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO, 2004, Chapter 11.
- 10. Propellant Committee, Propellant Handbook, Japan Explosives Society, Tokyo, 2005.
- 11. Algoflon F5, Material Safety Data Sheet, Ausimont USA, Inc.
- 12. Viton Free Flow, Material Safety Data Sheet, VIT027, Du Pont Company.

Глава 11 Распространение горения в пиролантах

11.1 Физико-химические структуры волн горения

11.1.1 Термическое разложение и процесс высвобождения тепла

Многочисленные экспериментальные исследования были выполнены по оценке характеристик скорости горения твердых ракетных топлив и пиролантов [1-14]. Теплоты реакций энергетических материалов оцениваются путем измерений, получаемых с использованием манометрических бомб (бомб для горения), где измеряемые величины зависят не только от химических компонентов, но также от способа горения в бомбах. Кроме того, скорость горения зависит от соотношения компонентов окислителя и горючего и размера частиц кристаллического окислителя. В общем, скорость горения энергетического материала увеличивается или уменьшается при добавлении небольшого количества катализатора [1].

Тепло, получаемое при реакции пироланта, зависит от различных физикохимических свойств, таких как химическая природа окислителя и горючего, соотношений, в которых они смешаны, их физических форм и размеров. Металлические частицы широко используются в качестве компонентов горючего в пиролантах. Если металлическая частица окисляется газообразными фрагментами окислителя, то образуется окисный слой, который покрывает частицу. Если температура плавления окисного слоя выше, чем температура плавления металлической частицы, то слой окиси металла препятствует дальнейшему поступлению фрагментов окислителя к металлу и поэтому окисление остается незавершенным. Если, однако, температура плавления окисленного слоя ниже, чем температура плавления металла, то слой окиси легко удаляется, и реакция окисления может продолжаться.

Пироланты, состоящие из полимерных материалов и кристаллических окислителей, генерируют газообразные продукты относительно низкой молекулярной массы, как и в случае твердых топлив. Полимерные материалы разлагаются, чтобы генерировать газообразные фрагменты горючего, которое реагирует с газообразными фрагментами окислителя, образующимися при разложении частиц кристаллического окислителя. Диффузионные пламенные оболочки появляются вокруг каждой частицы окислителя, и конечные продукты сгорания образуются на значительном расстоянии от поверхности пироланта.

Если частицы окислов металлов используются в качестве окислителей, то в этом случае частицы металлов используются как компоненты горючего. Так как

температура плавления и температура газификации частиц окислов металлов очень высокие, то реакция окисления происходит только тогда, когда частицы металла плавятся и имеется достаточная контактная поверхность, окружающая каждую частицу окисла металла. Так как реакция между металлом и окислом металла является безгазовой, то не происходит связанного с горением повышения давления в закрытой камере.

Чтобы воспламенить пироланты, используются различные типы системы воспламенения: электронагрев, лазерный нагрев, конвективный нагрев с использованием потока горячего газа и кондуктивный нагрев от горячего материала. Сразу после воспламенения тепло, выделяющееся на поверхности воспламенения пироланта, передается в его объем. Это тепло служит для увеличения температуры внутренней части пироланта. Зона нагреваемой поверхности плавится и/или газифицируется и происходит реакция с образованием конечных продуктов сгорания. Этот последовательный физико-химический процесс продолжается до тех пор, пока пиролант полностью не израсходуется.

11.1.2 Гомогенные пироланты

Гомогенные пироланты состоят из гомогенных материалов, которые содержат окислитель и фрагменты горючего в их молекулярных структурах. Если гомогенный пиролант нагревается выше его температуры разложения, то образуются реакционноспособный окислитель и фрагменты горючего, которые реагируют друг с другом, производя высокотемпературные продукты сгорания. Нитроцеллюлоза (НЦ) является гомогенным пиролантом, состоящим из углеводородных фрагментов и фрагментов окислителя в виде групп $-O-NO_2$. Нитроцеллюлоза производит NO_2 как компонент окислителя и альдегиды в качестве горючего компонента путем разрыва связей в группе $-O-NO_2$ в молекулярной структуре. Нитроцеллюлоза смешивается с жидкими нитроэфирами, такими как нитроглицерин и ТМЭТН, с образованием желатинизированных гомогенных пиролантов, подобных двухосновным топливам. Молекулы NO_2 реагируют с углеводородными фрагментами с выделением тепла и продуктов сгорания. Характеристики скорости горения и структура волны горения этого класса пиролантов описаны в главе 6.

Азидные полимеры, такие как ГАП и БАМО, также являются гомогенными пиролантами, состоящими из углеводородных фрагментов и азидных групп –N₃. Когда азидные полимеры нагреваются, тепло высвобождается при разрыве связи –N₃ без окисления [15, 16]. Оставшиеся углеводородные фрагменты разлагаются за счет нагрева и производят газообразные продукты. Характеристики скорости горения и структура волны горения азидополимеров описаны в главе 5.

11.1.3 Гетерогенные пироланты

Энергетические кристаллы, такие как перхлорат аммония (ПХА), перхлорат калия (ПХК), нитрат калия (КNO₃), нитрат аммония (НА), являются типичными окислителями, используемыми для получения гетерогенных пиролантов. Если эти кристаллические окислители смешиваются с углеводородными полимерами, такими как HTPB, HTPU, то образуются гетерогенные пироланты. Если эти пиро-

ланты нагреваются, то термохимические изменения происходят в кристаллических окислителях и полимерах, приводя к выделению фрагментов окислителя и горючего в пространстве на нагретой поверхности пироланта. Эти фрагменты производятся за счет физических и химических изменений, таких как плавление, сублимация, разложение или газификация, и диффундируют друг в друга, чтобы генерировать высокотемпературные продукты сгорания.

Гетерогенные пироланты, состоящие из частиц ПХА и каучука НТРВ, эквивалентны смесевым твердым топливам на основе ПХА, используемым для ракетных двигателей, как описано в главе 7. Физико-химические свойства смесевых пиролантов на основе ПХА, такие как температура горения, скорость горения, чувствительность к давлению и температуре, включая и механические свойства, варьируются за счет изменения размера частиц ПХА и соотношения в смеси ПХА и каучука НТРВ. Алюминизированные смесевые пироланты на основе ПХА широко используются в качестве воспламенителей смесевых твердых топлив на основе ПХА. Температура горения увеличивается приблизительно на 15% за счет добавления 10% алюминия. Однако, если время пребывания в камере сгорания очень короткое, менее 50 миллисекунд, то имеет место неполное сгорание частиц алюминия, особенно когда они больше 10 микрон диаметром. Агломерация расплавленных частиц происходит на поверхности и над поверхностью горения алюминизированных пиролантов на основе ПХА.

Смеси кристаллических и других твердых частиц, включая частицы металла, широко используются в качестве энергетических ингредиентов воспламенителей. Когда частицы бора окисляются с частицами KNO₃, то образуются высокотемпературные твердые частицы в качестве продуктов сгорания. Физическая структура пироланта является гетерогенной, и структура волны горения также является гетерогенной, что обусловлено образованием окисленного твердого вещества и/или жидких частиц с газообразными продуктами и без них.

11.1.4 Пироланты в качестве воспламенителей

Воспламенители используются для подачи достаточной тепловой энергии с целью воспламенения горючих энергетических материалов. Когда тепло подается к поверхности материала, ее температура увеличивается от начальной до температуры воспламенения. Воспламенители, используемые для воспламенения пиролантов, обычно инициируются посредством нагреваемой электричеством платиновой проволоки. Когда небольшой участок энергетического материала нагревается проволокой, то он воспламеняется и производит тепло и/или ударную волну. Это тепло и/или ударная волна распространяется в основной заряд воспламенителя. Для детонации воспламенитель, как требуется, подает не только тепло, но сообщает и механический удар, который служит для инициирования распространения удара в детонирующий материал. Энергия ударной волны превращается в тепловую энергию для инициирования газификации и химической реакции детонирующего материала. Этот последовательный процесс включает воспламенение для детонации. Если тепла и/или механического удара недостаточно, то детонационноспособный материал горит без детонации и воспламенения для обеспечения детонации не происходит. Горение распространяется в детонационноспособный материал в виде волны дефлаграции. В некоторых случаях дефлаграционная волна имеет тенденцию переходить в детонационную волну, реализуется так называемый переход горения в детонацию (DDT). В других случаях, после того как детонационная волна начала распространяться в детонационноспособном материале, она может иметь тенденцию превращаться в дефлаграционную волну, то есть реализуется так называемый переход детонации в дефлаграцию (DTD).

Для воспламенения РДТТ используется два типа воспламенителей, которые дают продукты сгорания: 1) большого объема и 2) высокой температуры. Горение нитрополимерных твердых топлив, состоящих из нитроэфиров, таких как нитроцеллюлоза и нитроглицерин, становится нестабильным, если давление ниже 5 МПа. Чтобы поддержать стабильное горение в камере сгорания ракетного двигателя, давление, создаваемое воспламенителем, должно быть выше 5 МПа. Воспламенители, используемые для горения этого класса топлив, должны содержать дымный порох, который при горении производит продукты сгорания большого объема. С другой стороны, смесевые твердые топлива, состоящие из нитрата или перхлората аммония с полимерными материалами, воспламеняются с использованием металлизированных энергетических материалов, применяемых в качестве воспламенительных пиролантов. Окислы металлов, производимые при горении металлизированных энергетических материалов, воздействуют на поверхность твердого топлива в виде диспергированных горячих частиц для воспламенения.

Если металлизированный энергетический материал сгорает в качестве воспламенителя твердого топлива в ракетном двигателе, то горячие конденсированные частицы окислов металлов создают очень небольшое давление в камере сгорания. Однако при этом поверхность твердотопливного заряда в камере сгорания воспламеняется горячими частицами и устанавливается стабильное давление при горении. Типичные металлизированные пироланты, используемые в качестве воспламенителя, приведены в таблице 11.1.

Состав	Соотношение компонентов в смеси (по массе)	Окислы металлов Т _g , к	
B-KNO ₃	40:60	B_2O_3	3000
Mg-тефлон (Tf)	30:70	MgF_2	3700
Al-ПХА-полибутадиен (Al-AP-PB)	15:70:15	Al_2O_3	3100
В-ПХА-полибутадиен	10:75:15	B_2O_3	2200

Таблица 11.1. Химический состав металлизированных пиролантов, используемых в качестве воспламенителей

Tf-политетрафторэтилен, PB – гидроксилсодержащий полибутадиен;

T_g – температура горения.

11.2 Горение металлических частиц

Металлические частицы являются основными горючими ингредиентами пиролантов. Процессы их окисления и горения, в основном, зависят от их физикохимических свойств, таких как тип металла, размер частиц, структуры поверхности и т.д. Помимо этого другим важным параметром является тип окислителя, используемого для окисления частиц металла. Процесс реакции частицы металла с газообразным окислителем может быть описан следующим образом: молекулы газообразного окислителя, нагретые энергией воспламенения, воздействуют на поверхности частицы. Температура поверхности частицы увеличивается, и тепло передается в частицу. Если температура достаточно высока, чтобы вначале расплавить, а затем газифицировать поверхность, то молекулы кислорода реагируют с атомом металла на расплавленной поверхности и выше ее. Эта реакция является экзотермической, и высвобождаемое тепло также передается частице. Продукты сгорания, например окислы металлов, диффундируют из частицы. Молекулы свежего окислителя непрерывно поступают из окружающей среды.

Наиболее важным процессом в отношении окисления металла и его горения является образование окислов металлов на поверхности частиц металла. Некоторые частицы металла покрываются слоем окисла, который окружает непрореагировавший металл, в то время как в других случаях образуются высокодисперсные окислы металлов, которые выбрасываются с поверхности частицы металла. Если образуются твердые оболочки окислов металлов, то никакой дополнительной подачи фрагментов окислителя (или молекул) к частицам металла не происходит. Поэтому процесс окисления прерывается и процесс горения остается незавершенным. С другой стороны, если окисел металла отбрасывается с поверхности, то фрагменты окислителя продолжают поступать к непрореагировавшей поверхности металла.

11.2.1 Процессы окисления и горения

11.2.1.1 Частицы алюминия

Если частица алюминия окисляется газообразным окислителем, то она покрывается слоем твердой окиси алюминия Al_2O_3 . Так как этот окисный слой покрывает всю поверхность частицы, то молекулы окислителя не подаются к лежащей под слоем окисла поверхности непрореагировавшего алюминия. Никаких последовательных реакций окисления и горения не может происходить и, следовательно, имеет место неполное сгорание частиц алюминия. Однако, если непрореагировавший алюминий под слоем Al_2O_3 расплавляется и испаряется за счет тепла, подаваемого через слой Al_2O_3 , то слой окиси алюминия разрушается из-за давления пара расплавленного алюминия. Расплавленный и/или парообразный алюминий затем проталкивается через разрушенный слой окиси алюминия. После такого выгорания частиц алюминия остается много пустых оболочек Al_2O_3 .

11.2.1.2 Частицы магния

Магний легко испаряется и воспламеняется даже ниже его температуры плавления, создавая в воздухе сверкающее пламя. Магний реагирует экзотерми-

чески с горячей водой, образуя $Mg(OH)_2$ и газообразный водород. Магний горит хорошо в широком диапазоне концентраций окислителя, то есть в условиях от предельно ограниченной до обогащенной окислителем смеси. Если частицы магния смешиваются с частицами MnO_2 , то образуются пироланты типа Mg-MnO₂. Эти пироланты реагируют экзотермически при нагреве по следующей реакции:

 $MnO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Mn$

Образуется расплавленный металлический марганец, если реактор термически изолирован.

Включение частиц магния во фторсодержащие полимерные материалы, такие как политетрафторэтилен (Tf) или сополимер винилиденфторида с гексафторпропеном (Vt), позволяет получить энергетические пироланты. Частицы магния окисляются молекулами фтора, выделяющимися из этих полимеров, образуя высокотемпературный фторид магния.

11.2.1.3 Частицы бора

Эффективность горения частиц бора предельно низка, если они горят в воздухе. Слой окиси бора покрывает частицы, прекращая последовательную подачу молекул кислорода к лежащему под окисным слоем неокисленному бору. Поэтому эффективность горения увеличивается с уменьшением размера частиц. Хотя кристаллический бор предельно инертен, однако аморфный бор горит в кислороде и реагирует с серой при 900 К. Окисление бора нитратом калия KNO₃ предельно эффективно, при этом образуется высокотемпературная окись бора. Смесь частиц аморфного бора и частиц KNO₃ в соотношении 75:25 быстро сгорает сверкающим зеленым пламенем, образуя в качестве продукта реакции высокотемпературную окись бора BO₂. Эта смесь легко воспламеняется пламенем черного (дымного) пороха.

11.2.1.4 Частицы циркония

Частицы циркония в воздухе чувствительны к воспламенению за счет статического электричества. Эта чувствительность увеличивается с уменьшением размера частиц. Если частицы циркония нагреваются в воздухе, то реакция с кислородом происходит на их поверхности, протекает очень бурно, образуя высокотемпературную окись циркония. Создается большое число ярких световых струек выбрасывающимися частицами, когда они разлетаются отдельно друг от друга. Реакция может быть записана следующим образом:

 $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$

Температура воспламенения циркония на воздухе достаточно низкая и составляет от 450 до 470 К.

11.3 Черный порох

11.3.1 Физико-химические свойства

Черный порох является самым старым взрывчатым веществом, его появление датируется восьмым столетием. Его химический состав хорошо известен и является смесью нитрата калия, серы, древесного угля. Соотношение компонентов в смеси варьируется в зависимости от назначения и применения $\xi_{KNO_3}(0,58-0,79), \xi_S(0,08-0,20) u \xi_C(0,10-0,20)$. Черный порох с размерами частиц диаметром менее 0,1 мм используется в качестве разрывных зарядов оболочек фейерверков и запалов. Фракция частиц с диаметром 0,4-1,2 мм используется для запуска сферических оболочек фейерверков, в то время как фракция с размером частиц 3-7 мм применяется для добычи камня в каменоломнях. Так как черный порох чувствителен к искрам, образующимся при механическом ударе, трении и воздействии статического электричества, то контейнеры для черного пороха должны быть сделаны из латуни или алюминиевых сплавов, а не из железа или стали. Если Cl и Ca или Mg присутствуют в качестве примесей, то образуется CaCl₂ или MgCl₂ и при этом термическая стойкость нитрата калия уменьшается. По той же самой причине необходимо избегать загрязнение черного пороха NaCl.

11.3.2 Процесс протекания реакции и скорость горения

Черный порох горит очень быстро с образованием волны дефлаграции, а не детонационной волны, так как этот порох имеет большую поверхность горения, обусловленную его пористостью. Дефлаграционная волна проникает в поры и воспламеняет внутреннюю поверхность пор. Поэтому массовая скорость горения черного пороха сильно зависит от типа древесного угля, который используется в составе. Древесный уголь изготавливается из дерева, причем пористость его зависит от вида дерева, из которого он получается.

Линейная скорость горения черного пороха недостаточно хорошо охарактеризована, потому что ее измерение весьма трудно и также зависит от используемого метода воспламенения. В противоположность твердым топливам, пористый черный порох укладывается в слой, поверхность горения которого не является гладкой и таким образом горящее пламя распространяется трехмерно. Кроме того, массовая скорость горения зависит от пористости и размера частиц KNO₃, серы и древесного угля. Однако пары воды, содержащейся в черном порохе в виде примесей, значительно влияют на скорость горения.

11.4 Пироланты типа Li-SF₆

11.4.1 Реакционная способность лития

Литий является известным легким металлом для генерации тепла при окислении с использованием кислорода, фтора, хлора и серы. Это очевидно из Периодической таблицы элементов, причем этот металл похож на натрий, магний и алюминий, в том числе по теплотам сгорания, показанным на рис. 10.2 и 10.3. Если литий окисляется фтором, то выделяющееся тепло является самым высоким из всех металлов. Схема реакции может быть представлена следующим образом:

 $2Li + F_2 \rightarrow 2LiF$

Получающийся вначале жидкий реакционный продукт LiF агломерируется в твердое вещество при температуре ниже 500 К.

Если литий окисляется серой, то экзотермическая реакция характеризуется следующим образом:

 $2Li + S \rightarrow Li_2S$

Как и в случае LiF, первоначально жидкий Li₂S агломерируется в твердое вещество при температуре ниже 500 К.

11.4.2 Химические характеристики SF₆

Так как фтор при комнатной температуре является газом, он не может быть практичным окислителем пиролантов, в том числе и с точки зрения воздействия на окружающую среду. С другой стороны, SF_6 является твердым окислителем, содержащим фтор и серу. Смешение SF_6 с литием вызывает экзотермическое окисление в соответствии с реакцией:

 $8Li + SF_6 \rightarrow 6LiF + Li_2S$

Так как Li и SF₆ при комнатной температуре являются твердыми веществами, то требуется внешний источник тепла, чтобы расплавить эти реагирующие вещества и инициировать их экзотермическую реакцию. Если реакция между Li и SF₆ происходит в закрытой камере, то продукты реакции LiF и Li₂S получаются в жидком виде, что связано с большим выделением тепла.

Пиролант Li- SF₆ получается путем смешения частиц Li и частиц SF₆ и прессуется в виде пруткообразных зарядов. Если воспламеняется один конец заряда в закрытой камере, то реакционная волна распространяется одномерно вдоль прутка. Продукты реакции LiF и Li₂S в камере остаются в том же состоянии – в виде жидкофазного агломерата, сохраняющего форму прутка. Скорость распространения составляет порядка нескольких мм/с. Горение представляет собой безгазовую реакцию и поэтому давление в закрытой камере остается неизменным и реактор используется в качестве источника тепла.

11.5 Циркониевые пироланты

Цирконий используется в качестве энергетического горючего компонента пиролантов, потому что его теплота сгорания является высокой, плотность также высока по сравнению с другими металлическими горючими, такими как магний, алюминий и титан [3-5]. Цирконий реагирует не только с газообразными окислителями, но также и окислами металлов, такими как $BaCrO_4$ и Fe_2O_3 . Реакции между цирконием и окислами металлов генерируют тепло без получения газообразных продуктов, и поэтому не наблюдается повышения давления в закрытой камере. Пироланты, изготовленные из частиц циркония и окислов металлов, использовались в качестве тепловых источников термальных батарей.

Хотя частицы циркония легко воспламеняются газообразными и кристаллическими окислителями, такими как KNO₃ и KClO₄, однако воспламенение смесей цирконий-окисел металла происходит только в высокотемпературной области выше 2000 К. Поэтому требуется двухстадийная система воспламенения для пиролантов на основе циркония и окисла металла.

11.5.1 Реакционная способность с BaCrO₄

Частицы циркония реагируют бурно с частицами ВаСгО₄, подобно горению частиц циркония в воздухе. Однако смесь частиц циркония и частиц ВаСгО₄ относительно нечувствительна к трению или механическому удару. Данные DTA и термогравиметрии (TG) показывают, что экзотермическая реакция, сопровождаемая небольшими потерями массы, происходит при 542 К. Максимальный экзотермический пик находится при 623 К, и скорость экзотермической реакции постепенно уменьшается по мере дальнейшего увеличения температуры. Наблюдаемые характеристики сильно зависят от размера частиц циркония, так как реакция происходит на поверхности частиц. Экзотермический пик, наблюдаемый при 623 К, становится выше с уменьшением размера частиц циркония. Реакция горения смеси может быть представлена в следующем виде:

 $Zr + BaCrO_4 \rightarrow ZrO_2 + BaO_2 + Cr$

Если реактор термически изолирован, то образуются расплавленный хром и BaO.

11.5.2 Реакционная способность с Fe₂O₃

Порошок циркония реагирует с порошком Fe₂O₃ при высокой температуре (выше 2000 К) в соответствии с реакцией:

 $3Zr + 2Fe_2O_3 \rightarrow 3ZrO_2 + 4Fe$

Эта реакция является сильно экзотермической и производит расплавленное железо, подобно хорошо известной реакции между Al и Fe₂O₃:

 $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$

Подача большого количества тепла необходима для инициирования реакции. Так как частицы циркония реагируют с частицами KClO₄ при относительно низкой температуре (около 650 K), то сразу после плавления KClO₄ небольшие количества частиц KClO₄ внедряются в смесь циркония и частиц Fe₂O₃. Цирконий и KClO₄ реагируют экзотермически согласно реакции:

 $2Zr + KClO_4 \rightarrow 2ZrO_2 + KCl$

Так как продукты реакции ZrO_2 и KCl являются компонентами конденсированной фазы, реакция является безгазовой и давление в реакционном сосуде остается неизменным. Эта экзотермическая реакция увеличивает температуру частиц циркония и Fe₂O₃ и инициирует реакцию между ними. Таким образом, частицы KClO₄ служат инициатором воспламенения для пиролантов, состоящих из циркония и частиц Fe₂O₃. Системы пиролантов, состоящих из Zr + Fe₂O₃ в качестве основных реагирующих веществ и Zr + KClO₄ – в качестве инициатора воспламенения, используются как безгазовые тепловые источники в закрытых камерах.

11.6 Пироланты типа магний-тефлон (Mg-Tf)

11.6.1 Термохимические свойства и энергетика

Тепло, получаемое при окислении магния (Mg) фтором (F₂), составляет 16,8 МДж/кг (Mg) и выше, чем тепло, получаемое при окислении Mg газообразным кислородом (O₂). Горение магния с политетрафторэтиленом (Tf) является типичным примером быстрого окисления магния фтором [6-12]. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) состоит из звеньев молекулярной структуры $-C_2F_4$ –, которая содержит массовую долю фтора $\xi_F = 0,75$. Так как магний и ПТФЭ являются твердыми материалами, процесс течения реакции сложный, сопровождаемый фазовыми изменениями от твердого состояния в жидкое и затем в газ.

На рис. 11.1 и 11.2 показана адиабатическая температура пламени T_f и мольные доли продуктов сгорания, соответственно, как функции массовой доли магния, обозначенной ξ_{Mg} . Максимальная T_f получается при $\xi_{Mg}(0,33)$. Основные продукты сгорания при максимальной температуре $T_f - C_{(TB)}$ и MgF_{2(газ)}. Массовые доли $\xi_{C(m6)}$ и $\xi_{MgF_2(ra3)}$ уменьшаются, в то время как $\xi_{Mg(ra3)}$ и $\xi_{MgF_2(ra3)}$ увеличивается с увеличением ξ_{Mg} . Если ξ_{Mg} увеличивается более $\xi_{Mg}(0,66)$, содержания $\xi_{Mg(ra3)}$ и $\xi_{MgF_2(ra3)}$ начинают уменьшаться.



Рис. 11.1. Адиабатическая температура пламени пиролантов магний-тефлон как функция ξ_{Mg}



Рис. 11.2. Продукты сгорания пиролантов магний-тефлон как функция ξ_{Mg}

11.6.2 Реакционная способность магния и тефлона (ПТФЭ)

Термическое разложение тефлона начинается при температуре около 750 К и завершается при температуре около 900 К, как показано методами термогравиметрии (TG) и DTA на частицах тефлона со скоростью нагрева 0,167 К/с в атмосфере аргона при 0,1 МПа [6, 7]. Неразложившегося остатка не остается при температуре выше 900 К. Если частицы магния смешиваются с частицами тефлона, то газификация, сопровождаемая экзотермической реакцией, происходит в области температур от 750 до 800 К. Эта экзотермическая реакция происходит между частицами магния и газообразными продуктами разложения частиц тефлона. Эндотермический пик, наблюдаемый при 923 К, может быть приписан теплоте плавления частиц магния.

Остаток остается неразложенным до температуры выше 893 К. Массовая доля этого остатка составляет 0,656, в то время как массовая доля магния, содержащегося в пироланте, составляет ξ_{Mg} (0,600). Это указывает на то, что остаток образуется за счет окисления магния фтором, получаемым при термическом разложении тефлона. Анализ с помощью рентгеновских лучей показал, что оставшийся остаток при температуре выше 893 К в термогравиметрических экспериментах состоял из магния и MgF₂. Реакция окисления при разложении тефлона с Mg выглядит следующим образом:

 $Mg + F_2 \rightarrow MgF_2$

Один моль магния (24,31 г) реагирует с одним молем газообразного фтора (38,00), образуя один моль фторида магния (62,31 г). Так как реакция окисления происходит на поверхности каждой частицы магния, то частицы покрываются окисленным поверхностным слоем MgF_2 . Толщина такого поверхностного слоя MgF_2 была рассчитана и составляет 0,19 микрона [6].

11.6.3 Характеристики скорости горения

Скорости горения пиролантов Mg-тефлон с размером частиц магния $d_{Mg} = 22$ микрона и частиц тефлона с размером 25 микрон как функции ξ_{Mg} показаны на рис. 11.3. В таблице 11.2 показаны химические составы, выбранные для проверки влияния отношений $\xi_{Mg}/\xi_{\text{тефлона}}$ и $d_{Mg}/d_{\text{тефлона}}$, где d_{Mg} и $d_{\text{тефлона}}$ – средние диаметры частиц магния и тефлона, соответственно. Скорость горения увеличивается при увеличении ξ_{Mg} (0,3) до ξ_{Mg} (0,7) при постоянном давлении. Показатель в зависимости скорости горения от давления п, определяемый как $n = d \ln r/d \ln p$ при постоянной начальной температуре, относительно постоянен для высоких значений ξ_{Mg} в диапазоне давлений 0,5-5 МПа; n = 0,30 и 0,60 для ξ_{Mg} (0,7) и ξ_{Mg} (0,6), соответственно.

Хотя скорость горения становится относительно независимой от давления, по мере того как ξ_{Mg} уменьшается от ξ_{Mg} (0,4) до ξ_{Mg} (0,3) в диапазоне давлений ниже 1 МПа, однако показатель в законе скорости горения увеличивается быстро, если давление увеличивается выше 1 МПа [6, 7].

Пиролант	<i>ξ</i> Mg/ <i>ξ</i> тефлона	$d_{\rm Mg}/d_{ m te \phi лонa}$	
А	0,30/0,70	22/25	0,03
В	0,40/0,60	22/25	0,03
С	0,60/0,40	22/25	0,03
D	0,70/0,30	22/25	0,03
Е	0,60/0,40	200/25	0,03
F	0,60/0,40	200/450	0,03
G	0.60/0.40	22/450	0.03





Рис. 11.3. Характеристики скорости горения пиролантов Мg-тефлон

На рис. 11.4 представлены скорости горения как функции T_f при различных давлениях. Скорость горения увеличивается с увеличением T_f в диапазоне $\xi_{Mg} > 0,3$ и уменьшается с увеличением плотности энергии, если ξ_{Mg} выше, чем стехиометрическое соотношение. В общем, скорости горения твердых топлив, таких как двухосновные и смесевые твердые топлива, увеличиваются с увеличением плотности энергии. Это является значительным различием между характеристиками пиролантов типа Mg-тефлон и соответствующих твердых топлив.



Рис. 11.4. Характеристики скорости горения пиролантов Mg-тефлон как функции адиабатической температуры пламени

Влияние размеров частиц Mg и тефлона на скорость горения показано на рис. 11.5. Пироланты Mg-тефлон, используемые для получения данных, показанные на рис. 11.5, все имеют соотношение смеси $\xi_{Mg}/\xi_{тефлона} = 0,60/0,40$. Скорость горения увеличивается с уменьшением размера частиц Mg. Кроме того, скорость горения зависит не только от d_{Mg} , но также и от $d_{тефлона}$; скорость горения выше для пироланта, содержащего большие частицы тефлона ($d_{тефлона} = 450$ микрон), чем для пироланта, содержащего частицы тефлона меньшего размера ($d_{тефлона} = 25$ микрон).

Скорости горения пиролантов Mg-тефлон сильно зависят от размеров частиц магния и тефлона. Скорость горения при ξ_{Mg} (0,60) является высокой, когда используются частицы Mg малого размера и частицы тефлона большого размера в диапазоне давлений ниже 2 МПа. На рис. 11.6 показана зависимость между скоростью горения и общей площадью поверхности частиц магния. Скорость горения увеличивается с увеличением площади поверхности. Другими словами, скорость горения увеличивается либо с уменьшением частиц магния при постоянном содержании ξ_{Mg} или увеличением ξ_{Mg} при постоянном размере частиц магния [6, 7].



Рис. 11.5. Характеристики скорости горения пиролантов Mg-тефлон, взятых в соотношении $\xi_{Mg}/\xi_{тефлонa} = 0,60/0,40$



Рис. 11.6. Скорости горения пиролантов Мд-тефлон как функция общей площади поверхности частиц магния

11.6.4 Структура волны горения

Температура пироланта Mg-тефлон, содержание магния в котором 0,3 ($\xi_{Mg}(0,30)$), повышается от начального значения до температуры газовой фазы, по мере того как поверхность горения образца регрессирует. Температура увеличивается экспоненциально от начального значения до температуры горящей поверхности в результате теплопроводности. Температура в газовой фазе несколько выше температуры горящей поверхности и увеличивается быстро. Так как поверхность горения является сильно гетерогенной из-за того, что пиролант состоит из дискретных частиц магния и тефлона, наблюдается разброс данных, связанных с определением температуры поверхности горения. Однако очевидно, что температура поверхности горения пературу разложения тефлона (800-900 К). Поэтому частицы Mg, включенные в пироланты, как полагают, плавятся на поверхности горения и выше. Температура горящей поверхности имеет тенденцию уменьшаться с увеличением ξ_{Mg} при постоянном давлении.

Частицы магния, расплавленные на горящей поверхности, частично окисляются фтором, полученным при разложении частиц тефлона. Между тем частицы тефлона разлагаются полностью, образуя фтор и другие газообразные фрагменты. В процессе разложения частиц тефлона некоторые из частиц магния плавятся и образуют агломераты на горящей поверхности и выше, в то время как другие частицы эжектируют в газовую фазу, где они быстро окисляются фтором. Окисление каждой частицы Mg происходит в расплавленном слое на его поверхности.

Обращаясь к разделу 3.5, способ горения пироланта Мд-тефлон можно понять при использовании уравнений (3.73) – (3.76). Если предположить наличие гомогенной конденсированной фазы, то тепловой баланс на поверхности горения может быть представлен как:

$$r = \alpha_s \phi / \Psi \tag{3.73}$$

Температурный градиент ϕ в газовой фазе на поверхности горения зависит от физико-химических параметров, таких как диффузионное смешение компонентов окислителя и горючего и скорости реакции между этими компонентами. Так как температура в газовой фазе только несколько выше, над горящей поверхностью пиролантов Mg-тефлон увеличивается быстро, определение ϕ невозможно, потому что размер спая термопары является слишком большим, чтобы точно замерить ϕ . Если предположить, что частицы магния плавятся и частицы тефлона разлагаются за счет газификации на поверхности горения пиролантов Mg-тефлон, то теплота реакции на горящей поверхности задается как:

$$Q_{s} = Q_{s,Mg} + (1 - \xi_{Mg})Q_{s,me\phi,noha},$$
(11.1)

где $Q_{s,Mg}$ – теплота плавления Mg и $Q_{s,\text{тефлона}}$ – теплота разложения тефлона. Подставляя $Q_{s,Mg} = -379$ кДж/кг и $Q_{s,\text{тефлона}} = -6578$ кДж/кг в уравнение (11.1), Q_s определяется для пиролантов Mg-тефлон как функция ξ_{Mg} . Данные по температуре горящей поверхности и данные по Q_s [6] подставляются в уравнение (3.73), чтобы определить параметр конденсированной фазы ψ . Обратный тепловой поток из газовой фазы $q_{g,s}$ задается уравнением:

$$q_{g,s} = \lambda_g \phi = \rho_p c_p \psi r , \qquad (11.2)$$

где $\rho_p = 1,80 \times 10^3$ кг/м³ и $c_p = 10,5$ кДж/кг К. Показано, что $q_{g,s}$ увеличивается с увеличением ξ_{Mg} и скорость горения сильно зависит от обратного теплового потока из газовой фазы к горящей поверхности. Другими словами, скорость тепловыделения несколько выше над горящей поверхностью, увеличивается с увеличением общей площади поверхности частиц магния, включенных в единицу массы пироланта [6, 7].

Поэтому скорость выделения тепла на горящей поверхности и выше пиролантов магний-тефлон, как видно, зависит от площади поверхности частиц Mg и ξ_{Mg} . Очевидно, что площадь поверхности частиц магния, доступная для окисления фтором, недостаточна, если размер частиц магния большой, потому что только тонкий поверхностный слой каждой частицы магния участвует в реакции на поверхности горения и выше. Соответственно, скорость теплопередачи из газовой фазы и поверхности горения пироланта магний-тефлон увеличивается с уменьшением размера частиц магния и/или с увеличением ξ_{Mg} и, следовательно, скорость горения пироланта магний-тефлон увеличивается.

11.7 Пироланты В-КNO₃

11.7.1 Термохимические свойства и энергетика

Бор окисляется кристаллическими окислителями, такими как KNO₃, KClO₄ и NH₄ClO₄. KNO₃ наиболее широко используется для получения высокой тепловой энергии и высокой скорости горения. Как показано на рис. 11.7, адиабатическая температура пламени пиролантов типа B-KNO₃ изменяется с величиной $\xi_{\rm B}$ и максимальная температура пламени 3070 К получается при $\xi_{\rm B}$ (0,22).

Основными продуктами сгорания при 0,1 МПа являются KBO₂, NO₂, BN, как показано на рис. 11.8.

Размер частиц бора является доминирующим фактором в определении скорости реакции. Окисление частиц бора происходит на поверхности и, таким образом, частица становится покрытой расплавленным слоем B_2O_3 . Фрагменты окислителя NO_2 , полученные при разложении частиц KNO₃, не достигают частиц непрореагировавшего слоя бора, находящегося под слоем окиси бора, и поэтому внутренняя часть частиц бора остается неокисленной. Поэтому важно использовать мелкие частицы бора, чтобы получить высокую эффективность сгорания.



Рис. 11.7. Адиабатическая температура пламени пиролантов В-КNO₃ как функция *ξ*_B



Рис. 11.8. Продукты сгорания В-КNO₃ как функция $\xi_{\rm B}$

11.7.2 Характеристики скорости сгорания

Скорости горения пиролантов B-KNO₃ зависят не только от ξ_B , но также и от Θ_B . Максимальная скорость горения, как видно, достигается для относительно обогащенных бором смесей, даже если теоретически максимальная температура пламени получается при ξ_B (0,22). Общая площадь поверхности частиц бора является важным фактором для получения высокой температуры горения и, следовательно, высокой скорости горения. Поведение скорости горения в области низкого давления ниже (0,1 МПа) несколько отличается от поведения скорости горения в области высокого давления, как показано на рис. 11.9.



Рис. 11.9. Скорости горения пиролантов В-КNO₃ в области низкого давления как функция ξ_B

Скорости горения пиролантов В-КNO₃, состоящих из частиц бора с диаметром 5 микрон, показывают горение с плато, когда применяется содержание бора $\xi_{\rm B}$ (0,6) или $\xi_{\rm B}$ (0,8). Наблюдаемое горение с плато вызвано неполным сгоранием частиц бора из-за низкой концентрации KNO₃ в пиролантах. Высокая доля частиц бора остается непрореагировавшей.

11.8 Ті-КNО₃ и Zr- КNО₃ пироланты

11.8.1 Процесс окисления

Когда частицы титана смешиваются с частицами KNO₃, образуется пиролант Ti- KNO₃. Термический распад пироланта Ti- KNO₃, состоящего из ξ_{Ti} (0,50), сопровождается двумя эндотермическими пиками при 403 и 612 К. Первый пик соответствует перегруппировке (трансформации) кристалла, в то время как второй пик соответствует плавлению KNO₃. Процессы газификации и термического разложения частиц KNO₃ не зависят от присутствия частиц титана. Химической реакции не происходит между частицами титана и расплавленным KNO₃. Если температура становится выше 970 К, происходит экзотермическая реакция газификации, которая завершается при температуре около 1200 К. Этот реакционный процесс является окислением частиц титана газообразными продуктами разложения KNO₃. В течение этого окислительного процесса пироланты Ti- KNO₃ производят тепло.

Когда нагревается смесь частиц циркония и частиц КNO₃, то имеют место, как упоминалось выше, те же самые два эндотермических процесса KNO₃: перегруппировка кристаллической решетки при 403 и плавление при 612 К. Экзотермическая реакция между 630 и 750 К является реакцией окисления расплавленным KNO₃. В течение этой экзотермической реакции газификации не происходит. Процесс окисления частиц циркония с KNO₃ основательно отличается от процесса окисления частиц титана с KNO₃. Окисление частиц титана происходит в газовой фазе, в то время как окисление частиц циркония в жидкой фазе расплавленного KNO₃. Энергия активации экзотермической реакции составляет 200 кДж/моль для пироланта T_i- KNO₃ и 105 кДж/моль для пироланта Zr- KNO₃. Результаты показывают, что частицы циркония легче окисляются KNO₃, чем частицы титана. Обе энергии активации мало зависят от массовых долей этих частиц.

11.8.2 Характеристики скорости горения

Скорость горения пироланта Ti- KNO₃, включающего ξ_{Ti} (0,33) является зависимой от давления, и показатель в законе скорости горения составляет приблизительно 0,8 в области давлений между 0,2 и 1,0 МПа. Скорость горения составляет 1 мм/с при 0,2 МПа и 4,1 мм/с при 1,0 МПа. С другой стороны, скорость горения пироланта Zr- KNO₃, состоящего из ξ_{Zr} (0,33), меньше зависит от давления, и показатель в законе скорости горения равен нулю в той же самой области давления. Скорость горения составляет 50 мм/с. Следует отметить, что скорость горения пироланта Zr- KNO₃ более чем в десять раз выше скорости пироланта Ti- KNO₃ при 1,0 МПа. Это различие может быть приписано различным процессам окисления, как упоминалось выше; частицы циркония окисляются в конденсированной фазе расплавленным KNO₃, в то время как частицы титана окисляются в газовой фазе газообразными продуктами разложения KNO₃. В общем, жидкофазные реакции являются менее чувствительными к давлению, чем газофазные реакции, как и следовало ожидать.

11.9 Пироланты типа металл-глицидилазидный полимер (ГАП)

11.9.1 Температура пламени и продукты сгорания

Хотя ГАП не генерирует фрагментов окислителя в своих продуктах сгорания, однако смесь частиц металла и ГАП образует пиролант металл-ГАП. Термическое разложение и скорость горения зависят от типа используемого металла. Типичными металлами, используемыми в смесях с ГАП, являются Al, Mg, B, Ti и Zr. ГАП производит относительно высокие мольные доли N₂, H₂ и CO, которые реагируют с частицами металла, образуя нитриды, гидриды и окислы металлов, соответственно. Эти реакции являются сильно экзотермическими и генерируют высокотемпературные жидкие и/или твердые частицы. Хотя температура пламени ГАП без металлов составляет около 1400 К, однако она увеличивается с увеличением $\xi_{\rm M}$. Максимальные температуры пламени, полученные у пиролантов металл-ГАП, показаны в таблице 11.3.

Металл	Al	Mg	Zr	В	Ti
$\xi_{ m M}$	0,4	0,2	0,5	0,2	0,3
T _f , K	2752	2102	2566	2725	2004

Одна из самых высоких температур пламени для пироланта В-ГАП получается при $\xi_{\rm B}$ (~ 0,2), после чего образуется нитрид бора BN, в то время как самая высокая температура пламени для пироланта Al-ГАП достигается при $\xi_{\rm Al}$ (~ 0,4), после чего образуется AlN. Алюминий реагирует с азотом, образующимся при разложении ГАП, с получением AlN, когда массовая доля превышает $\xi_{\rm Al}$ (0,4). Мольная доля водорода уменьшается с увеличением $\xi_{\rm Al}$.

Температура пламени пироланта Mg-ГАП составляет 2100 К в диапазоне $\xi_{Mg}(0,1)$ - $\xi_{Mg}(0,3)$. Дальнейшее добавление магния приводит к уменьшению температуры пламени. Если массовая доля магния выше, чем $\xi_{Mg}(0,4)$, то СО не образуется. Реакция Mg с CO может быть представлена в следующем виде:

 $Mg + CO \rightarrow MgO + C$

Реакция между Ті и N₂ происходит в низкотемпературной области при содержании доли титана ниже 0,2 или ξ_{Ti} (0,2) для пиролантов Ті-ГАП. С другой стороны, реакция между Ті и С имеет место в высокотемпературной области при содержании титана более ξ (0,2). Реакции титана с N₂ и С могут быть представлены в следующем виде:

 $2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$

 $Ti + C \rightarrow TiC$

Максимальная мольная доля TiN получается при ξ_{Ti} (0,2), которая обеспечивает достижение максимальной температуры пламени. Реакция Ti и C имеет место в области концентраций около ξ_{Ti} (0,2). Мольная доля TiC увеличивается с увеличением ξ_{Ti} . Обнаружено, что реакция между цирконием и N₂ приводит к образованию ZnN в области концентраций выше ξ_{Zr} (0,5).

11.9.2 Процесс термического разложения

Результаты термохимических экспериментов обнаруживают, что экзотермическая реакция ГАП происходит при температуре около 526 К и что других термических изменений не происходит. Если частицы Mg или Ti включены в ГАП для получения пиролантов Mg-ГАП и Ti-ГАП, наблюдаются две экзотермические реакции: первая из них является вышеупомянутой экзотермической реакцией разложения ГАП, а затем происходит вторая реакция при 916 К для пироланта Mg-ГАП и при 945 К для пироланта Ti-ГАП. Реакция не происходит между Mg или Ti с ГАП при температуре первой экзотермической реакции. Частицы Mg и Ti в пределах ГАП воспламеняются за счет тепла, генерируемого в результате вторых экзотермических реакций.

11.9.3 Характеристики скорости горения

Пиролант Ті-ГАП, имеющий ξ_{Ti} (0,2), горит в инертной атмосфере (аргоне) без видимой световой эмиссии из газовой фазы ниже 5 МПа, в то время как пиролант Mg-ГАП, имеющий ξ_{Mg} (0,2), горит и генерирует пламя, сопровождаемое ярким излучением. Эта эмиссия образуется за счет окисления частиц магния, которые эжектируются из горящей поверхности пироланта Mg-ГАП. Так как температура горения ГАП достаточно высока, чтобы воспламенить частицы магния, то процесс окисления каждой частицы магния азотом, генерируемым ГАП, имеет место на поверхности горения пироланта и выше.

С другой стороны, температура воспламенения частиц титана выше, чем частиц магния, и воспламенение частиц Ті не происходит в газовой фазе при давлении ниже 5 МПа. Однако, когда давление увеличивается выше 5 МПа, пиролант Ті-ГАП, содержащий ξ_{Ti} (0,2), воспламеняется и создает сверкающее пламя, образуя твердый остаток, который сохраняет форму первоначального образца пироланта. Хотя скорость горения ГАП составляет 9 мм/с при 3 МПА, однако она уменьшается до 7,5 мм/с при добавлении ξ_{Ti} (0,2) и до 5 мм/с при добавлении ξ_{Mg} (0,2). Скорость горения ГАП выше, чем у пиролантов Мg-ГАП или Ti-ГАП, даже если его адиабатическая температура пламени пиролантов типа металл-ГАП. Показатель в законе скорости горения п, определяемый по зависимости $r = ap^n$, составляет 0,36 для ГАП, 0,32 для пироланта Mg-ГАП и 0,58 для пироланта Ti-ГАП.

Результаты рентгеновского анализа (X-ray) указывают на образование нитрида магния (MgN) в качестве продукта сгорания пиролантов Mg-ГАП. Реакция происходит с азотом, образующимся при разложении ГАП:

$2Mg + N_2 \rightarrow 2MgN$

Однако MgO в остатке не наблюдается, показывая, что это соединение не образуется по реакции между Mg и CO. С другой стороны, не наблюдается наличия TiN в остатке после сгорания пироланта Ti-ГАП, свидетельствуя о том, что не происходит реакции между Ti и N_2 с образованием этого соединения. Частицы Ti реагируют экзотермически с углеродом, образующимся при разложении ГАП по реакции:

 $Ti + C \rightarrow T_iC$

Таким образом, температура горения пиролантов Т_і-ГАП достигает максимального значения 2000 К.

11.10 Пироланты Ті-С

11.10.1 Термохимические свойства титана и углерода

Пироланты, состоящие из титана (Ti) и углерода (C), реагируют, образуя карбид титана (TiC) согласно реакции:

 $Ti + C \rightarrow Ti + C + 184,1$ кДж/моль

Эта реакция является сильно экзотермической без выделения газообразных продуктов, то есть безгазовая реакция и ее адиабатическая температура пламени составляет 3460 К при стехиометрическом соотношении компонентов в смеси. Однако эта реакция имеет место только при высоких температурах (выше 2000 К). Чтобы инициировать горение, необходимо подать большое количество тепла для воспламенения.

Показано, что T_f увеличивается с увеличением ξ_{Ti} и что максимальная T_f получается при ξ_{Ti} (0,80). Так как пиролант Ti-C является гетерогенной смесью, то скорость этой реакции сильно зависит от ξ_{Ti} , а также размера частиц Ti и C.

11.10.2 Реакционная способность тефлона с пиролантами Ті-С

Температура воспламенения смеси тефлон-С является относительно высокой по сравнению с температурами воспламенения других пиролантов. Когда небольшое количество политетрафторэтилена (тефлона) добавляется к пироланту Ti-C, то температура воспламенения значительно понижается из-за экзотермической реакции между Ti и тефлоном. Так как тефлон состоит их химических звеньев $-C_2F_4-$, то при разложении выделяется окисляющий газ фтор согласно реакции:

 $-C_2F_4 - \rightarrow F_2 + C_{(s)}$

Частицы титана реагируют с F2, согласно уравнению реакции:

 $Ti + 3/2F_2 \rightarrow TiF_3$ и $Ti + 2F_2 \rightarrow TiF_4$

Эти процессы сопровождаются высвобождением тепла подобно реакции тефлона с магнием, то есть частицы магния окисляются, образуя MgF_2 . Сообщалось, что экзотермическая реакция между Ti и C имеет место только тогда, когда смесь нагревается выше 2000 К. Так как реакция между Ti и тефлоном имеет место при более низкой температуре (около 830 K), то остающийся титан в пределах пироланта Ti-C легко реагирует с углеродом за счет тепла, генерируемого при реакции.

11.10.3 Характеристики скорости горения

Скорости горения пиролантов Ti-C, включающих массовую долю титана от ξ (0,6) до ξ (0,8), увеличиваются линейно на графиках log (скорости горения) – log (давления). Эти пироланты изготовлены из частиц Ti (20 микрон), C (0,5 микрон) и тефлона (5 микрон) плюс небольшое количество Вайтона (Viton: C₅H_{3,5}F_{6,5}), который служит связывающим для частиц титана и углерода [5].

Показатель в законе скорости горения, n, определяемый уравнением $r = ap^n$, как было обнаружено, является относительно независимым от массовой доли ξ_{Ti} :

n = 0,45 для ξ_{Ti} (0,6) и n = 0,40 для ξ_{Ti} (0,8). Хотя скорость горения увеличивается с увеличением ξ_{Ti} при давлении 0,1 МПа, однако скорость горения пироланта, содержащего ξ_{Ti} (0,4), является очень низкой и самозатухание не происходит, если воспламеняется пиролант, содержащий ξ_{Ti} (0,2). Предел самоподдерживающего горения составляет при содержании ξ_{Ti} (0,3) при давлении ниже 1 МПа. Скорость горения также зависит от размера частиц Тi, используемого в пиролантах. Скорость горения пироланта, включающего частицы титана размером 20 микрон, выше, чем в случае использования титана с размером частиц 50 микрон при давлении 0,1 МПа.

Так как реакция Ті происходит на поверхности каждой частицы, то реакция частиц титана и углерода зависит от общей площади поверхности частиц титана, β_{Ti} , включенных в пиролант. Зависимость между скоростью горения, г и β_{Ti} показывает, что скорость горения увеличивается с увеличением β_{Ti} при постоянном давлении. Скорость горения при 0,1 МПа увеличивается с увеличением β_{Ti} , если используются частицы титана одного и того же размера. Кроме того, скорость горения является высокой, если используются частицы Ті большого размера при одном и том же β_{Ti} .

11.11 Пироланты на основе NaN₃

11.11.1 Термохимические свойства пиролантов на основе NaN₃

Азид натрия NaN₃ является кристаллическим материалом, который производит высокотемпературный азот в качестве продукта разложения. Если частицы окисла металла смешиваются с частицами NaN₃, то наряду с азотом образуется окись натрия и выделяется тепло. Пироланты, состоящие из NaN₃ и окислов металлов, называются пиролантами на основе NaN₃ и применяются в качестве генераторов азота [15]. Процесс генерации газа пиролантами на основе NaN₃ сильно зависит от окислов, смешиваемых с NaN₃. Чтобы получить пироланты на основе NaN₃ хорошего качества, необходимо понять роль окислов в процессе газификации NaN₃. Типичные окислы металлов, смешиваемые с NaN₃, представлены в таблице 11.4.

Таблица 11.4. Окислы металлов, смешиваемые с NaN₃ для получения пиролантов на основе азида натрия

Окислы	Химическая формула
Окислы железа	α-Fe ₂ O ₃ , γ- Fe ₂ O ₃ , Co-γ- Fe ₂ O ₃ , FeOOH
Окислы кобальта	CoO, Co_3O_4
Окись меди	CuO
Окись марганца	MnO ₂
Окись алюминия	Al ₂ O ₃
Окись бора	B_2O_3
Окись калия	K ₂ O
Окись титана	TiO ₂

11.11.2 Составы пиролантов на основе NaN₃

К пиролантам на основе NaN₃ добавляются различные материалы, чтобы повысить их энергетику и получить высокую скорость горения, как показано в таблице 11.5. Нитраты, такие как нитрат натрия NaNO₃, нитрат стронция Sr(NO₃)₂ являются удобными окислителями из-за их высоких кислородных балансов (NaNO₃: +47,1%, Sr(NO₃)₂: +37,8%). Эти нитраты служат окислителями атомов натрия, высвобождаемых из NaN₃, и производят тепло. Графит, силиконовые или металлические волокна также добавляются для повышения механических свойств пиролантов на основе NaN₃.

Таблица 11.5. Типичные химические вещества, используемые для формирования пиролантов на основе NaN₃

NaNO ₃
$Sr(NO_3)_2$
С
SiC, Si ₃ N ₄
алюминиевое, циркониевое

Эти материалы измельчаются с использованием струйной, шаровой мельниц или закрытого смесителя (locking mixer) для изготовления частиц, которые должны быть достаточно мелкими и могут быть однородно диспергированы в пиролантах. Полученные смеси затем выпрессовываются в виде специальных образцов для измерения скорости горения. Массовая доля NaN₃ в пиролантах на основе NaN₃ колеблется от ξ_{NaN_3} (0,75) до ξ_{NaN_3} (0,58), оставшаяся доля приходится на окислы и другие добавки.

11.11.3 Характеристики скорости горения

Скорость горения г пироланта, состоящего из NaN₃ и CoO, составляет 19 мм/с при ξ_{CoO} (0,30). Скорость горения быстро уменьшается с увеличением содержания CoO в диапазоне свыше ξ_{CoO} (0,30) и становится 12 мм/с при ξ_{CoO} (0,40). Если добавляется ξ_{NaNO_2} (0,02), то скорость горения увеличивается в области ниже ξ_{CoO} (0,30) и достигает максимального значения 22 мм/с при ξ_{CoO} (0,27). Скорость горения пироланта, состоящего из NaN₃,Co₃O₄ и NaNO₂, составляет 20 мм/с при $\xi_{Co_3O_4}$ (0,35). Эта скорость горения быстро уменьшается с увеличением Co₃O₄ в области выше $\xi_{Co_3O_4}$ (0,35) и составляет 15 мм/с при $\xi_{Co_3O_4}$ (0,40). Если добавляется массовая доля ξ_{NaNO_2} (0,02), то скорость горения увеличивается в области ниже $\xi_{Co_3O_4}$ (0,34) и достигает максимального значения 25 мм/с при $\xi_{Co_3O_4}$ (0,30). В таблице 11.6 показано влияние окислов металла на скорость горения пиролантов на основе NaN₃.

r, мм/с	ξ_{NaN_3}	$\xi_{Fe_2O_3}$	ξ_{MnO_2}	ξ _{CuO}	ξ_{NaNO_2}	$\xi_{9Al_2O_3} \cdot 2B_2O_3$	ξ _C
43	0,60	0,26			0,14		
50	0,61			0,39			
52	0,62			0,30		0,08	
42	0,62		0,30			0,08	
39	0,62	0,10	0,20			0,08	
26	0,58	0,22		0,15			0,05

Таблица 11.6 Скорости горения различных типов пиролантов на основе NaN₃ при 7 МПа

11.11.4 Анализ остатка после горения

Массовая доля остатка пироланта на основе NaNO₃, содержащего Fe₂O₃ и NaNO₂ с ξ_{NaNO_2} (0,10), составляет 0,65. Если добавляется массовая доля ξ_{NaNO_2} (0,12), то массовая доля остатка значительно уменьшается (до 0,15). Кроме того, если добавляется ξ_{NaNO_2} (0,14), то остается только очень небольшое количество остатка с массовой долей 0,02.

Очевидно, что в отсутствии NaNO₂ остается большое количество остатка с массовой долей 0,95-1,0. Добавление более чем ξ_{NaNO_2} (0,1) приводит к образованию очень маленьких кусочков на горящей поверхности пиролантов на основе NaN₃ в процессе горения. Этот процесс фрагментации уменьшает количество остатка после горения.

11.12 Пироланты на основе ГАП и нитрата аммония

11.12.1 Термохимические характеристики

В общем, пироланты, состоящие из полимерного материала и частиц нитрата аммония, являются бездымными по характеру, их скорости горения являются очень низкими, а их показатели в законе скорости горения – высокими. Однако образуется черный дым, когда уменьшается ξ_{HA} и образуются карбонизированные слои на горящей поверхности. Эти карбонизированные слои образуются из неразложившихся до конца полимерных материалов, используемых в качестве матрицы пироланта. Когда кристаллические частицы нитрата аммония смешиваются с ГАП, образуются пироланты типа НА-ГАП. Так как ГАП может гореть сам, он используется в качестве матрицы для частиц нитрата аммония и разлагается полностью и горит с использованием окисляющих веществ, генерируемых частицами нитрата аммония.

Продукты горения алюминизированных пиролантов типа ГАП-НА при 10 МПа представляют собой H_2O , H_2 , N_2 , CO, CO_2 , Al_2O_3 . Массовая доля Al_2O_3 увеличивается линейно, в то время как массовая доля H_2O уменьшается линейно с увеличением ξ_{Al} . Это связано с общей реакцией вида:

 $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$

11.12.2 Характеристики скорости горения

Скорость горения уменьшается с увеличением ξ_{HA} при постоянном давлении, особенно в диапазоне ξ_{HA} (0,3-0,5). Эффект добавления нитрата аммония на показатель в законе скорости горения n довольно значителен: n = 0,70 при ξ_{HA} (0,0), 1,05 при ξ_{HA} (0,3) и 0,78 при ξ_{HA} (0,5). Скорость горения уменьшается значительно в относительно небольшом диапазоне T_f порядка 1410-1570. Однако она остается относительно неизменной, если T_f увеличивается с 1570 до 2060 К. В общем, скорость горения увеличивается по мере увеличения содержания энергии на единицу массы пироланта для соответствующих пиролантов и топлив [16].

11.12.3 Структура волны горения и теплопередача

Частицы нитрата аммония, включенные в пироланты ГАП-НА, образуют расплавленный слой на поверхности горения и разлагаются с образованием фрагментов окислителя. Обогащенный горючим газ, образующийся при разложении ГАП, взаимно диффундирует с этими фрагментами окислителя на горящей поверхности и выше и производит предварительно перемешанное пламя. Светящиеся языки пламени образовывались над горящей поверхностью.

Если частицы ПХА добавляются в пироланты типа ГАП-НА, то образуется ряд светящихся язычков пламени над горящей поверхностью. Эти язычки пламени образуются в результате диффузионного смешения между обогащенными окислителем газообразными продуктами разложения частиц перхлората аммония и обогащенными горючим газообразными продуктами разложения пиролантов ГАП-НА. Поэтому температурный профиль в газовой фазе увеличивается нерегулярно из-за образования негомогенных диффузионных язычков пламени.

Если частицы алюминия добавляются к пиролантам ГАП-НА, фрагменты агломерированного алюминия образуются на горящей поверхности. Однако, когда частицы алюминия смешиваются с пиролантами, состоящими из ГАП, НА и ПХА, то многочисленные потоки пламени образуются в газовой фазе. Частицы алюминия окисляются газообразными продуктами разложения, выделяющимися из частиц ПХА. Эффективность горения частиц алюминия значительно улучшается при добавлении частиц ПХА [16].

11.13 Нитраминные пироланты

11.13.1 Физико-химические свойства

Октоген и гексоген являются энергетическими материалами, которые производят высокотемпературные продукты сгорания при температуре около 3000 К. Если допустить, что продуктами сгорания при высокой температуре являются H₂O, N₂ и CO, а не CO₂, то оба нитрамина, как рассматривается, являются стехиометрическими сбалансированными материалами и избыточных фрагментов окислителя или горючего не образуется. Если частицы октогена или гексогена смешиваются с полимерным углеводородом, то образуется нитраминный пиролант. Каждая частица нитрамина окружается полимером и, следовательно, физическая структура является гетерогенной, подобной структуре смесевого пироланта на основе ПХА.

11.13.2 Структуры волн горения

Если нитраминный пиролант получается с использованием полимеров HTPE, HTPS, HTPA, каждый из которых имеет относительно высокое содержание кислорода, то частицы нитрамина и полимера плавятся и смешиваются вместе, образуя энергетический жидкий материал, который разлагается, образуя предварительно перемешанное пламя над горящей поверхностью пироланта. Поэтому структура пламени является гомогенной, подобной пламени пироланта на основе нитрополимера. С другой стороны, когда каучук НТРВ используется для получения нитраминных пиролантов, структура пламени становится гетерогенной из-за образования карбонизированных материалов на горящей поверхности. Так как каучук НТРВ является неплавящимся полимером, то не происходит смешения разложившихся фрагментов частиц нитрамина и каучука НТРВ на горящей поверхности. Газообразные продукты разложения частиц нитрамина и каучука НТРВ только диффундируют между собой над горящей поверхностью.

Так как пироланты на основе нитраминов являются обогащенными горючими материалами, температура пламени уменьшается с увеличением содержания углеводородного полимера. Полимеры действуют как охладители и генерируют фрагменты при термическом разложении в результате экзотермического тепловыделения частиц нитрамина. Основными продуктами разложения полимеров является H₂, HCHO, CH₄ и C_(s). Если вводятся частицы ПХА в состав нитраминных пиролантов, то образуются смесевые пироланты ПХА-нитрамины. Частицы ПХА производят избыточные окисляющие фрагменты, окисляющие фрагменты горючего полимеров, которые окружают их. Поэтому добавление частиц ПХА в нитраминные пироланты приводит к получению стехиометрически сбалансированных продуктов и температура горения увеличивается.

Так как адиабатическая температура пламени пироланта, состоящего из $\xi_{\text{октогена}}(0,70)$, $\xi_{\Pi XA}(0,10)$ и $\xi_{\text{HTPB}}(0,20)$, 3200 К при 10 МПа, то этот состав, обладающий высоким удельным импульсом и уменьшенным дымообразованием, используется в качестве твердого топлива для ракет. Адиабатическая температура пламени октогена 3400 К при 10 МПа, скорость горения пироланта, состоящего из $\xi_{\text{октогена}}(0,80)$ и $\xi_{\text{HTPB}}(0,20)$, порядка 3 мм/с при этом давлении. Скорости горения нитраминных пиролантов меньше зависят от размеров частиц используемых нитраминов. Это связано с тем, что частицы нитрамина плавятся и смешиваются с расплавленными полимерами, которые окружают их. С другой стороны, каждая частица ПХА образует диффузионный язычок пламени с газообразными продуктами разложения полимеров на горящей поверхности и над нею. Обратный тепловой поток из газовой фазы к горящей поверхности зависит от размера этих язычков пламени. Скорости горения пиролантов ПХА-нитрамины увеличиваются с уменьшением размера частиц ПХА, как и в случае пиролантов на основе ПХА.

11.14 Пироланты на основе бора и перхлората аммония

11.14.1 Термохимические характеристики

Бор (В) является уникальным неметаллическим веществом, которое выделяет значительное количество тепла при сгорании в воздухе с кристаллическими окислителями. Хотя плотность бора составляет 2,33×10³ кг/м³, а алюминия – 2,69×10³ кг/м³, однако теплота сгорания бора 18,27 МДж/кг, а алюминия – 16,44 МДж/кг. Смесь частиц бора и кристаллических окислителей, таких как KNO₃ и NH₄ClO₄, образует основанный на боре пиролант, используемый в газогенераторах и воспламенителях [17]. Частицы бора горят с глицидилазидным полимером (ГАП), типичным энергетическим полимером. В действительности смесь частиц бора и ГАП составляет полимерный газогенерирующий пиролант, используемый в прямоточных ракетных двигателях и твердотопливных ПВРД [17].

Смесь частиц бора и ПХА образует энергетический пиролант типа В-ПХА. Добавляется небольшое количество полимерного материала, чтобы выполнять функции связующего частиц бора и ПХА. Карбоксилсодержащий полибутадиен (СТРВ) выбран в качестве связующего, отверждаемого эпоксидной смолой. На рис. 11.10 показана адиабатическая температура пламени T_f как функция массовой доли частиц бора $\xi_{\rm B}$. Основная матрица пиролантов В-ПХА состоит из смеси $\xi_{\rm ПХА}$ (0,79) и $\xi_{\rm СТРВ}$ (0,21).



Рис. 11.10. Адиабатическая температура пламени как функция $\xi_{(B)}$ и $\xi_{(Al)}$

Адиабатическая температура пламени T_f составляет 2200 К при ξ (0,0), то есть без частиц бора и алюминия. T_f остается относительно неизменной в области ξ_B менее 0,05, но затем повышается до максимума 2260 К при ξ (0,15). С другой стороны, когда алюминий смешивается с ПХА, то T_f достигает максимума 3000 К

при ξ_{Al} (0,18). Максимальная температура пламени пироланта В-ПХА приблизительно на 740 К ниже, чем у пироланта Al-ПХА [17].

11.14.2 Характеристики скорости горения

Пироланты В-ПХА, изготовленные с СТРВ, отверждаются эпоксидной смолой, как и в случае соответствующих смесевых твердых топлив на основе ПХА и СТРВ. Соотношение крупной фракции ПХА (200 микрон) и мелкой фракции (20 микрон) 0,30/0,70. Массовая доля бора может составлять 0,010; 0,050; 0,075 или 0,150; а средний размер частиц бора $d_{\rm B}$ может быть 0,5; 2,7 или 9,0 микрон.

На рис. 11.11 показаны скорости горения вышеупомянутых пиролантов как функции давления. Скорости горения увеличиваются линейно с увеличением давления на графиках зависимости скорости горения от давления. Скорость горения растет с увеличением $\xi_{\rm B}$ и уменьшением размера частиц бора при постоянном давлении. Однако показатель в законе скорости горения *n*, определяемый уравнением (3.71), составляет 0,5 для каждого из испытываемых пиролантов. Следует отметить, что *n* остается неизменным, даже когда размер добавляемых частиц бора меняется.



Рис. 11.11. Зависимость скорости горения от давления

На рис. 11.12 показано сравнение скоростей горения пиролантов В-ПХА и Al как функция давления. По аналогии с пиролантами В-ПХА скорости горения пиролантов Al-ПХА увеличиваются с увеличением ξ_{Al} и уменьшением размера частиц алюминия.



Рис. 11.12. Влияние ξ_В и ξ_{Al} на скорости горения В-ПХА и Al-ПХА – пиролантов как функция давления

Хотя скорость горения увеличивается линейно на графике ln (скорости горения) от ln (давления), однако *n* остается неизменным на уровне 0,5 даже тогда, когда добавляются частицы алюминия. Очевидно, что скорость горения пироланта бора выше, чем скорость горения алюминиевого пироланта при равном содержании $\xi_{\rm B}$ и $\xi_{\rm Al}$ [17].

На рис. 11.13 приведены профили температуры в волнах горения пиролантов на основе ПХА с частицами и без частиц бора при 1 МПа. Очевидно, что температурный градиент над горящей поверхностью увеличивается при добавлении частиц бора. Поэтому тепловой поток, передаваемый обратно из газовой фазы к топливу, увеличивается и, следовательно, скорость горения растет. Теплота горения также увеличивается по мере увеличения доли частиц бора, как показано на рис. 11.14.



Рис. 11.13. Температурные профили в волнах горения пиролантов на основе ПХА с частицами бора и без них





Результаты показывают, что частицы бора действуют как горячий компонент в газовой фазе, подвергающийся окислению только над горящей поверхностью.

11.14.3 Анализ скорости горения

На рис. 11.15 показан уровень увеличения скорости горения, определяемый в соответствии с зависимостью $\varepsilon_B = \frac{(r_B - r_0)}{r_0}$ как функции ξ_B , где r_0 – скорость горения без добавок и r_B – скорость горения пироланта с бором, состоящим из частиц с $d_B = 0,5$ микрона. Хотя ε_B увеличивается с увеличением ξ_B , однако эта величина является менее зависимой от давления.



Рис. 11.15. Повышение скорости горения как функции давления для пиролантов на основе В-ПХА, содержащих различные массовые доли частиц бора Так как окисление частиц бора в волне горения имеет место на поверхности горения или в газовой фазе, то площадь поверхности частиц является важным параметром относительно скорости окисления. Окисление частиц бора протекает вначале на их поверхности, затем окисленный слой под поверхностью проникает в частицу. Как показано на рис. 11.16, $\varepsilon_{\rm B}$ увеличивается с увеличением общей площади поверхности частиц бора в единице массы пироланта. Результаты показывают, что выделение тепла при окислении частиц бора имеет место в газовой фазе только под поверхностью горения и, следовательно, обратный тепловой поток из газовой фазы к горящей поверхности увеличивается. Следовательно, скорость горения увеличивается при добавлении частиц бора.



Рис. 11.16. Прирост скорости горения как функции общей площади поверхности частиц бора в пиролантах типа В-ПХА, включающих частицы бора различных размеров

На рис. 11.17 показан прирост скорости горения $\varepsilon_{\rm B}$ как функции адиабатической температуры пламени пиролантов типа В-ПХА и АІ-ПХА. Включение частиц алюминия в основную матрицу, составляющую пиролант ПХА-СТРВ, приводит к увеличению $\varepsilon_{\rm B}$. Однако эффект насыщения ввода добавок достигается для адиабатических температур пламени выше 2500 К. С другой стороны, включение частиц бора в ту же самую основную матрицу увеличивает $\varepsilon_{\rm B}$ более эффективно, даже если адиабатическая температура пламени остается неизменной. Результаты показывают, что тепловой поток, передаваемый обратно из конечной зоны реакции, которая располагается на значительном расстоянии от поверхности горения, не играет значительной роли в определении скорости горения пироланта на основе бора [17].


Рис. 11.17. Прирост скорости горения как функции адиабатической температуры пламени пиролантов на основе В-ПХА и Al-ПХА

11.14.4 Место и способ горения бора в волне горения

Как показано на рис. 11.13, температура в газовой фазе увеличивается быстро, если вводятся частицы бора. Это обусловлено более высокой скоростью горения пироланта с бором по сравнению со скоростью горения пироланта без бора. Хотя температура горящей поверхности приблизительно 700 К для обоих пиролантов, температура в газовой фазе над поверхностью горения увеличивается быстрее при добавлении бора. Наблюдаемые результаты показывают, что бор окисляется над горящей поверхностью в пределах 0,1 мм. Тепловой поток, передаваемый обратно из газовой фазы к поверхности горения, увеличивается при повышении температуры в газовой фазе.

Основываясь на тепловом балансе на горящей поверхности, скорость горения может быть представлена следующей зависимостью:

$$r = \alpha_s \phi / \psi \tag{3.73}$$

Частицы бора являются термически инертными в твердой фазе под горящей поверхностью пироланта. Окисление частиц бора имеет место только над поверхностью горения. Из этого следует, что температурный градиент в газовой фазе ϕ увеличивается и, следовательно, скорость горения увеличивается соответствующим образом.

Поэтому скорость горения повышается при добавлении частиц бора. Хотя тепловой поток увеличивается с ростом давления для обоих пиролантов с частицами бора и без них, однако тепловой поток при постоянном давлении увеличивается при вводе частиц бора. Кроме того, тепловой поток увеличивается с умень-

шением $d_{\rm B}$ при постоянном $\xi_{\rm B}$ и увеличением $\xi_{\rm B}$ при постоянном $d_{\rm B}$. Так как окисление частиц бора протекает на их поверхностях, то площадь поверхности частиц бора играет доминирующую роль в определении скорости реакции. Фактически, общая площадь поверхности частиц бора в единичном объеме пироланта, как видно, коррелирует со скоростью горения, как показано на рис. 11.16.

11.15 Чувствительность к трению пиролантов

11.15.1 Определение энергии трения

Чувствительность к трению пиролантов является важным параметром в отношении избежания неожиданного самопроизвольного воспламенения. Тепло выделяется, когда имеется механическое трение между шашками пиролантов или между пиролантом и металлической частью. Это тепло способствует повышению температуры на поверхности трения. Если температура поверхности повышается значительно и является достаточной для газификации поверхностного слоя шашек пиролантов, то газообразные вещества образуются между двумя трущимися поверхностями. Так как температура газообразных веществ является также высокой, то происходит экзотермическая реакция и воспламеняет эти вещества. Процесс приложения механической силы, вызывающей фрикционный нагрев и воспламенение, определяет чувствительность пиролантов к трению [1].

Хотя механическая сила, приложенная к пироланту в форме трения, превращается в тепловую энергию, однако оценка этой тепловой энергии трудна, потому что действительное количество энергии, которое производится, зависит от шероховатости поверхности, ее твердости и природы материалов (однородные или композиционные материалы). Поэтому чувствительность к трению оценивается из механической энергии, приложенной к пироланту. Подобно чувствительности к трению, чувствительность к удару определяется ударом падающего груза на поверхность пироланта, после чего кинетическая энергия падающей массы также превращается в тепловую энергию. Так как тепловая энергия, получаемая при механическом ударе, весьма трудна для оценки, то предполагается, что потенциальная энергия падающего груза равна тепловой энергии.

11.15.2 Влияние органических соединений железа и бора

На рис. 11.18 показаны экспериментальные результаты, касающиеся чувствительности к трению смесей частиц ПХА и катализаторов скорости горения [1]. Частицы ПХА представляют собой тримодальные смеси с диаметрами частиц 200 (33%), 35 (33%) и 5 микрон (34%). Катоцен ($C_{27}H_{32}Fe_2$) и ферроцен ($C_{10}H_{10}$ Fe) являются жидкими органическими соединениями с атомами железа в их молекулярных структурах, а карборан является жидким соединением, которое содержит атомы бора [1]. Физико-химические свойства н-гексил карборана приведены в таблице 11.7. Эти катализаторы используются для увеличения скорости горения пиролантов.



Рис. 11.18. Критическая энергия трения смесей ПХА + жидкое органическое соединение железа и ПХА + карборан уменьшается с увеличением массовой доли этих катализаторов

	エ			~	
	$(\mathbf{D}\mathbf{W})$	CDOUCTD9	υ_Γενομπ	Vannoi	naua
таолица 11./.	ΨΗΣΗΚΟ-ΛΗΜΗΤΟΟΚΗΟ	CDUNCIDA	n-i crchiji	кароо	рапа
1					

Карборан	н-Гексилкарборан
Молекулярная структура	$B_{10}H_{10}C_2HC_6H_{13}$
Плотность	0,90×10 ³ кг/м ³ (при 293 К)
Температура кипения	400 К (при 0,1-0,2 мм рт. ст.)
Цвет	Бесцветная жидкость
Стабильность	Стабилен ниже 500 К

Чувствительность к трению оценивается с использованием прибора для оценки чувствительности к трению – ВАМ в соответствии с японским стандартом безопасности JIS К 4810. Энергия трения, прикладываемая к смеси, определяется как произведение массы и расстояния перемещения плиты. Критическая энергия трения $E_{f,c}$ определяется как минимальная энергия, которая должна прикладываться к смеси, чтобы вызвать воспламенение. Как показано на рис. 11.18, уменьшение $E_{f,c}$ смеси ПХА + катализатор отражает повышение чувствительности с увеличением массовой доли катализатора. $E_{f,c}$ смесей ПХА + карборан уменьшается линейно с увеличением массовой доли карборана [1].

На рис. 11.19 показана зависимость между $E_{f,c}$ и температурой воспламенения смесей. Температура воспламенения определяется как температура, при которой требуется время воспламенения в 4 секунды в изотермической закрытой камере. Температура воспламенения и $E_{f,c}$ понижаются одновременно по мере того, как массовая доля катализаторов увеличивается. $E_{f,c}$ смеси ПХА + катоцен эквивалентно $E_{f,c}$ смеси ПХА + ферроцен, поскольку одно и то же количество атомов железа содержится в пределах обеих смесей. Влияние атомов бора на $E_{f,c}$ ниже по сравнению с влиянием атомов железа, когда равное количество соответствующих атомов содержится в пределах смесей.

Если катализаторы находятся в виде кристаллических твердых частиц, то характеристики $E_{f,c}$ отличаются, если используются жидкие органические соединения железа. Как показано на рис. 11.18, критическая энергия трения не зависит от массовой доли катализаторов, таких как SrCO₃ и Fe₂O₃. Хотя Fe₂O₃ уменьшает $E_{f,c}$ аналогично жидким органическим соединениям железа, таким как катоцен и ферроцен, то $E_{f,c}$ смеси ПХА + Fe₂O₃ остается неизменным, даже если массовая доля Fe₂O₃ увеличивается с $\xi_{Fe_2O_3}$ (0,03) до $\xi_{Fe_2O_3}$ (0,05).



Рис. 11.19. Критическая энергия трения уменьшается, если критическая температура воспламенения понижается для обоих органических соединений железа и бора

Скорость горения эталонного пироланта на основе ПХА значительно увеличивается, если добавляется 5% катоцена, как показано на рис. 11.20. Однако очень маленькое влияние на скорость горения наблюдается, когда 5% карборана добавляется к эталонному пироланту на основе ПХА, даже если критическая энергия трения смеси ПХА + карборан уменьшается. Пиролант на основе ПХА, который используется в качестве эталона, состоит из $\xi_{\Pi XA}$ (0,87) [с тримодальным распределением частиц по размерам: 200 (33%), 35 (33%) и 5 микрон (34%)] и $\xi_{\rm HTPB}$ (0,13).

На рис. 11.20 показаны скорости горения пироланта на основе ПХА без катализатора и с 5% трех различных катализаторов. Катоцен, как видно, является наиболее эффективным катализатором для увеличения скорости горения по сравнению с ацетатом железа и карбораном. Скорость горения увеличивается в три раза (с 5 мм/с до 15 мм/с) при 1 МПа, и показатель в законе скорости горения уменьшается с 0,51 до 0,35 при добавлении катоцена. Катоцен действует наиболее эффективно в области низкого давления и его влияние уменьшается с увеличением давления. Подобно катоцену, ацетат железа также является эффективным для увеличения скорости горения и его влияние является наиболее выраженным в области низких давлений. Однако влияние добавления 5% карборана является весьма небольшим и показатель в законе скорости горения остается неизменным. Тем не менее, как показано на рис. 7.24, скорость горения пиролантов увеличивается приблизительно в девять раз, если добавляется 10% карборана. Эта повышенная скорость горения обусловлена реакцией окисления атомов бора, высвобождаемых из карборана.



Рис. 11.20. Влияние катализаторов на скорость горения пироланта на основе ПХА

На рис. 11.21 показаны результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа на смесях частиц ПХА и катализаторов. Эндотермический пик, наблюдаемый при 513 К, вызван преобразованием структуры кристалла из орторомбической формы в кубическую. Двухстадийное экзотермическое разложение имеет место в диапазоне 573-720 К. Разложение ПХА, как видно, резко ускоряется при добавлении катоцена. Экзотермический пик, сопровождаемый потерей массы, имеет место до того, как происходит изменение кристаллической формы ПХА. Хотя чувствительность ПХА повышается при добавлении карборана, однако влияния на разложение ПХА не наблюдается. Результаты показывают, что карборан действует как компонент горючего в газовой фазе, но не катализирует разложение ПХА. Поэтому критическая энергия трения понижается изза повышенной скорости реакции в газовой фазе. Из этих результатов следует, что инициирование воспламенения за счет трения вызывается воспламенением газообразных продуктов в пиролантах на основе ПХА [1].



Температура, К

Рис. 11.21. Процессы термического разложения смесей на основе ПХА и катализаторов

Ссылки

- 1. Bazaki, H., and Kubota, N., Friction Sensitivity of Ammonium Perchlorate Composite Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 16, 1991, pp. 43-47.
- 2. Chapman, D., Sensitiveness of Pyrotechnic Compositions, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Colorado, 2004, Chapter 17.
- **3.** Ilyin, A., Gromov, A., An, V., Faubert, F., de Izarra, C., Espagnacq, A., and Brunet, L., Characterization of Aluminum Powders: I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 361-364.
- 4. Fedotova, T.D., Glotov, O.G., and Zarko, V.E., Chemical Analysis of Aluminum as a Propellant Ingredient and Determination of Aluminum and Aluminum Nitride in Condensed Combustion Products, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 325-332.

- 5. Takizuka, M., Onda, T., Kuwahara, T., and Kubota, N., "Thermal Decomposition Characteristics of Ti/C/Tf Pyrolants", AIAA Paper 98-3826, 1998.
- 6. Kubota, N., and Serizawa, C., Combustion of Magnesium/Polytetrafluoroethylene, J. of Propulsion and Power, Vol. 3, No. 4, pp. 303-307, 1987.
- 7. Kubota, N., and Serizawa, C., Combustion Process of Mg/Tf Pyrotechnics, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 12, 145-148, 1987.
- 8. Pererz, A., "Investigation of Pyrotechnic MTV Compositions for Rocket Motor Igniters", AIAA Paper 82-1189, 1982.
- **9.** Kuwahara, T., Matsuo, S., and Shinozaki, N., Combustion and Sensitivity Characteristics of Mg/Tf Pyrolants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22, 198-202, 1997.
- **10.** Kuwahara, T., and Ochiai, T., "Burning Rate of Mg/Tf Pyrolants", 18th International Pyrotechnics Seminar, Colorado, 539-549, 1992.
- 11. Koch, E.C., Metal-Fluorocarbon Pyrolants III: Development and Application of Magnesium/Teflon/Viton (MTV), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 262-266.
- 12. Koch, E.C., Metal-Fluorocarbon Pyrolants IV: Thermochemical and Combustion Behavior of Magnesium/Teflon/Viton (MTV), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 340-351.
- **13.** Engelen, K., Lefebvre, M.H., and Hubin, A., Properties of a Gas-Generating Composition Related to the Particle Size of the Oxidizer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 290-299.
- 14. Kubota, N., and Aoki, I., "Characterization of Heat Release Process of Energetic Materials", 30th International Annual Conference of the ICT, Karlsruhe, 1999.
- 15. Kubota, N., and Sonobe, T., Combustion Mechanism of Azide Polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 13, 1988, pp. 172-177.
- 16. Kubota, N., Sonobe, T., Yamamoto, A., and Shimizu, H., Burning Rate Characteristics of GAP Propellants, J. of Propulsion and Power, Vol. 6, No. 6, 1990, pp. 686-689.
- Kuwahara, T., and Kubota, N., Role of Boron in Burning Rate Augmentation of AP Composite Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 14, 1989, pp. 43-46.

Глава 12 Эмиссия продуктов сгорания

12.1 Основы светового излучения (эмиссия)

12.1.1 Природа светового излучения

Если твердый материал нагревается, то его цвет изменяется от первоначального до красного, затем желтого и, наконец, белого, как видно из разогретого древесного угля. Цвет металлов, таких как железо, медь и алюминий, изменяется аналогичным образом. Однако, когда металлы газифицируются и образуются атомы металлов, то излучаемый цвет атомов отличается от цвета первоначальных металлов. Свет, излучаемый горячими материалами, представляет собой электромагнитное излучение (радиацию). Так как радиация испускается в виде волн, то энергия радиации зависит не только от числа излучателей, но также и от длины волны излучения. Излучение от продуктов сгорания делится на несколько зон в соответствии с длиной волны, находящейся от ультрафиолетовой до инфракрасной области, как показано в таблице 12.1.

Длина волны, нм							
Ультрафио- летовая зона			Видима	ая зона			Инфракрас- ная зона
Ниже 390	390-425 фиолетовый	425-445 голубой	500-575 зеленый	575-585 желтый	585-620 оранжевый	620-750 красный	Выше 750

Таблица 12.1. Зоны видимого света и диапазоны их длин волн

Только длина волны видимой зоны может быть различима человеческим глазом, чувствительность которого зависит от длины волн. Цвет видимого света ощущается в соответствии с длиной волны; самая короткая видимая длина волны в фиолетовой зоне составляет 390 нм, а самая длинная видимая длина волны находится в красной зоне при 750 нм. Чувствительность человеческого глаза непропорциональна интенсивности излучения, испускаемого телом. Человеческий глаз является наиболее чувствительным в желтой зоне при длине волны 580 нм и уменьшается при более высоких и более низких длинах волн.

Когда температура атомов или молекул повышается, то они переходят в возбужденные состояния [1-3]. Энергия радиации затем испускается, когда они опускаются обратно в их нормальное энергетическое состояние. Длина волны этого излучения является характеристической для каждого индивидуального возбужденного атома или молекулы. Линия спектра испускается возбужденным атомом, а полоса спектра возбужденной молекулой.

Радиация, излучаемая твердыми частицами, является непрерывной эмиссией, состоящей из всех длин волн. Например, излучается яркий свет, когда на воздухе горит алюминий, магний или цирконий. Эти частицы металла плавятся и газифицируются, чтобы получить возбужденные атомы металлов, радикалов, ионов и/или частиц окислов. В течение этих процессов испускаются различные типы спектров, таких как линейные, полосные и непрерывные спектры. Процессы рекомбинации радикалов или ионов также приводят к непрерывному излучению во всей длине волн.

12.1.2 Излучение черного тела

Излучением черного тела является излучение, испускаемое окрашенным в черный цвет твердым материалом, так называемым черным телом, которое абсорбирует и также испускает излучение всех длин волн. Черное тело испускает непрерывный спектр радиации, интенсивность которого зависит от длины его волны и температуры черного тела. Хотя черное тело является идеализированной системой, однако реальное твердое тело, которое абсорбирует и испускает излучение всех длин волн, подобно черному телу. Интенсивность излучения черного тела $I_{\lambda B}$ при длине волны λ задается законом излучения Планка [1]:

$$I_{\lambda B} = 2Ac_1\lambda^{-5}\exp(-c_2/\lambda T)d\lambda, \qquad (12.1)$$

где $c_1 = 5,88 \times 10^{-11}$ W мм⁻², $c_2 = 14,38$ мм К, λ измеряется в мм, а $I_{\lambda B}$ в ваттах (W) на единицу угла твердого тела, нормального к поверхности, T – температура, A – площадь поверхности черного тела в мм². Реальное тело абсорбирует и испускает более низкую интенсивность по сравнению с черным телом и интенсивность излучения реального тела при длине волны λ выражается зависимостью:

$$I_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot I_{\lambda B}, \qquad (12.2)$$

где I_{λ} – интенсивность излучения реального тела при длине волны λ , ε_{λ} – отношение полного излучения поверхности тела к полному излучению абсолютного черного тела при длине волны λ . Так как интенсивность излучения реального тела всегда меньше, чем у черного тела, то величина ε_{λ} всегда меньше единицы.

Интенсивность излучения черного тела, представленная зависимостью (12.1), растет с увеличением температуры во всем диапазоне длин волн. Максимальная интенсивность появляется при определенной длине волны, которая смещается по мере изменения температуры. Длина волны с максимальной интенсивностью выражается законом смещения Вина (Wien):

$$\lambda_m T = 2,58 \text{ MM} \cdot \text{K}, \tag{12.4}$$

где λ_m является длиной волны с максимальной плотностью энергии, T – температура излучателя черного тела. Общая энергия излучения, испускаемая с единичной площади поверхности черного тела W, выражается законом Стефана-Больцмана [1]:

$$W = \sigma T^4, \tag{12.5}$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана, равная 5,67×10⁻⁸ Вт·м⁻²К⁻⁴.

12.1.3 Излучение и абсорбция газами

Световое излучение от высокотемпературных газов находится в диапазонах от ультрафиолетового, через видимую зону, и до инфракрасного излучения. Свет обнаруживается либо прямо человеческим глазом или с помощью оптических или электромагнитных приборов. Хотя видимый свет имеет только узкий диапазон длин волн от 0,35 до 0,75 микрона, ультрафиолетовый свет находится в диапазоне от 1нм до 0,35 микрона, а инфракрасный свет – в диапазоне от 0,75 микрона до 1 мм. Газообразные атомы и молекулы испускают свет при их собственных характеристических длинах волн в виде линейных и полосных спектров. Например, атомы натрия испускают желтый свет при длинах волн 588, 979 нм и 589, 593 нм в линейном спектре, так называемом дуплете D-линии. Эти излучения имеют место в результате перехода электронных орбит ${}^2S-{}^2P$ [1].

Инфракрасный свет делится на три зоны: ближняя инфракрасная, средняя инфракрасная и дальняя инфракрасная, как показано в таблице 12.2. Длина волны в ближней инфракрасной зоне находится ниже 2,5 микрона, для средней инфракрасной зоны длина волны колеблется в диапазоне от 2,5 до 25 микрон, а для дальней инфракрасной зоны в диапазоне выше 25 микрон. Инфракрасное излучение между 3 и 30 микронами вызывается колебательными действиями молекул, а в зоне длин волн выше 30 микрон – за счет их вращательного движения.

Таблица 12.2. Зоны инфракрасного излучения и связанные с ними длины волн

, _			
микрон Види	мая зона ближняя	Инфракрас	ная папьняя зона

Газообразные молекулы в атмосфере абсорбируют (поглощают) излучение в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Пары воды H_2O в атмосфере абсорбируют через колебательные моды при длинах волн 1,8; 2,7 и 6,3 микрона и через вращательную моду в диапазоне от 10 до 100 микрон. СО абсорбирует при длине волны 2,3 и 4,5 микрона из-за его вибрационных (колебательных) движений, в то время как CO₂ абсорбирует при длинах волн 2,8; 4,3 и 15 микрон также за счет колебательного движения [1].

Абсорбция света атмосферой также зависит от длины волны. Имеются многочисленные конденсированные материалы в атмосфере, такие как водяные туманы, пески, мелкие органические материалы и т.д. Эти мелкие частицы абсорбируют или отражают свет, и передаваемая энергия зависит от физико-химических свойств частиц. Основными поглотителями инфракрасного излучения в атмосфере являются H_2O , CO_2 и O_3 . Длины волн инфракрасного излучения колеблются в диапазоне 2-2,5 микрона, 3-5 и 8-12 микрон и известны как атмосферные окна. Радиационные энергии, передаваемые от солнца к поверхности земли в пределах атмосферных окон, представлены в таблице 12.3.

Диапазон длин волн, микрон	Радиационная энергия, Вт/м ²
1,8-2,5	24
3,0-4,3	10
4,4-5,2	1,6
7,6-13	1,0

Таблица 12.3 Радиационная энергия на поверхности земли

Инфракрасные эмиссии зависят от природы излучающего тела и его температуры. Например, реактивный двигатель сильно излучает в инфракрасной области в диапазонах длин волн 2 микрона и 3-5 микрон на выходе из сопла, 4-5 микрон из продуктов сгорания, 3-5 и 8-12 микрон из полетного тела. Инфракрасные датчики, используемые в вышеприведенных атмосферных окнах, являются полупроводниками, состоящими из химических соединений PbS для длины волны 2,5 микрона, InSb – для 3-5 микрон, HgCdTe – для 3-5 микрон и 10 микрон.

12.2 Световое излучение из пламен

12.2.1 Излучение из газообразных пламен

Газообразные высокотемпературные пламена испускают видимый и ультрафиолетовый свет, обусловленные энергетическим уровнем переходов электронов и молекул [1-3]. Такие переходы наблюдаются в виде полосатого спектра в результате изменений в колебательной и вращательной энергиях молекул. В общем, пламена типа углеводород-воздух производят CO₂, H₂O, CO, N₂, O₂ радикалы и ионы. Эти молекулы, радикалы и ионы, в отдельности излучают радиацию в соответствии с их индивидуальными спектрами. Гидроксильный радикал ОН в пламенах испускает излучение в виде полосатого спектра, начиная с 306,4 нм в ультрафиолетовой области. CH, HCO и NH – радикалы в пламенах испускают радиацию в видимой и почти ультрафиолетовой областях. Однако газообразные пламена дают заметное излучение или поглощение радиации в видимой и ультрафиолетовой областях, если они не содержат радикалов OH [1].

12.2.2 Непрерывное излучение из горячих частиц

Если горят металлизированные пироланты, то в пламенах образуются металлические частицы и частицы окислов металлов. Продукты сгорания этих пиролантов испускают непрерывное длинноволновое излучение вследствие присутствия горячих частиц, множества атомов и свободных электронов. Не только энергия излучения, но также и длина волны света изменяется в зависимости от температуры частиц [3-10]. Испускающая способность и абсорбируемость частиц также зависит от температуры. Радиационная энергия от горячих частиц описывается уравнением (12.2).

12.2.3 Излучатели окрашенного света

Если небольшие количества щелочных, щелочно-земельных металлов или их солей вводятся в газообразное пламя, то реакции в пламени происходят отно-

сительно легко при низких температурах [3-5]. Выделяющиеся атомы металлов ускоряют переход в возбужденное состояние и затем возвращаются в их нормальное состояние. Радиация, соответствующая характеристической линии спектра индивидуальных атомов металла, излучается в результате этого энергетического перехода. Окрашенное (цветное) излучение, различимое человеческим глазом, находящееся в диапазоне цветов от красного к голубому, зависит от типа атомов металла, как показано в таблице 12.4 [3-6].

Металл	Цвет
Литий	Красный
Рубидий	Темно-красный
Стронций	Темно-красный, малиновый
Кальций	Оранжево-красный
Натрий	Желтый
Таллий	Желто-зеленый
Барий	Зелено-желтый
Молибден	Зелено-желтый
Медь	Голубовато-зеленый
Галлий	Голубой
Мышьяк	Светло-голубой
Сурьма	Светло-голубой
Олово	Светло-голубой
Свинец	Светло-голубой
Индий	Сине-голубой
Цезий	Зеленовато-фиолетовый
Калий	Сиреневый
Магний	Белый
Алюминий	Белый

Таблица 12.4. Цветные эмиссии металлов

В общем, излучатели света, используемые в качестве компонентов пиролантов, являются металлическими соединениями, а не частицами металлов. Частицы металлов агломерируют с образованием жидких капель металлов и высвобождением атомов металла в пламенах, что происходит на поверхности капли. С другой стороны, соединения металлов разлагаются при относительно низкой температуре по сравнению с частицами металлов и выделяют диспергированные атомы металлов. В таблице 12.5 приведены типичные соли, используемые для получения излучений требуемых цветов. Таблица 12.5. Химические соединения, используемые в качестве излучателей цвета

- а. Излучатели красного цвета
 - Соединения стронция $Sr(NO_3)_2$, Sr_2O_4 , $SrCO_3$
 - Соединения кальция СаСО₃, СаЅО₄
- b. Излучатели желтого цвета

• Соединения натрия – Na₂C₂O₄, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaCl

- с. Излучатели зеленого цвета
 - Соединения бария Ва(NO₃)₂, ВаСО₃, ВаС₂О₄
- d. Излучатели голубого цвета
 - Соединения меди CuHAsO₃, CuSO₄, CuCO₃, Cu(OH)₂

12.3 Эмиссия дыма

12.3.1 Физический дым и химический дым

Одним из важных применений пиролантов является получение дымовых облаков или дымовых завес за счет химических реакций [3-6]. Дым определяется как конденсированные частицы, которые могут оставаться в атмосфере, по крайней мере, несколько секунд. Радиационное излучение от дыма является небольшим из-за его низкотемпературной природы. Поэтому видимой эмиссии в темноте человеческим глазом не видно. Дым применяется:

а) для цветового показа различных развлечений, включая фейерверки в дневное время;

b) для маскировки вооружения, такого как танки, передвижные средства на передней линии фронта;

с) для создания ложных целей.

В общем, используемыми химическими веществами для цветных показов в дневное время являются различные типы красителей и масла. Хотя красители и масла не попадают в категорию пиролантов, которые генерируют цветной дым за счет реакций горения, однако они диспергируются в атмосфере за счет горения или разложения пиролантов. Типичными примерами являются цветные красители типа индиго-голубой, родамин-красный, урамин-желтый. Красители смешиваются с хлоратом калия (KClO₃) и серой (S) или сахарозой, чтобы получить низкотемпературные газы, которые используются для диспергирования красителей и генерации небольших образующихся в воздухе частиц, размер которых колеблется от нескольких микрон до нескольких тысяч микрон. Реакция горения с серой происходит по следующему уравнению:

 $2KClO_3 + 3S \rightarrow 2KCl + 3SO_2$

Температура газов, получаемых по реакции между KClO₃ и S, достаточно низкая, чтобы предупредить горение в воздухе. Массовая доля NaHCO₃ составляет приблизительно 0,2 и применяется в качестве охладителя, который предупреждает пламенную реакцию между красителями и воздухом.

12.3.2 Излучатели белого дыма

Пар, получаемый из кипящей воды, белый по цвету. Подобно облаку в небе, сконденсированные пары воды также имеют белый цвет в атмосфере. Влажный воздух приводит к конденсации, если в атмосфере присутствуют ядрообразующие материалы, образуя окрашенный в белый цвет туман. Однако сконденсированные пары воды и туман проявляются в виде черного дыма, если передний план ярче заднего плана.

Когда фосфор сгорает с кислородом, образуется пентоксид фосфора (P_4H_{10}). P_4H_{10} сразу же абсорбирует влагу из воздуха, образуя фосфорную кислоту OP(OH)₃, которая создает белый туман или дым. Смесь C₂Cl₆, Zn и ZnO реагирует, образуя хлорид цинка (ZnCl₂), согласно уравнению:

 $2C_2Cl_6 + 3Zn + 3ZnO \rightarrow 6ZnCl_2 + 3CO + C$

Мелкодиспергированный ZnCl₂ абсорбирует влагу из влажного воздуха и образует белый туман.

Смесь перхлората аммония (NH₄ClO₄) и углеводородного полимера, используемого в качестве связующего, образует пиролант на основе ПХА, который генерирует белый дым при горении во влажной атмосфере. Полимер действует в качестве связующего частиц ПХА, образуя каучукоподобный материал. Если пиролант на основе ПХА горит, то частицы ПХА окисляют углеводородный полимер в соответствии со схемой:

 $NH_4ClO_4 + углеводород \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2 + HCl$

Горение с полной газификацией имеет место, когда пиролант на основе ПХА состоит из $\xi_{\Pi XA}$ (0,86) и $\xi_{каучука}$ (0,14). Массовая доля хлорида водорода (HCl) среди продуктов сгорания составляет около 0,3. Хорошо известно, что молекулы HCl связываются с парами воды в атмосфере и генерируют белый дым. В силу этого пироланты на основе ПХА действуют как генераторы белого дыма во влажной атмосфере.

Если частицы алюминия включаются в состав пиролантов на основе ПХА, то при горении образуются частицы окиси алюминия, дисперсия которых в атмосфере генерирует белый дым, даже если атмосферный воздух сухой. Массовая доля частиц алюминия, которая добавляется, составляет приблизительно около 0,2 для полного сгорания пиролантов на основе ПХА. Хотя избыток частиц алюминия может сгорать с атмосферным кислородом, однако добавление избыточного количества алюминия уменьшает температуру горения алюминизированного пироланта на основе ПХА. При этом происходит неполное сгорание частиц алюминия, и расплавленные алюминиевые частицы агломерируют без окисления в атмосфере.

12.3.3 Излучатели черного дыма

Из углеродсодержащих материалов образуется сажа за счет неполного сгорания. Если нефть горит в контейнере в атмосфере, то образуется сажа, которая состоит из мелких частиц углерода, размер которых зависит от химической структуры и процесса термического разложения нефти. Твердые углеводороды произ-

водят сажу при термическом разложении. Если антрацен ($C_{14}H_{10}$) или нафталин ($C_{10}H_8$) горят в смеси с KClO₄ в условиях обогащения горючим, то образуется черный сажевый дым. Сажа легко сгорает при достаточном количестве воздуха и если подается достаточное количество энергии при воспламенении смеси. Смесь гексахлорэтана (C_2Cl_6) и частиц магния реагирует с образованием хлорида магния (MgCl₂) и углерода ($C_{(тв.)}$) в соответствии с уравнением реакции:

 $3Mg + C_2Cl_6 \rightarrow 3MgCl_2 + 2C_{(TB.)}$

Твердый углерод выделяется в виде сажи, которая диспергируется в виде черного дыма в атмосферу без ее сгорания. Подобные реакции смесей Al-ZnO- C_2Cl_6 , Al-TiO₂- C_2Cl_6 и Mn-ZnO- C_2Cl_6 также обеспечивают получение черного дыма:

$2Al + 3ZnO + C_2Cl_6 \rightarrow Al_2O_3 + 3ZnCl_2 + 2C_{(\text{tb.})}$	+2,71 кДж/кг
$4Al + 3TiO_2 + 2C_2Cl_6 \rightarrow 3TiCl_4 + 2Al_2O_3 + 4C_{(\text{tb.})}$	+2,51 кДж/кг
$3Mn + 3ZnO + C_2Cl_6 \rightarrow 3ZnCl_2 + 3MnO + 2C_{(TB.)}$	+1,53 кДж/кг

12.4 Бездымные пироланты

12.4.1 Пироланты на основе нитрополимеров

Физические смеси нитрополимеров известны как бездымные твердые топлива, используемые в ракетах и орудиях. Химические связи –O–NO₂, содержащиеся в нитрополимерах – как компоненты окислителя, а оставшиеся углеводородные структуры – как компоненты горючего. Основными продуктами сгорания являются CO₂, H₂O, N₂ и CO и дополнительно также образуются небольшие количества радикалов таких как –OH, –H, –CH. Эти продукты, в основном, бездымные и без наличия твердых частиц.

Несколько типов нитроэфиров используется для получения бездымных нитрополимеров. Нитроцеллюлоза (НЦ) смешивается с нитроглицерином, триметилолэтантринитратом, триэтиленгликольдинитратом или диэтиленгликольдинитратом, чтобы получить коллоидные смеси, которые используются в качестве бездымных нитрополимерных пиролантов. Характеристики их скорости горения изменяются при добавлении небольших количеств соединений свинца, которые действуют как катализаторы скорости горения для увеличения скорости горения и уменьшения показателя в законе скорости горения, обеспечивая такие известные эффекты как горение с суперскоростью и горение с плато. Пироланты на основе нитрополимеров используются в качестве бездымных ракетных топлив и газогенераторов.

Хотя пироланты на основе нитрополимеров известны как бездымные пироланты, большое количество черного дыма генерируется, когда пироланты на основе нитрополимеров горят при низких давлениях (ниже ЗМПа) и создаются условия для неполного сгорания. Например, двухосновные топлива, состоящие из нитроцеллюлозы и нитроглицерина, не могут уже называться "бездымными твердыми топливами" в условиях горения при низком давлении. Волна горения пироланта на основе нитрополимера состоит из нескольких последовательных зон реакции: зона поверхностной реакции, зона газификации, темная зона и зона пламени. Поэтому для газовой фазы наблюдается двухстадийный температурный профиль. В зоне газификации тепло получается за счет восстановления NO₂, которое генерируется при реакции разложения на горящей поверхности. NO, получаемая в зоне газификации за счет восстановления NO₂, реагирует относительно медленно в темной зоне. В зоне пламени NO восстанавливается до N₂, и температура системы пироланта достигает максимального значения.

Так как реакция, в которой участвует NO, является реакцией третьего порядка (тримолекулярной), то окисление газообразных компонентов горючего NO является очень медленным при низких давлениях, и реакция имеет место только тогда, когда температура реакции значительно выше 1000 К. Это является причиной того, что беспламенное горение пиролантов на основе нитрополимеров происходит в области низкого давления.

Сообщалось, что беспламенная реакция, в которой участвует NO, при низких давлениях ускоряется значительно при вводе небольших количеств металлического никеля или его органических соединений. Никель действует как катализатор, который ускоряет реакцию в темной зоне реакции пиролантов на основе нитрополимеров. Беспламенное горение пиролантов на основе нитрополимера становится светящимся пламенем при горении при добавлении катализатора. Температура газовой фазы при беспламенном горении (около 1300 К) увеличивается резко при переходе к горению с пламенем (выше 2500 К) при давлении 0,1 МПа.

12.4.2 Пироланты на основе нитрата аммония

Нитрат аммония является кристаллическим окислителем, который производит обогащенный окислителем газ, если разлагается при нагреве в соответствии с реакцией:

 $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 1/2O_2$

Когда порошок нитрата аммония смешивается с полимерным материалом, то кислород, получаемый при разложении нитрата аммония, реагирует с фрагментами углеводорода термически разложенного полимерного материала. Важными продуктами горения являются CO₂ и H₂O. Нитрополимеры не используются в качестве компонентов горючего для пиролантов на основе нитрата аммония из-за реакции между NO₂, образующейся при разложении, и порошкообразным нитратом аммония. Эта реакция протекает очень медленно и разрушает физическую структуру пироланта на основе нитрата аммония. Вместо этого используются полимерные материалы, содержащие относительно высокие массовые доли кислорода в их структурах. Гидроксилсодержащий простой полиэфир (НТРЕ) обычно используется для получения пиролантов на основе нитрата аммония. Гидроксилсодержащий полибутадиен (НТРВ) нежелателен для применения в качестве горючего компонента пиролантов на основе нитрата аммония из-за низкой массовой доли кислорода. Если используется НТРВ, то пиролант на основе нитрата аммония сгорает не полностью и образует большое количество карбонизированных фрагментов на поверхности горения и выше.

Скорости горения пиролантов на основе нитрата аммония составляют порядка 1-3 мм/с при 10 МПа и являются довольно медленными по сравнению со скоростями горения пиролантов на основе нитрата аммония. Катализаторы разложения порошкообразного нитрата аммония, такие как трехокись хрома (Cr_2O_3) и бихромат аммония ((NH_4)₂ Cr_2O_7) необходимо вводить в пироланты на основе нитрата аммония, чтобы способствовать их более быстрому горению. Без применения этих катализаторов происходит весьма нестабильное горение.

В таблице 12.6 приведены физико-химические свойства и характеристики горения пироланта на основе нитрата аммония, состоящего из ξ_{AN} (0,83) и ξ_{HTPB} (0,15) с бихроматом аммония в качестве катализатора скорости горения. Скорость горения пироланта на основе нитрата аммония 0,8 мм/с при 1 МПа и 2,0 мм/с при 10 МПа. Показатель в законе скорости горения, определяемый уравнением (3.68), составляет 0,4 в диапазоне давлений 1-10 МПа.

Таблица 12.6.	Физико-химические	свойства	пироланта	на	основе	нитрата	ам-
мония (массовые	доли)						

Окислитель	Горючее	Катализатор
Нитрат аммония	Гидроксилсодержащий	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
	простой полиэфир	
0,83	0,15	0,02
Плотность		1570 кг/м ³
Температура горения		1500 К
Показатель в законе скорости горения		0,4

Так как температура горения пиролантов на основе нитрата аммония очень низкая по сравнению с другими смесевыми пиролантами, то их удельный импульс при использовании в качестве ракетных топлив также низок. Однако они используются в качестве газогенераторов для управления различными типами механических средств вследствие их низкой температуры и низкой скорости горения.

12.5 Характеристики дыма пиролантов

Характеристики дыма трех типов пиролантов, а именно, пиролантов на основе нитрополимера, состоящих из НЦ-НГл с никелевым катализатором и без него, и пиролантов типа B-KNO₃, были проверены в зависимости от применения этих пиролантов в качестве воспламенителей ракетных двигателей. Хотя пироланты на основе нитрополимеров являются, в основном, бездымными по природе, однако образуется большое количество черного дыма, когда они горят при низких давлениях (ниже 4 МПа) из-за неполного сгорания. Металлический никель или органические соединения никеля, как известно, катализируют газофазную реакцию пиролантов на основе нитрополимеров, обозначенных далее в тексте НП (NP). Сравнительное исследование по генерации дыма НП с никелевым катализатором и без него было проведено для определения эффективности уменьшения дыма. Воспламенитель из состава B-KNO₃, обозначенного здесь как БК (BK), был также испытан в качестве эталона дымного воспламенителя. Химические составы проверенных пиролантов представлены в таблице 12.7. Массовая доля порошка никеля, включенного в состав пироланта НП, составляла 0,01 с диаметром частиц никеля около 0,1 микрона. Пироланты НП с частицами никеля и без них прессовались в виде гранулообразных элементов диаметром 1 мм и длиной 1 мм. Пиролант БК (бор-KNO₃) прессовался в виде гранул диаметром 3 мм и длиной 3 мм.

Таблица 12.7. Химические составы пиролантов, используемые для оценки характеристик дыма (массовые доли)

Пиролант	HЦ	ΗΓл	ДЭФ	Ni	В	KNO ₃	Полимер HTPS
НП НП-Ni БК	0,518 0,513 -	0,385 0,381 -	0,097 0,096 -	_ 0,01 _	_ 	_ _ 0,708	- - 0,056

НЦ – нитроцеллюлоза, НГл – нитроглицерин; ДЭФ – диэтилфталат; В – бор; КNO₃ – нитрат калия; HTPS – гидроксилсодержащий сложный полиэфир; Ni –порошкообразный никель с размером 0,1 микрона (диаметр).

На рис. 12.1 показаны теоретические расчетные результаты для адиабатической температуры пламени T_f , удельного объема газов v_c продуктов сгорания пиролантов типа НП и БК. Обе характеристики T_f и v_c являются важными параметрами для увеличения теплового потока, подаваемого на воспламеняемую поверхность топлива, и набора давления в ракетном двигателе.



Рис. 12.1. Адиабатическая температура пламени и удельный объем газов пиролантов НП и БК

Показано, что T_f у НП выше, чем у БК при низких давлениях ниже 2 МПа и что v_c у НП выше, чем у БК. Теоретические расчетные результаты для T_f и v_c пи-

роланта НП-Ni приблизительно эквивалентны результатам пироланта НП без частиц никеля.

Скорость горения пиролантов также является важным параметром для проектирования зарядов воспламенителя. Линейные скорости горения трех типов зарядов пиролантов представлены на рис. 12.2. Скорость горения увеличивается с увеличением давления для трех типов пиролантов. Скорость горения БК приблизительно в десять раз выше при 0,4 МПа и в четыре раза выше при 4 МПа, чем скорость горения пиролантов на основе НП с частицами никеля или без них. Вполне очевидно, что скорость горения пироланта на основе НП остается неизменной при добавлении частиц никеля. Показатель в законе скорости горения n, определяемый как $n = \lg$ (скорости горения)/ \lg (давлений), составляет 0,33 для смеси В-КNO₃ в диапазоне давлений от 0,5 до 3 МПа. Показатель в законе скорости горения для НП и НП-никель уменьшается с увеличением давления от 0,87 при 1 МПа до 0,45 при 4 МПа.



Рис. 12.2. Характеристики скорости горения пиролантов БК и НП, показывающие, что скорость горения пиролантов на основе НП остается неизменной при давлении частиц никеля

Теплоты взрывчатого превращения H_{exp} пиролантов представлены как функции давления на рис. 12.3. Очевидно, что H_{exp} пироланта на основе НП увеличивается при добавлении частиц никеля в области низкого давления (ниже 2 МПа). Измеренное значение H_{exp} пироланта НП-никель становится менее зависимым от давления и достигает приблизительно 97% от теоретического значения. Результаты показывают, что более низкое значение H_{exp} пироланта НП вызвано

неполным сгоранием при давлении 4МПа, а более высокое значение H_{exp} пироланта НП-никель – каталитическим эффектом в газовой реакции, что приводит к повышению температуры. Газофазное восстановление NO в NO₂ в темной зоне пироланта на основе НП в области низкого давления ускоряется при добавлении частиц никеля.



Рис. 12.3. Теплота взрывчатого превращения пироланта на основе НП значительно увеличивается в области низкого давления при добавлении частиц никеля

Характеристики дыма и воспламеняющие способности воспламенителей оцениваются с помощью микроракетного двигателя. Время задержки воспламенения и скорость нарастания давления измеряются посредством преобразователя давления, прикрепляемого к камере сгорания. Как показано на рис. 12.4, источник видимого света (галогенвольфрамовая лампа) и лазер на основе двуокиси углерода располагаются так, чтобы их лучи пересекали облако дыма, выбрасываемого через сопло ракетного двигателя. Детектор света (фототранзистор) и детектор лазерного луча (пирометр) располагаются на противоположной стороне от источников видимого света и лазера, так что дым, выбрасываемый через сопло, проходит между источниками света и детекторами [7].

Твердое топливо, используемое для микроракетного двигателя, является обычным двухосновным топливом, состоящим из НЦ, НГл и диэтилфталата. Топливо формуется в виде шашек торцевого горения с диаметром 110 и длиной 20 мм. Критическое сечение сопла подбирается для создания в камере сгорания стабильного давления около 5 МПа. Воспламенитель состоит из петарды инициатора, небольшого количества пороха бустерного заряда и основной шашки воспламенителя. Концентрация дыма определяется как функция массы основного заряда воспламенителя. Когда вышеупомянутый пиролант на основе НП использу-

ется в качестве основного заряда воспламенителя, воспламенение не происходит и горение топлива также не осуществляется. Однако, когда применяется пиролант на основе НП-никель, то двухосновное топливо НЦ-НГл воспламеняется и в камере сгорания повышается давление. Профили давления и затухания света воспламенителей на основе бор-KNO₃ и НП-никель без зарядов твердого ракетного топлива показаны на рис. 12.5 и 12.6, соответственно.



Рис. 12.4. Экспериментальная установка для измерения дыма и пламени



Рис. 12.5. Затухание света и профиль давления при срабатывании воспламенителя БК (бор-KNO₃)



Рис. 12.6. Затухание света и профиль давления при срабатывании воспламенителя НП-никель

Очевидно, что затухание света воспламенителя НП-никель ниже, чем в случае воспламенителя бор-нитрат калия. Результаты показывают, что намного меньше дыма генерируется зарядом на основе НП-никель, чем зарядом на основе бор-нитрат калия. Результаты испытаний и профили давлений и затухания света с топливными зарядами представлены на рис. 12.7 и 12.8. Не имеется четкого различия в задержках воспламенения и в процессах нарастания давления в ракетном двигателе при использовании двух типов воспламенителей В-КNO₃ и НП-никель. Однако затухание света резко уменьшается, когда воспламенитель на основе состава B-KNO₃ заменяется на воспламенитель из состава НП-никель. Не имеется особенных различий в результатах измерения затухания между измерениями с помощью источника видимого света и лазера-CO₂.



Рис. 12.7. Профили затухания света и давления при воспламенении заряда в микроракетном двигателе с воспламенителем из состава бор-нитрат калия



Рис. 12.8. Затухание света и профили давления при воспламенении заряда в микроракетном двигателе с воспламенителем из состава НП-никель

На рис. 12.9 приведены результаты измерений затухания света в зависимости от массы заряда воспламенителей из составов бор-нитрат калия (БК) и НПникель с топливными зарядами в ракетном двигателе. Хотя затухание увеличивается с увеличением массы заряда воспламенителя из составов БК и НП-никель, однако затухание в случае воспламенителя из составов НП-никель намного ниже, чем у воспламенителя БК при одной и той же массе заряда воспламенителя.



Рис. 12.9. Затухание света за счет дыма из воспламенителей БК и НПникель, показывающее, что воспламенитель из состава НП-никель производит меньше дыма, чем воспламенитель из состава БК

12.6 Характеристики дыма и пламени ракетных двигателей

12.6.1 Бездымные составы и составы с уменьшенным дымообразованием

Так как нитроцеллюлоза является обогащенным горючим нитроэфиром, то нитрополимерное топливо с высоким содержанием нитроцеллюлозы генерирует черный дым в качестве продукта сгорания. Кроме этого, горение нитрополимерных топлив становится неполным при низких давлениях (ниже 3 МПа) и при этом образуется черный дым из частиц твердого углерода. Это неполное сгорание вызывается медленными скоростями реакций NO с альдегидами и CO в волне горения. Таким образом, нитрополимерные топлива уже не являются бездымными топливами в условиях горения при низком давлении.

Если нитрополимерное топливо состоит из стехиометрически сбалансированных ингредиентов, то продукты сгорания, истекающие из сопла ракеты, образуют пламя, которое является бездымным и показывает очень низкую видимую эмиссию. Однако реактивная струя становится желтоватой, если нитрополимерное топливо обогащается горючим. Это желтоватое пламя вызывается дожиганием частиц углерода, образующихся в камере сгорания. Частицы углерода горят на воздухе, который диффундирует в реактивную струю из атмосферы. Диффузионное смешение истекающих продуктов сгорания из сопла образует диффузионное пламя. За счет этого дожигания горение завершается образованием CO₂, H₂O и N₂ по ходу перемещения реактивной струи. Поэтому следа дыма не видно по траектории перемещения ракеты. На рис. 12.10 (а) показаны типовые траектории полета ракеты с зарядом из нитрополимерного топлива.

Если смесевое твердое топливо, состоящее из ПХА и углеводородного полимера, горит в ракетном двигателе, то в этом случае основными продуктами сгорания являются HCl, CO₂, H₂O и N₂ и также образуется небольшое количество радикалов, таких как •OH, •H и •CH. Эти продукты являются бездымными по природе, и образование частиц углерода не наблюдается. Реактивная струя испускает слабый видимый свет, но дожигания не происходит, потому что смесевые топлива на основе ПХА являются стехиометрически сбалансированными смесями и диффузионные пламена не образуются.



Рис. 12.10. Траектории полета ракеты с использованием зарядов из а) двухосновного топлива НЦ-НГл и b) алюминизированного смесевого топлива

Молекулы HCl образуют видимый белый туман, если пары воды присутствуют в атмосфере. Молекула HCl является ядрообразующим центром, окруженным молекулами H₂O, который образует каплю тумана, достаточно большую и видимую. Когда продукты сгорания смесевого твердого топлива на основе ПХА истекают из сопла ракетного двигателя в атмосферу, то виден след белого дыма по траектории полета ракеты повсюду, где относительная влажность воздуха превышает 40%. Кроме того, если температура атмосферы ниже 0°C (ниже 273 K), молекулы воды, образующиеся в продуктах сгорания, создают белый туман с молекулами HCl, даже если относительная влажность менее 40%. Таким образом, количество белого тумана, образующегося при горении смесевых твердых топлив на основе ПХА, зависит не только от влажности, но также от температуры и давления атмосферы.

В общем, смесевые топлива на основе ПХА для увеличения их удельного импульса в качестве горючего компонента содержат частицы алюминия, которые реагируют с компонентами окислителя в соответствии с реакцией:

$$2Al + 3/2 O_2 \rightarrow Al_2O_3$$
 и $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$

и в результате образуется окись алюминия (Al_2O_3) . Этот процесс окисления имеет место на поверхности каждой частицы алюминия в жидкой и/или твердой фазе. Большое число частиц алюминия агломерирует, образуя крупные частицы окиси алюминия с диаметром порядка от 0,1 до 1 мм. Когда эти частицы диспергируются из сопел в атмосферу, образуется плотный белый дым по следу полета ракеты. В общем, массовая доля частиц алюминия, содержащихся в составах высокоэнергетических смесевых твердых топлив, колеблется в диапазоне от 0,10 до 0,18 и большинство их белого дыма вызывается диспергированием частиц окиси алюминия в атмосфере. На рис. 12.10 (b) показан типичный дымовой след ракеты с зарядом из алюминизированного смесевого твердого топлива.

Смесевые топлива на основе ПХА без частиц алюминия называются топливами с уменьшенным дымообразованием и применяются в тактических ракетах, чтобы замаскировать место запуска и траекторию полета ракеты. Видимого дыма не образуется, когда относительная влажность атмосферы менее 40%. Однако, так как имеется тенденция к возникновению высокочастотных колебаний при горении в камере сгорания при отсутствии твердых частиц, которые выполняют функции по поглощению колебательной энергии, то для получения топлив с уменьшенным дымообразованием все же требуется массовая доля 0,01-0,05 металлических частиц. Эти частицы и/или частицы их окислов генерируют весьма тонкие дымовые следы. След белого дыма включает белый туман, генерируемый молекулами HCl и парами конденсированной воды во влажной атмосфере. AGARD выполнила классификацию дыма, основанную на количестве первичного и вторичного дыма.



Рис. 12. Классификация дыма по AGARD

АА означает минимальный дым, АС соответствует уменьшенному дымообразованию и СС относится к сильному дыму.

Количество первичного дыма измеряется за счет передачи облака реактивной струи, определяемой по следующей зависимости:

$$AGARDP = 1 - \exp\left\{-\sum_{i} (\%Mpi \cdot Ni / SGi)\right\}$$

Если AGARDP $\leq 0,35 \rightarrow$ классификация "А" Если AGARDP $\leq 0,9 \rightarrow$ классификация "В" Если AGARDP $> 0,9 \rightarrow$ классификация "С"

В отличие от первичного дыма, определяемого конденсированной фазой, вторичный дым является более сложным, так как зависит от присутствия HCl и H₂O в реактивной струе. Он связан с порогом относительной влажности для конденсации в результате насыщения. Вторичный дым определяется исходя из следующей зависимости:

$$RH_{o\kappa p.} = 100(K - f_{o \delta u \mu.} \cdot 0, 16589),$$

$$f_{o \delta u \downarrow} = f_{H_2 O} + f_{H C l} + f_{H F}$$

Если 90% $< RH_{okp.} < 100\% \rightarrow$ Классификация "А" Если 55% $< RH_{okp.} < 90\% \rightarrow$ Классификация "В" Если $RH_{onp.} < 55\% \rightarrow$ Классификация "С"

где *RH* – относительная влажность;

Мрі – массовая доля конденсирующихся *і* – химических веществ;

Ni – оптические свойства *i* – химических веществ;

SGi – удельная плотность *i* – химических веществ;

*RH*_{окр.} – относительная влажность в состоянии насыщения;

К – коэффициент снижения (депрессии) насыщения;

f – молярная доля.

Иногда оценивается риск образования кислотного облака (кислотных дождей). Здесь было предложено несколько условий:

 $RH < RH_{\kappa pum}$ E < 2 ppm (концентрация паров HCl) t > tp + 40 c.

12.6.2 Подавление реактивной струи

Дожигание имеет место, когда продукты сгорания твердых топлив истекают из сопла в атмосферу [11-13]. Так как продукты сгорания, выбрасываемые из сопла, обогащены горючим, содержащим СО, Н₂, С_(тв.) и/или частицы расплавленно-го металла, то эти газы и частицы мгновенно воспламеняются и сгорают при смешении с окружающим воздухом с образованием пламени при дожигании, то есть реактивной среды. Различные проблемы возникают в результате образования пламени при дожигании, такие как инфракрасное излучение, свечение и иониза-

ция молекул, присутствующих по периферии пламени. Это дожигание является доминирующим в энергетике твердых топлив и зависит от аэродинамического процесса смешения в атмосфере [11].

Ракетное сопло включает 2 участка: сужения и расширения. Скорость течения в камере сгорания увеличивается от дозвуковой в сужающейся части сопла до звуковой скорости в критическом сечении сопла, до сверхзвуковой скорости в расширяющей части (раструбе) сопла. Скорость потока достигает максимума на выходе из сопла. С другой стороны, температура и давление в камере сгорания уменьшаются последовательно по направлению потока в сопле и достигает минимальных значений на выходе из сопла. Температура продуктов сгорания в сопле изменяется по мере изменения коэффициента расширения площади в сопле є, где $\varepsilon = A_e/A_t$; где A_e – площадь выходного сечения сопла, а A_t – площадь критического сечения сопла. Два типа потоков (течений) в сопле, как полагают, определяют химические составы продуктов сгорания в направлении истечения: равновесный поток и замороженный поток. В случае равновесного потока химический состав газообразных продуктов сгорания в сопле изменяется с изменением давления и температуры. В случае замороженного потока химическая реакция не происходит в сопле и поэтому химический состав остается неизменным при течении через сопло, температура продуктов сгорания уменьшается в адиабатическом расширяющемся потоке.

На рис. 12.11 показана структура реактивной струи, создаваемой при истечении через сопло.



 L_s : Первичное пламя L_f : Вторичное пламя



Реактивная струя состоит из первичного и вторичного пламени [11]. Первичное пламя образуется выходящими продуктами сгорания из ракетного двигателя без влияния окружающей атмосферы. Первичное пламя состоит из наклонных ударных волн и волн расширения в результате взаимодействия с атмосферным давлением. Структура зависит от коэффициента расширения сопла, как описано в приложении С. Поэтому диффузионное смешение с окружающим воздухом происходит в первичном пламени. Вторичное пламя образуется при смешении истекающих из сопла продуктов сгорания с окружающим воздухом. Размеры вторичного пламени зависят не только от газообразных продуктов сгорания, вытекающих из сопла, но и от коэффициента расширения сопла. Нитрополимерное твердое топливо, состоящее из ξ_{HII} (0,466), ξ_{HIC} (0,369), $\xi_{ДЭФ}$ (0,104), $\xi_{этилцентралит}$ (0,029) и $\xi_{стеарат Pb}$ (0,032), используется в качестве эталонного топлива для определения эффекта подавления реактивной струи. Характеристики скорости горения твердых ракетных топлив представлены на рис. 6.31. Так как нитрополимерное топливо обогащено горючим, то газообразные продукты при истечении образуют с окружающим воздухом горячую газообразную смесь, которая воспламеняется, и происходит процесс дожигания на некотором расстоянии после выхода из сопла. Основными продуктами сгорания в камере сгорания являются CO, H₂, CO₂, N₂ и H₂O, горючими компонентами CO и H₂, мольные доли которых в критическом сечении сопла составляют ξ_{CO} (0,47) и ξ_{H_2} (0,24).

12.6.2.1 Влияние подавления химической реакции

Соли калия, как известно, действуют как подавители самопроизвольного воспламенения и образования углеводородных пламен, возникших за счет взаимной диффузии с окружающим воздухом. Сообщалось, что соли калия действуют в качестве замедлителей химической реакции в пламенах нитрополимерных твердых топлив. Два типа солей калия используются для подавления реактивной струи: нитрат калия (KNO₃) и сульфат калия (K₂SO₄). Концентрация солей обычно варьируется для определения их области эффективности как подавителей реактивной струи.

На рис. 12.12 показан типичный ряд фотографий нитрополимерного твердого топлива, обработанного нитратом калия.



Рис. 12.12. Фотографии пламени реактивных струй, показывающие, что размеры вторичного пламени уменьшаются с увеличением концентраций KNO₃ Фотографии свидетельствуют о влиянии концентрации KNO₃ от 0,68 до 1,14% на величину вторичного пламени. Каждый их этих экспериментов был выполнен при одних и тех же условиях: давлении в камере сгорания 8,0 МПа и коэффициенте расширения сопла 1,0. Хотя наблюдается небольшое влияние на первичное пламя, однако вторичное пламя, несомненно, уменьшается при добавлении подавителя пламени. Вторичное пламя почти полностью подавляется при добавлении 1,14% KNO₃. Сопло, используемое здесь, состоит лишь из сужающейся части, то есть выход сопла находится в области критического сечения.

На рис. 12.13 показан размер зоны вторичного пламени как функции концентрации KNO₃ при давлении в камере сгорания 4 МПа с $D_t = 5$ мм и коэффициентами расширения сопла $\varepsilon = 6,3$ и 11,7. Четкого различия для различных величин ε не видно. Очевидно, что зона сжимается с увеличением концентрации KNO₃ и увеличением массовой доли атомов калия, содержащихся в топливе.



Рис. 12.13. Уменьшение (усадка) зоны вторичного пламени за счет подавления ее при вводе KNO_3 при $\varepsilon = 6,3$ и 11,7

На рис. 12.14 показана величина зоны вторичного пламени как функции концентрации K_2SO_4 при давлении в камере сгорания 4 МПа с $D_t = 5$ мм и $\varepsilon = 1$. Подобно KNO₃, K_2SO_4 является эффективным подавителем пламени. Длина вторичного пламени укорачивается по мере того, как $\xi_{(K_2SO_4)}$ или $\xi_{(K)}$ увеличивается.



Рис. 12.14. Уменьшение (усадка) зоны вторичного пламени при подавлении вводом K_2SO_4 при $\xi = 1$

Рис. 12.15. Уменьшение зоны вторичного пламени при его подавлении вводом K_2SO_4 при $\varepsilon = 4$

На рис. 12.15 показана величина зоны вторичного пламени как функции концентрации K_2SO_4 при давлении в камере сгорания 12 МПа с $D_t = 9,3$ мм и $\varepsilon = 4$. На рис. 12.16 показано распределение температуры вдоль центральной оси перемещения продуктов сгорания, измеренное посредством термопар, расположенных соответствующим образом, при условиях, соответствующих данным на рис. 12.15. Температура уменьшается как с увеличением расстояния от выхода сопла, так и с увеличением $\xi_{(K_2SO_4)}$ на одном и том же расстоянии от сопла. Важно отметить, что температура продуктов сгорания уменьшается при добавлении K_2SO_4 . Она уменьшается с 910 до 700 К при добавлении 2% K_2SO_4 . Эта температура уменьшается в достаточной степени, чтобы ингибировать воспламенение перемешанной (взаимно диффундирующей) смеси продуктов сгорания и окружающего воздуха, тем самым предупреждая возникновение вторичного пламени.



Расстояние от сопла, м

Рис. 12.16. Температура вдоль траектории течения выхлопных газов из сопла и влияние концентрации K₂SO₄

12.6.2.2 Влияние расширения сопла

На рис. 12.17 показан ряд фотографий пламени при дожигании, получаемого, когда нитрополимерное твердое топливо без подавителя реактивной струи горит в камере сгорания, и продукты сгорания истекают через сопло в окружающий воздух. Физическая форма светящегося пламени изменяется значительно при изменении степени расширения сопла. Температура продуктов сгорания на выходе из сопла уменьшается, и скорость потока на выходе из сопла растет с увеличением є при постоянном давлении в камере сгорания.



Рис. 12.17. Фотографии пламени реактивных струй, показывающих, что размеры вторичного пламени уменьшаются по мере увеличения коэффициента расширения сопла

Если используется сужающееся сопло, то есть поток продуктов сгорания выходит из сопла со звуковой скоростью, происходит дожигание и образуется относительно большое вторичное пламя [11]. Если раструб крепится к горловине сопла, так что коэффициент расширения є увеличивается, то температура продуктов сгорания на выходе из сопла уменьшается и скорость потока увеличивается из-за процесса адиабатического расширения. Однако температура продуктов сгорания имеет тенденцию увеличиваться или уменьшаться за счет образования "алмазного" направленного потока при выходе из сопла, как показано на рис. С.6; Приложение С. Светящееся пламя отрывается от выхода сопла и размер вторичного пламени также уменьшается с увеличением є. Однако положение конца светящегося пламени остается неизменным. Когда коэффициент расширения становится равным $\varepsilon = 2.3$, дожигания не происходит и вторичное пламя исчезает. Эти результаты показывают, что возникновение режима дожигания зависит от температуры расширяющихся продуктов сгорания на выходе из сопла. Если температура высокая, то продукты сгорания, выходящие из сопла, воспламеняются сразу же при смешении с потоком окружающего воздуха, тем самым создавая светящееся пламя.

12.7 Уменьшение количества HCl при сгорании топлив на основе перхлората аммония

12.7.1 Основные положения уменьшения выброса HCl

Перхлорат аммония (ПХА) является одним из наиболее важных носителей кислорода в составах смесевых твердых топлив. Кроме того, смесевые твердые топлива на основе ПХА демонстрируют превосходные баллистические свойства, такие как скорость горения, показатель в законе скорости горения, температурная чувствительность при сравнении со всеми другими твердыми топливами. Кроме этого ПХА используется в качестве окислителя в пиролантах, применяемых для изготовления газогенераторов, воспламенителей, трассеров благодаря высокому тепловому потоку и их высоким скоростям горения по сравнению с другими пиролантами. В отличие от перхлоратов щелочных металлов, таких как перхлорат калия (KClO₄) и перхлорат натрия (NaClO₄), ПХА обладает преимуществом полного превращения в газообразные продукты реакции. Твердые топлива, состоящие из частиц кристаллического ПХА и полимерных углеводородов, таким образом, производят газообразные продукты сгорания без конденсированных частиц. Полная схема реакции может быть представлена в виде:

 NH_4ClO_4 + углеводородный полимер $\rightarrow N_2$, CO_2 , CO, H_2O , HCl

Таким образом, ПХА является ценным окислителем для получения бездымных твердых топлив или бездымных газогенераторов. Однако, так как продукты сгорания смесевых твердых топлив на основе ПХА содержат относительно высокую концентрацию хлорида водорода (HCl), образуется белый дым, если продукты сгорания истекают из сопла во влажную атмосферу. Когда молекулы HCl диффундируют в воздух и сталкиваются с молекулами H₂O, в нем образуется кислотный туман, который усиливает видимый белый дым. Типичными примерами являются смесевые твердые ракетные топлива, используемые в ракетных двигателях. Согласно экспериментальным наблюдениям белый дым образуется, когда относительная влажность превышает 40%. Таким образом, смесевые твердые топлива на основе ПХА без каких-либо частиц металла называются твердыми топливами с уменьшенным дымообразованием. С другой стороны, след белого дыма всегда виден при горении алюминизированных твердых ракетных топлив на основе ПХА при любых атмосферных условиях. Поэтому алюминизированные смесевые твердые топлива на основе ПХА называются дымными твердыми топлива-ΜИ.

Американский Спейс-Шаттл, например, имеет два больших твердотопливных ускорителя для его запуска. Твердое топливо ускорителей имеет следующий состав:

Химические компоненты	Массовая доля	
Перхлорат аммония	0,70	Окислитель
Полибутадиенакрилонитрил (PBAN)	0,14	Горючесвязующее
Алюминий	0,16	Горючее

Поэтому два ускорителя образуют большие количества газообразных и конденсированных продуктов, включая HCl, которые выбрасываются в атмосферу. Если газообразный HCl диффундирует во влажный воздух, то HCl конденсируется, образуя соляную кислоту в виде тумана, который перерастает в кислотный дождь, если он присутствует на достаточном уровне для образования больших капель. В таблице 12.8 приведен пример расчета количества газообразного хлористого водорода HCl, который образуется, и площади, подвергаемой кислотному дождю, если достаточная влажность обеспечивается в атмосфере. Хотя количество HCl, которое производится, достаточно велико, Спейс Шаттл запускается с восточного побережья полуострова Флорида (мыс Канаверел) и продукты сгорания рассеиваются над Атлантическим океаном.

Таблица 12.8. Образование кислотного тумана при срабатывании ускорителей Спейс-Шаттл

Масса топлива двух ускорителей	500×10^3 кг/ускоритель $\times 2 =$ = 1000 · 10 ³ кг = 10 ⁶ кг
Массовая доля HCl, содержащаяся в	0,217
топливе двух ускорителей	1000 103 0017 0017 106
Общая масса НСІ в продуктах сгорания	$1000 \times 10^{5} \times 0.217 = 0.217 \cdot 10^{6} \text{Kr}$
Хлористоводородная (соляная) кислота	0,372% в воде = 538·10 ³ кг = 493 м ³
Площадь, подвергнутая выпадению	22км×22 км
1мм кислотного дождя, состоящего из	
0,1% соляной кислоты	

Так как ПХА является ценным окислителем из-за его высокого кислородного совершенства, относительной безопасности при обращении и относительно низкой стоимости по сравнению с другими окислителями, то его трудно заменить на другие окислители бесхлорного типа. Тем не менее, ряд различных типов топлив был предложен для исключения HCl из продуктов сгорания.

12.7.2 Уменьшение выделения HCl за счет образования хлоридов металлов

Высокотемпературные молекулы HCl имеют тенденцию реагировать с частицами металлов. Если частицы соединений натрия или частицы магния вводятся в состав смесевых твердых топлив на основе ПХА, то образуются хлориды натрия или магния. В общем, наиболее широко частицы алюминия включаются в составы топлив на основе ПХА. Однако атомы Cl или молекулы Cl₂, образующиеся при разложении ПХА, реагируют с молекулами воды, образуя молекулы HCl. Химические вещества, содержащие атомы Na или Mg, реагируют с HCl после их термического разложения.

Если нитрат натрия (NaNO₃) вводится в состав топлива на основе ПХА, то концентрация молекул HCl уменьшается в соответствии с реакцией:

 $NH_4ClO_4 + NaNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + NaClO_4 \rightarrow$ получение NaCl

 \rightarrow Na₂O + HCl \rightarrow получение NaCl

Таким образом, число молекул HCl уменьшается, если частицы нитрата натрия вводятся в состав топлив на основе ПХА. Этот класс топлив называется твердыми топливами с "поглотителем". На рис. 12.8 приведены результаты расчетов тепловых равновесий твердых ракетных топлив на основе ПХА с "поглотителем" как функции массовой доли нитрата натрия ξ (NaNO₃). Топливо на основе ПХА без NaNO₃, ξ (0,0) состоит из массовых долей ξ (ПХА) = 0,85 и ξ (НТРВ) = 0,15. Газообразный хлористый водород, образующийся в продуктах сгорания топлива на основе ПХА, превращается в NaCl, который является стабильным и безопасным для окружающей среды.



Рис. 12.18. Мольные доли HCl и NaCl, полученные в топливах на основе ПХА с поглотителями как функции ζ(NaNO₃)

Если частицы магния включаются в состав топлива на основе ПХА, то они реагируют с молекулами HCl, образующимися в камере сгорания, в соответствии с реакцией:

$$NH_4ClO_4 + Mg \rightarrow MgO + MgCl_2 + HCl$$

 $\rightarrow MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$
 $\rightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow$ получение MgCl₂,

в результате которой образуется хлорид магния. Таким образом, число молекул HCl уменьшается, если частицы магния включаются в состав пиролантов на основе ПХА. Этот класс топлив называется "нейтрализованными топливами". На рис. 12.19 показаны продукты сгорания нейтрализованных твердых топлив как функции $\zeta(Mg)$. Топливо на основе ПХА без магния $\zeta(0,0)$ состоит из $\zeta(\Pi XA) = 0.85$ и $\zeta(HTPB) = 0.15$.


Рис. 12.19. Мольные доли продуктов сгорания нейтрализованных топлив на основе ПХА как функции ξ(Mg)

Газообразный HCl, находящийся в продуктах сгорания топлива на основе ПХА, превращается в хлорид магния, который стабилен и безвреден для окружающей среды. Удельные импульсы топлив с поглотителем и нейтрализованных топлив приведены как функции $\xi(NaNO_3)$ или $\xi(Mg)$ на рис. 12.20.



Рис. 12.20. Удельные импульсы топлив с поглотителем и нейтрализованных смесевых топлив на основе ПХА как функции ζ (NaNO₃) или ζ (Mg)

Так как частицы магния действуют как компонент горючего аналогично частицам Al, то удельный импульс нейтрализованных топлив увеличивается с

увеличением ξ (Mg). Хотя NaNO₃ действует как компонент окислителя, удельный импульс не может увеличиваться при замене ПХА на NaNO₃. Таким образом, удельный импульс топлив с поглотителем уменьшается с увеличением ξ (NaNO₃).

12.8 Уменьшение инфракрасного излучения от продуктов сгорания

Основные инфракрасные излучения от газообразных продуктов сгорания твердых топлив вызываются высокотемпературными молекулами CO_2 и H_2O . Когда нитрополимерные топлива или топлива на основе ПХА горят, то образуются большие количества высокотемпературных молекул CO_2 и H_2O . Если эти твердые топлива сгорают не полностью из-за их составов, обогащенных горючим, то вместо молекул CO_2 и H_2O образуются большие количества углеводородных фрагментов и твердых частиц углерода. Эти фрагменты и частицы испускают непрерывный спектр излучений, включая инфракрасное. Невозможно уменьшить инфракрасное излучение от этих продуктов сгорания.

На рис. 12.21 показаны продукты сгорания смесевых твердых топлив ПХА-НТРВ и гексоген-НТРВ. Большие количества H_2O , HCl и CO₂ образуются, когда сгорает твердое топливо ПХА-НТРВ с $\xi_{\Pi XA}$ (0,85). Молекулы H_2O , HCl и CO₂ испускают инфракрасное излучение. С другой стороны, ни CO₂, ни C_(тв.) не образуются, если сгорает топливо типа гексоген-НТРВ, включающее $\xi_{гексоген}$ (0,85).



Рис. 12.21. Мольные доли продуктов сгорания, образующихся при сгорании твердых топлив типа ПХА-НТРВ и гексоген-НТРВ

Вместо этого, большие количества CO, H_2 и N_2 образуются в качестве основных продуктов сгорания. Однако инфракрасное излучение не испускается молекулами H_2 и N_2 . Хотя молекулы CO образуются при $\xi_{\text{гексоген}}$ (0,85), однако инфракрасное излучение, испускаемое этими молекулами, меньше, чем от молекул H_2 O и CO₂.

Ссылки

- 1. Gaydon, A.G., and Wolfhard, H. G., Flamrs: Their Structure, Radiation and Temperature, Third Edition (revised), Chapman and Hall, London (1970).
- 2. Sturman, B., An Introduction to Chemical Thermodynamics, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO (2004), Chapter 3.
- **3.** Kosanke, K.L., and Kosanke, B.J., The Chemistry of Colored Flame, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO (2004), Chapter 9.
- 4. Hosoya, M., and Hosoya, F., Science of Fireworks, Thokai University Press, Tokyo (1999).
- **5.** Shimizu, T., Chemical Components of Fireworks Compositions, Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO (2004), Chapter 2.
- 6. Energetic Materials Handbook, Japan Explosives Society, Kyoritsu Shuppan, To-kyo (1999).
- Koch, E.C., Dochnahl, A., IR Emission Behavior of Magnesium/Teflon/Viton (MTV) Compositions, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 25, 2000, pp. 37-40.
- 8. Koch, E.C., Review on Pyrotechnic Aerial Infrared Decoys, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 3-11.
- **9.** Gillard, P., and Roux, M., Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges. Part I: Non-Stationary Measurement of the Temperature by Means of a Two-Color Pyrometer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 72-79.
- **10.** Taylor, M.J., Spectral Acquisition and Calibration Techniques for the Measurement of Radiative Flux Incident upon Propellant, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 28, 2003, pp. 18.
- Iwao, I., Kubota, N., Aoki, I., Furutani, T., and Muramatsu, M., Inhibition of Afterburning of Solid Propellant Rocket, Explosion and Explosives, Industrial Explosives Society Japan, Vol. 42, No.6, pp.366-372 (1981) or Translation by Heimerl, J. M., Kingenberg, G., and Seiler, F., T 3/86, Ernst-Mach-Institut Abteilung für Ballistik, Fraunhofer-Gesellschaft, Weil-am-Rhein (1986).
- 12. Gillard, P., de Izarra, C., and Roux, M., Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges. Part II; Characterization by Fast Visualization and Spectroscopic Measurements, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 80-87.
- 13. Blanc, A., Deimling, L., and Eisenreich, N., UN- and IR-Signatures of Rocket Plumes, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 27, 2002, pp. 185-189.

Глава 13 Неустановившееся горение твердых топлив и пиролантов

13.1 Переход к воспламенению

Воспламенение энергетического материала, такого как твердое топливо или пиролант, инициируется теплом, подаваемым к поверхности за счет теплопроводности, конвективной и/или радиационной теплопередачи [1, 2]. За счет теплопроводности тепло подается к энергетическому материалу с помощью конденсированных частиц, диспергированных на воспламеняемой поверхности. Например, воспламенитель, изготовленный из частиц бора и нитрата калия, генерирует большое число частиц окисла бора, температура которых превышает 3000 К. Теплопередача за счет теплопроводности от горячих частиц окисла к поверхности энергетического материала увеличивается до температуры последних. Начинается экзотермическая реакция газификации, и реакционные газы отходят от поверхности энергетического материала. Эти реакционные газы затем образуют высокотемпературные продукты сгорания, и устанавливается воспламенение.

Когда образуются высокотемпературные газы при воздействии потока продуктов сгорания воспламенителя на поверхность энергетического материала, имеет место конвективная теплопередача и температура поверхности повышается. Как и в случае прогрева за счет теплопроводности, происходит экзотермическая реакция и образуются реакционные газы. Если реакционный световой излучатель излучает на поверхность энергетического материала, то температура поверхности также повышается, и на поверхности имеет место экзотермическая газификация. После этого устанавливается воспламенение энергетического материала. Задержка воспламенения возникает не только в результате процесса теплопередачи, но также и в результате различных физико-химических процессов.

13.1.1 Конвективное воспламенение и воспламенение за счет теплопроводности

Когда высокотемпературный газовый поток проходит над поверхностью энергетического материала, имеет место конвективная теплопередача, и температура поверхности увеличивается. Когда температура достигает температуры разложения, происходит реакция газификации либо эндотермически, либо экзотермически. Тепло, передаваемое к поверхности, также передается вовнутрь материала и одновременно увеличивает его температуру. Газообразные продукты разложения на поверхности и выше реагируют, выделяя тепло, и затем часть тепла передается обратно к разлагающейся поверхности. Если тепла достаточно для реализации процесса саморазложения на поверхности, то воспламенение энергетического материала устанавливается окончательно. Процесс, ответственный за увеличение температуры в конденсированной фазе, представлен на рис. 13.1.





Так как инициирование разложения зависит от теплового потока, передаваемого потоком высокотемпературного газа, то процесс воспламенения зависит от различных параметров газового потока, таких как температура, скорость потока, давление и физико-химические свойства газа.

Тепловой поток, передаваемый от потока газа к поверхности энергетического материала q, описывается зависимостью

$$q = h_g \left(T_g - T_s \right), \tag{13.1}$$

где $h_{\rm g}$ – коэффициент теплопередачи, $T_{\rm g}$ – температура газового потока, который течет параллельно поверхности, $T_{\rm s}$ – температура поверхности энергетического материала. Коэффициент теплопередачи зависит от различных параметров, таких как скорость газового потока $u_{\rm g}$, физических размеров канала течения, свойств газа и шероховатости энергетического материала. Коэффициент теплопередачи задается через безразмерные параметры, такие как

$$Nu = cRe^{m}Pr^{n}, (13.2a)$$

где Nu – число Нуссельта; Re – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля; c, m и n – константы. В случае газового потока над гладкой поверхностью энергетического материала числа Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля выражаются так:

$$Nu = h_{gx} x_g / k_g$$
(13.2b)

$$Re = \rho_g u_g x / \mu_g \tag{13.3}$$

$$Pr = c_g \mu_g / \lambda_g, \tag{13.4}$$

где c_g – удельная теплоемкость, μ_g – вязкость, λ_g – удельная теплопроводность газового потока. В случае потока газа над гладкой поверхностью число Нуссельта характеризуется как

$$Nu = 0.322 Pr^{1/3} Re^{1/2}, (13.2c)$$

где x – расстояние от ведущего края гладкой поверхности; h_{gx} – коэффициент теплопередачи от газового потока к гладкой поверхности на расстоянии x от ведущего края гладкой поверхности. В случае круглого канала

$$Nu = 0,322 Pr^{1/3} Re^{3/4}, (13.2d)$$

где Nu = $h_g d/\lambda_g$ и Re = $u_g \rho_g d/\mu_g$, где d – внутренний диаметр перфорированного круглого канала. Сочетая уравнение теплопередачи (13.2) с соответствующими начальными и граничными условиями, а также с уравнением теплопроводности в твердой фазе энергетического материала, может быть получен тепловой поток, передаваемый из газовой фазы в твердую.

На рис. 13.2 представлен результат расчета теплового потока, передаваемого из основного поперечного потока к гладкой пластине как функции скорости поперечного потока, основанного на уравнениях (13.1) и (13.2c). Значения параметров, используемых для расчета, следующие: x = 0.4 м; $c_g = 1.55$ кДж/кг·К; $\lambda_g = 8.4 \cdot 10^{-4}$ кДж/с·м·К; $\mu_g = 4.5 \cdot 10^{-5}$ кг/с·м; $\rho_g = 2.25$ кг/м³; $M_g = 246$ кг/кмоль при p = 2 МПа. Температура основного потока газа составляет $T_g = 2630$ K, температура гладкой поверхности $T_s = 600$ K. С увеличением скорости потока тепловой поток увеличивается.



Рис. 13.2. Тепловой поток, передаваемый к гладкой пластине в пограничном слое, изображенный в координатах $\ln q$ как функция $u_{\rm g}$

13.1.2 Радиационное воспламенение

Когда радиационная энергия высокой интенсивности направляется на поверхность энергетического материала, поверхность абсорбирует тепло, и ее температура повышается. Если топливо является оптически полупрозрачным, то часть радиационной энергии проникает вовнутрь топлива за счет абсорбции, где энергия и поглощается. Когда температура поверхности топлива достигает температуры разложения, образуются реагирующие газообразные материалы на поверхности и выше за счет эндотермической или экзотермической реакции разложения [1, 2]. Когда реакция в газовой фазе устанавливается и температура увеличивается за счет реакции, температура под поверхностью увеличивается за счет теплопроводности. Если реакция на поверхности продолжается после прекращения подачи радиационной тепловой энергии от внешнего теплового источника, то воспламенение энергетического материала считается установившимся.

На рис. 13.3 показаны границы воспламенения двухосновных топлив при радиационном нагреве. По мере того, как интенсивность падающего радиационного потока J_f увеличивается, время радиационного нагрева, необходимое для достижения воспламенения τ_{ig} , становится короче. По мере того, как топливо становится непрозрачным за счет добавления сажи, τ_{ig} становится также короче при постоянном значении I_f или I_f становится меньше при постоянном τ_{ig} . При проникновении в глубину абсорбция уменьшается, и основная часть радиационной энергии абсорбируется на поверхности воспламенения топлива.



Рис. 13.3. Критерии радиационного воспламенения двухосновных топлив с сажей и без нее

При упрощенном анализе, основанном на нагреве за счет теплопроводности под поверхностью горения, время воспламенения может быть представлено следующим образом [2]:

$$\tau_{ig} = \frac{\pi}{4} a_p \left[\frac{\rho_p c_p (T_g - T_0)}{I_f} \right]^2$$
(13.5)

Общая падающая радиационная интенсивность потока E_f составляет

$$E_{f} = I_{f}\tau_{ig} = \frac{\pi}{4} \frac{\lambda_{p}\rho_{p}c_{p}(T_{g} - T_{0})^{2}}{I_{f}}$$
(13.6)

Линейная зависимость ln $\tau_{ig} \sim -2 \ln I_f$ и, следовательно, $\tau_{ig} \sim I_f^{-2}$, наблюдается для двухосновных топлив, как показано на рис. 13.3.

13.2 Воспламенение для обеспечения горения

13.2.1 Описание процесса воспламенения

Воспламенение включает процесс реакции окислителя и фрагментов горючего, которые образуются на поверхности энергетического материала, причем эта реакция выделяет тепло, необходимое для достижения устойчивого горения. Температура поверхности вначале увеличивается за счет дополнительного тепла при условии использования внешних средств для воспламенения. Когда температура энергетического материала на его поверхности или только под ней достигает температуры разложения, то реакционноспособный окислитель и фрагменты горючего производятся на нагреваемой поверхности и выше. Эти фрагменты затем реагируют, выделяя тепло и высокотемпературные продукты реакции.

Полагают, что компонент окислителя О и компонент горючего F, реагируют, образуя продукт реакции P в направлении горения *x*. Реакция выражается следующим образом:

$$aO + F \rightarrow bP$$
,

где *а* и *b* – указывают на стехиометрию реакции. Массовое уравнение химических веществ в газовой фазе описывается следующим образом:

$$(\partial Y_{\rm O} / \partial t) + u_g (\partial Y_{\rm O} / \partial x) = D (\partial^2 Y_{\rm O} / \partial x^2) - a Y_{\rm O} Y_{\rm F} Z_g \exp(-E_g / RT), \qquad (13.7)$$

$$(\partial Y_{\rm F} / \partial t) + u_g (\partial Y_{\rm F} / \partial x) = D (\partial^2 Y_{\rm F} / \partial x^2) - a Y_{\rm O} Y_{\rm F} Z_g \exp(-E_g / RT), \qquad (13.8)$$

где x – расстояние вдоль направления реакции, t – время, $Y_{\rm O}$ и $Y_{\rm F}$ – концентрации окислителя и фрагментов горючего, соответственно, $u_{\rm g}$ – скорость потока реакционноспособного газа, $E_{\rm g}$ – энергия активации в газовой фазе, R – универсальная газовая постоянная, $Z_{\rm g}$ – предэкспоненциальный множитель, D – коэффициент диффузии между O и F.

Уравнение энергии для реакционноспособного газа задается следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_g \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda_g \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \left(Q_g / \rho_g c_g \right) \cdot Y_0 Y_F Z_g \exp\left(-E_g / RT\right),$$
(13.9)

где ρ – плотность, c – удельная теплоемкость, Q – теплота реакции и значок g означает газовую фазу.

Уравнение энергии в твердой фазе выражается в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_p \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda_g}{\rho_p c_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_p}{c_p} Z_p \exp\left(-E_p / RT\right) + \frac{1}{\rho_p c_p} \cdot \frac{\partial I}{\partial x}, \quad (13.10)$$

где u_p – регрессионная скорость конденсированной фазы, I – радиационная абсорбция твердой фазы и значок p означает конденсированную фазу. Скорость термического разложения на поверхности выражается уравнением Аррениусовского типа; скорость регрессии задается:

$$u_p = Z_s \exp(-E_s / RT_s),$$
 (13.11)

где значок *s* означает регрессионную (убывающую) поверхность. Уравнение (13.11) описывает, что скорость регрессии растет с увеличением температуры регрессивной поверхности T_s .

Если процесс воспламенения происходит в условиях постоянного давления, то уравнение количества движения выражается следующим образом:

$$p = constant$$
 (13.12)

и уравнение неразрывности масс выражается как

$$\rho_p u_p = \rho_g u_g \tag{13.13}$$

Уравнения (13.7)-(13.13) используются для оценки процессов воспламенения энергетических материалов при соответствующих начальных и граничных условиях. В общем, условия в тепловом поле для воспламенения задаются так:

$$T(x, 0) = T_0$$

$$T(-\infty, t) = T_0$$

$$T(0^-, t) = T(0^+, t)$$

$$\lambda_g (\partial T / \partial x)_{0^+, t} = \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^-, t}$$

и условия концентрационного поля при воспламенении задаются следующим образом:

$$Y_{O}(x, 0) = Y_{O}(+\infty, t) = Y_{O}^{\infty}$$

$$Y_{F}(x, 0) = Y_{F}(+\infty, t) = 0$$

$$\left(\rho_{p}u_{p}Y_{O}\right)_{0^{-}} = \left\{\rho_{g}u_{g}Y_{O} - \rho_{g}D(\partial Y_{O} / \partial x)\right\}_{0^{+}}$$

$$\left(\rho_{p}u_{p}Y_{F}\right)_{0^{-}} = \left\{\rho_{g}u_{g}Y_{F} - \rho_{g}D(\partial Y_{F} / \partial x)\right\}_{0^{+}},$$

где 0^+ означает газовую фазу на регрессивной (убывающей) поверхности и 0^- означает конденсированную фазу на регрессионной поверхности.

В твердой фазе, значительно ниже регрессионной (убывающей) поверхности, второй и третий члены уравнения (13.10) могут быть незначительными, потому что химической реакции не происходит, и энергия лучеиспускания не проникает через убывающую поверхность. Поэтому уравнение (13.10) выражается так:

$$(\partial T / \partial t) + u_p (\partial T / \partial x) = (\lambda_p / \rho_p c_p) (\partial^2 T / \partial x^2)$$
(13.14)

Граничные условия задаются следующим образом:

$$T(x,0) = T_0 \tag{13.15}$$

$$\partial T / \partial x \to 0; \quad x \to -\infty$$
 (13.16)

13.2.2 Процесс воспламенения

Начальные условия изменяются со временем, потому что физикохимический процесс воспламенения изменяется в соответствии с энергией воспламенения, подаваемой к поверхности воспламенения энергетического материала. Типовой пример процесса радиационного воспламенения представлен ниже:

$$0 \le t < t_{\nu}; \quad \lambda_p \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{0^-} = I(t) \tag{13.17}$$

$$t_v \le t < t_g; \quad \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^-} = I(t) + \rho_p u_p Q_p \tag{13.18}$$

$$t_g \le t < t_f; \quad \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^-} = I(t) + \rho_p u_p Q_p + \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^+}$$
(13.19)

$$t_f \le t < t_{ss}; \quad \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^-} = \rho_p u_p Q_p + \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^+}$$
(13.120)

$$t_{ss} \le t; \qquad \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^-} = I(t) + \rho_p u_p Q_p + \lambda_p (\partial T / \partial x)_{0^+}, \qquad (13.21)$$

где t_v – начальное время термического разложения на поверхности; t_g – начальное время газификации на поверхности; t_f – время прекращения радиационного излучения; T_v , T_g и T_f – температуры поверхности при t_v , t_g и t_f , соответственно. В течение времени $T_f \le t < t_{ss}$ воспламенение завершается и горение происходит без внешнего подогрева, причем температура поверхности достигает температуры T_s , и скорость горения достигает установившегося значения со скоростью регрессии u_p при t_{ss} . На рис. 13.4 представлена диаграмма процесса воспламенения, описываемая уравнениями (13.17)-(13.21).

Реальные процессы воспламенения являются довольно сложными и гетерогенными, потому что воспламенители содержат различные типы частиц металлов и кристаллического окислителя. Частицы металла окисляются фрагментами газообразного окислителя и образуют высокотемпературные частицы окислов. Эти горячие частицы диспергируются на поверхности топлива и обеспечивают тепло для воспламенения за счет тепловодности твердое тело-твердое тело. Этот тип воспламенения называется "воспламенением в горячих точках". Этот процесс воспламенения не описывается уравнениями, представленными выше. Кроме того, поверхность горения энергетического материала, такого как смесевое твердое топливо или пиролант, не является гомогенной. Процессы разложения или газификации на поверхности негомогенного энергетического материала подвергаются пространственным и временным изменениям.



Рис. 13.4. Схема воспламенения энергетического материала за счет излучения

13.3 Явления эрозионного горения

13.3.1 Пороговая скорость

Когда энергетический материал горит при высокой температуре в условиях перекрестного потока, то имеет место эрозионное горение [3, 4]. На рис. 13.5 представлены скорости горения без поперечного потока r_0 для высокоэнергетических, эталонных и низкоэнергетических двухосновных топлив [4]. Химические составы и адиабатические температуры пламени T_f топлив приведены в таблице 13.1.

Таблица 13.1. Химический состав и адиабатическая температура пламени высокоэнергетического, эталонного и низкоэнергетического топлив

Топливо	ξнц	$\xi_{ m H\Gamma\pi}$	$\xi_{{ m J} eq \Phi}$	T_g , K
Высокоэнергетическое	0,556	0,404	0,040	2720
Эталонное	0,504	0,366	0,130	2110
Низкоэнергетическое	0,475	0,345	0,180	1780



Рис. 13.5. Скорости горения высокоэнергетических, эталонных и низкоэнергетических двухосновных топлив

Коэффициент эрозии, определяемый как $\varepsilon = r/r_0$, увеличивается с увеличением скорости поперечного потока для всех трех типов топлив. Как показано на рис. 13.6, существует пороговая скорость для каждого твердого топлива, равная приблизительно 70 м/с для низкоэнергетического, 100 м/с – для эталонного и 200 м/с – для высокоэнергетического топлив. Коэффициент эрозии составляет около 2,4 для низкоэнергетического топлива при 300 м/с и при числе Маха приблизительно равном 0,3.



Рис. 13.6. Коэффициент эрозии и пороговые скорости при эрозионном горении для высокоэнергетического, эталонного и низкоэнергетического двухосновного топлива, показывающие, что низкоэнергетическое топливо является наиболее чувствительным к конвективному тепловому потоку

Поле течения двухосновного топлива в процессе эрозионного горения схематично показано на рис. 13.7.



Рис. 13.7. Эффект эрозионного горения на структуре пламени двухосновного топлива

Поток при внутреннем горении является турбулентным и создается турбулентный пограничный слой. Светящееся пламя высокотемпературной зоны отда-

ляется и растягивается от поверхности горения и зоны газификации, которая является важной зоной относительно определения скорости горения только над поверхностью горения. Если скорость горения низкая, то зона газификации лежит в пределах вязкого подслоя, где скорость очень низка. Поэтому зона газификации не влияет на поперечный поток и, следовательно, скорость горения остается неизменной. Однако, когда скорость поперечного потока увеличивается, зона светящегося пламени приближается к поверхности горения и темная зона уменьшается из-за повышенной турбулентной интенсивности. Тепловой поток увеличивается, и скорость горения повышается.

Скорость горящего газа, исходящего от поверхности горения, является высокой для высокоэнергетического топлива, так как скорость горения выше, чем у низкоэнергетических топлив при постоянном давлении. Кроме того, температурный градиент в зоне газификации чрезмерно высок, и толщина зоны газификации мала. Поэтому скорость горения менее чувствительна к поперечному потоку для высокоэнергетического топлива [4]. Этот аэрохимический процесс определяет наблюдаемую пороговую скорость, представленную на рис. 13.6.

13.3.2 Влияние поперечной скорости

При воспламенении поверхности пластин из твердого топлива, установленной в прямоугольной трубе, в которой один конец закрыт, а другой открыт, газообразные продукты сгорания вытекают из открытого конца. Хотя на закрытом конце скорость потока отсутствует, скорость потока в трубе увеличивается в направлении перемешивания потока. Кроме того, массовая скорость потока также увеличивается вдоль направления течения и достигает максимума на открытом конце. Газообразные продукты сгорания, генерируемые на горящей поверхности топливной пластины, текут в направлении открытого конца перпендикулярно горящей поверхности x и представляют поперечный поток относительно основного потока. Температура T_g и скорость потока u газообразных продуктов сгорания, образующихся при горении пластины топлива, увеличивают пограничный слой, образованный над горящей поверхностью от закрытого до открытого конца, если используется двухосновное топливо.

Теплопередача от поперечного потока к горящей поверхности происходит через пограничный слой. Увеличенный тепловой поток из-за действия поперечного потока увеличивает скорость горения, выражаемую законом Вьеля $r = ap^n$. Это явление горения называется эрозионным горением. Скорость горения также задается параметрами потока в пограничном слое. Эрозионное горение происходит только тогда, когда скорость поперечного потока превышает определенную критическую скорость, называемую пороговой скоростью. Ниже этой пороговой скорости поперечный поток не влияет на скорость горения. Кроме того, эрозионное горение зависит от различных параметров, таких как тип пироланта, давление и температура газов поперечного потока. Это происходит потому, что явление эрозионного горения тесно связано со структурами горящего пламени соответствующих топлив, смежными с их поверхностями горения. Понимание механизма эрозионного горения важно для оптимизации проектирования зависимости тяги от давления для ракетных двигателей, орудий и различных видов пиротехнических устройств. Так как эрозионное горение происходит в условиях высокой скорости и высокой температуры, то экспериментальное определение контролирующих скорость факторов является очень трудным.

13.3.3 Теплопередача через пограничный слой

Хотя скорость горения топлива при постоянном давлении характеризуется уравнением (3.68), это уравнение уже не имеет силы, когда к горящему топливу прикладывается поперечный поток. Тепловой поток, передаваемый от поперечного потока к горящей поверхности топлива, увеличивает скорость горения. В общем, тепловой поток от газового потока к поверхности стенки канала потока *q* характеризуется уравнением (13.1). Хотя тепловой поток без сдува газа, перпендикулярного направлению основного потока, определяется уравнениями (13.2)-(13.4), однако эти уравнения уже не имеют силы из-за дополнительного потока от горящей поверхности. Коэффициент теплопередачи вдоль канала потока в критическом сечении задается полуэмпирическим уравнением [3]

$$h_0 = 0.0288 c_g \mu_g^{0,2} \operatorname{Pr}^{-0.667} k G^{0,8} / L^{0,2}, \qquad (13.22)$$

где G – массовый поток в круглом отверстии, k – экспериментальная константа, L – расстояние от ведущего края потока продуктов сгорания. Коэффициент теплопередачи коррелирует с физическими и текучими свойствами газообразных продуктов:

$$St = 0.0288 \operatorname{Re}^{-0.2} \operatorname{Pr}^{0.667},$$
 (13.23a)

где St – число Стантона, и число Рейнольдса основывается на расстоянии х от ведущей кромки гладкой пластины. Эти числа определяются физическими свойствами продуктов сгорания в пограничном слое в соответствии с уравнением

$$St = h_0 / \rho_g u_g c_g \tag{13.23b}$$

В ряде экспериментальных исследований коэффициент теплопередачи с учетом поперечного потока *h* определяется в соответствии с уравнением

$$h = h_0 \exp\left(-\beta \rho_p r/G\right), \tag{13.24}$$

где β – параметр продувки от горящей поверхности, который определяется экспериментально. Очевидно, что число Прандтля Рг является функцией физических свойств поперечного потока газа и что число Рейнольдса Re также является функцией кинематической вязкости газа и скорости потока; тепловой поток надлежащим образом задается как функция $u_{\rm g}$, $T_{\rm w}$, $T_{\rm g}$ и физических свойств газообразных продуктов сгорания.

Если предположим, что увеличенная скорость горения $r_{\rm e}$, вызванная поперечным потоком, приписывается к тепловому потоку через пограничный слой, то полная скорость горения энергетического материала r задается уравнением

$$r = r_0 + r_e,$$
 (13.25)

где r_0 – скорость горения без перекрестного потока. Поэтому получаем уравнение скорости горения с перекрестным газовым потоком, так называемое уравнение эрозионной скорости горения:

$$r = ap^{n} + kh_0 \exp\left(-\beta \rho_p r/G\right)$$
(13.26a)

$$= ap^{n} + \left(0,0288c_{g}\mu_{g}^{0,2} \operatorname{Pr}^{-0,667}\right) \left(kG^{0,8}/L^{0,2}\right) \exp\left(-\beta\rho_{p}r/G\right)$$
(13.26b)

$$= ap^{n} + \alpha \left(G^{0,8} / L^{0,2} \right) \exp \left(-\beta \rho_{p} r / G \right), \qquad (13.26c)$$

где k – константа, зависимая от взаимодействия потока между течением, параллельным поверхности горения, и потоком газа продувки от горящей поверхности. Параметр α задается зависимостью

$$\alpha = 0,288 c_g \mu_g^{0,2} \operatorname{Pr}^{-0,667} k \tag{13.27}$$

Это уравнение скорости горения перекрестного потока выводится на основе экспериментальных данных и известно как уравнение Ленуара-Робиларда (Lenoir-Robilard) [3].

13.3.4 Определение параметров Ленуара-Робиларда

На рис. 13.8 показаны данные по скорости эрозионного горения для нитрополимерного твердого топлива. Топливо состоит из ξ_{HII} (0,504), $\xi_{H\Gamma\pi}$ (0,366) и $\xi_{ДЭ\Phi}$ (0,130).



Рис. 13.8. Расчет модели эрозионного горения и экспериментальные данные для коэффициента эрозии как функции скорости газового потока или массовой скорости потока

Скорость горения растет с увеличением скорости основного потока *и* или с увеличением массовой скорости *G*, когда u_g становится выше 100 м/с. Скорость горения остается неизменной, если скорость потока ниже 100 м/с. Экспериментальные данные коррелируют с $\alpha =0.8 \times 10^{-4} \text{ м}^{2.8} \cdot \text{кr}^{-0.8} \cdot \text{c}^{-0.2}$ и $\beta = 270$ для расстояния от переднего конца L = 80 мм. На рис. 13.9 показана зависимость между параметром продувки и скоростью перекрестного потока. Значения параметра, используемые для расчета, составляют $\beta = 270$, $\rho_p = 1.57 \times 10^3 \text{ кr/m}^3$. Параметр продувки увеличивается с увеличением скорости перекрестного потока при постоянной скорости горения и уменьшается с увеличением скорости горения при постоянной скорости перекрестного потока.



Рис. 13.9. Расчетный параметр продувки как функция скорости поперечного потока

Если количество движения перекрестного потока над горящей поверхностью намного меньше, чем количество движения потока горящего газа, перпендикулярного к горящей поверхности, то тепловой поток из перекрестного потока к горящей поверхности остается неизменным. Эрозионное горение не происходит ниже определенной скорости перекрестного потока. Эта скорость перекрестного потока определяется как пороговая скорость эрозионного горения. В общем, пороговая скорость увеличивается с увеличением скорости горения без перекрестного потока при постоянном давлении.

Хотя эрозионное горение сильно зависит от скорости перекрестного потока, физическая структура топлива также играет доминирующую роль в определении характеристик эрозионного горения. Если топливо состоит из связующего, которое легко плавится до начала термического разложения, то показатель в законе скорости горения имеет тенденцию уменьшаться, то есть наблюдаются характеристики горения с "плато" без перекрестной скорости потока. Типичным плавящимся связующим является полиуретан (ПУ). На рис. 13.10 показана скорость горения топлива, состоящего из $\xi_{\Pi XA}(0,8)$ и $\xi_{\Pi Y}(0,2)$ без скорости перекрестного потока. Горение с "плато" имеет место между 3 и 7 МПа. Если топливо ПХАполиуретан горит со скоростью перекрестного потока при 3,3 МПа, то скорость горения уменьшается с увеличением скорости перекрестного потока и достигает минимума при скорости 370 м/с, как показано на рис. 13.11.



Рис. 13.10. Характеристики скорости горения смесевого топлива ПХА-полиуретан, показывающего горения с "плато"

Рис. 13.11. Отрицательное эрозионное горение смесевого топлива ПХА-полиуретан

Скорость горения уменьшается с 7,4 мм/с без воздействия перекрестного потока до 5,7 мм/с при скорости перекрестного потока 370 м/с, то есть уменьшение составляет 23% к скорости горения. Такое эрозионное горение называется "отрицательным эрозионным горением" и не наблюдается на горящих с "плато" двухосновных топлив или топлив смесевого типа на основе ПХА-НТРВ. При дальнейшем увеличении перекрестной скорости выше 370 м/с скорость горения начинает сразу увеличиваться подобным образом, как и характеристики эрозионного горения соответствующих топлив. Тепловой поток, передаваемый от основного потока перекрестного тока к поверхности горения, увеличивается, поскольку скорость высокотемпературного потока прикладывается к горящей поверхности, как показано на рис. 13.2. Тщательное наблюдение горящей поверхности при горении показывает, что она частично покрывается расплавленным слоем связующего, используемого как компонент горючего топлива в условиях перекрестного потока. Этот расплавленный слой предупреждает разложение частиц ПХА, введенных в топливо, и тепловой поток, передаваемый обратно из газовой фазы в конденсированную фазу, уменьшается. Когда скорость перекрестного потока увеличивается выше 170 м/с, напряжение сдвига, действующее на горящую поверхность в зоне ламинарного подслоя в пограничном слое, удаляет расплавленный слой. Тепловой поток к поверхности горения затем увеличивается и устанавливается нормальное эрозионное горение, как и для других топлив.

13.4 Нестабильность горения

13.4.1 Т* – нестабильность горения

Если продукты сгорания топлива достигают состояния теплового равновесия, то температура горения может быть определена теоретически, как описано в главе 2. Однако горение в ракетном двигателе является неполным, и поэтому температура пламени остается ниже адиабатической температуры пламени [5]. Если предположим, что температура пламени T^* изменяется с изменением давления p_c в ракетном двигателе, то T^* может быть выражена следующей зависимостью [5]:

$$T^* = b p_c^{2m},$$
 (13.28)

где *m* – показатель (экспонента) давления от температуры пламени, *b* – константа в определенном диапазоне давлений. Баланс масс при работе ракетного двигателя в установившемся (стационарном) состоянии описывается следующим образом:

$$\rho_{p} r A_{b} = \xi A_{t} p_{c} / T^{*1/2}, \qquad (13.29)$$

где ξ – параметр газообразных продуктов сгорания, определяемый как

$$\xi = \sqrt{\frac{\gamma}{R_g}} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$$
(13.30)

Уравнение (13.29) выводится в разделе 14.1.3. Используя скорость горения топлива, заданную уравнениями (3.68) и (13.29), критерий стабильного горения можно записать как [5]

$$n+m<1\tag{13.31}$$

Это выражение называется критерием так называемой T^* – стабильности горения. Критерий стабильности, выражаемый n < 1, недостаточен для получения стабильного горения, когда температура пламени зависит от давления [1].

В общем, *т* приблизительно равно нулю в области высокого давления для большинства топлив. Однако T_f нитрополимерных топлив, таких как одно- и двухосновные топлива, уменьшается с уменьшением давления ниже 5 МПа. Так как прямое определение *т* является трудным, то теплота взрывчатого превращения H_{exp} оценивается как функция давления. Температура пламени, обозначенная как T^* , определяется при допущении средней удельной теплоемкости продуктов сгорания c_p в соответствии с зависимостью

$$T^* = H_{\exp}/c_{\rm p} + T_0 \,, \tag{13.32}$$

где *T*₀ – начальная температура топлива.

Опыты по исследованию горения, выполненные для ракетного двигателя, показывают типовую T^* – нестабильность горения. Двухосновные топлива, состоящие из топлив на основе НЦ-НГл с катализатором и без (1% порошка никеля) были сожжены. Детальный химический состав обоих топлив приведен в разделе 6.4.6 и характеристики скорости горения показаны на рис. 6.29. Введение порошка никеля, как видно, не оказывает влияния на скорость горения и показатель в законе скорости горения *n* для обоих топлив оказался равным 0,70.



Рис. 13.12. Влияние ввода порошка никеля на теплоту взрывчатого превращения двухосновного топлива

Теплота взрывчатого превращения некатализируемого топлива на основе НЦ-НГл быстро уменьшается, если давление становится ниже 4 МПа, как показано на рис. 13.12. Однако теплота взрывчатого превращения катализируемого топлива на основе НЦ-НГл остается неизменной даже при давлении ниже 2 МПа.

Подставляя замеренные значения H_{exp} в уравнения (13.32) и (13.28), получаем экспериментально определенное значение *m* как функцию давления. Результаты показывают, что m некатализируемого топлива на основе НЦ-НГл составляет приблизительно 0,35 при 0,6 МПа, которая постепенно уменьшается с увеличением давления, и становится равным нулю при давлении 5 МПа и выше; значение mкатализируемого топлива на основе НЦ-НГл приблизительно равно нулю в том же самом испытуемом диапазоне давлений. Подставляя полученные значения m и n в уравнения (13.35), получаем:

$$m + n > 1$$
 при $p < 1,2$ МПа $m + n < 1$ при $p > 1,2$ МПа

для некатализируемого топлива на основе НЦ-НГл и *m* + *n* < 1 во всем диапазоне давлений для катализируемого топлива на основе НЦ-НГл.

Эксперименты по горению, проводимые для ракетного двигателя, показывают, что горение становится нестабильным ниже 1,7 МПа и что горение приобретает вид неустойчивого горения (например, наличие пульсаций) в случае некатализируемого топлива. Однако, как ожидается, реализуется стабильное горение даже при давлении ниже 0,5 МПа для топлива на основе НЦ-НГл, катализируемого порошком никелем, как показано на рис 13.13. Топлива, у которых температура пламени уменьшается с понижением давления, имеют тенденцию показывать T^* – нестабильность горения.



Рис. 13.13. T^* – нестабильность горения, оцененная на основе критерия стабильности m + n

13.4.2 L^{*} – нестабильность горения

Низкочастотные колебания в ракетном двигателе зависят от значения показателя в законе скорости горения и свободного объема камеры сгорания [6, 7]. Когда двухосновное топливо, состоящее из ξ_{HII} (0,510), $\xi_{H\Gamma\pi}$ (0,355) и $\xi_{ДЭФ}$ (0,120) с ξ_{PbSa} (0,015) (PbSa – салицилат свинца) в качестве катализатора, создающего зону горения с плато, горит в приборе для оценки скорости горения (a strand burner), то характеристики скорости горения могут быть разделены на четыре зоны, как показано на рис. 13.14. Показатель в законе скорости горения применяется между зонами давления: n = 0,44 в зоне I выше 3,7 МПа; n = 1,1 в зоне II между 3,7 и 2,1 МПа; n = 0,77 в зоне III между 2,1 и 1,1 МПа и n = 1,4 в зоне IV ниже 1,1 МПа.



Рис. 13.14. Скорость горения и показатель в законе скорости горения двухосновного топлива, катализируемого салицилатом свинца

Когда твердотопливный заряд горит в ракетном двигателе в режиме торцевого горения, L^* изменяется от 4 до 20 м при горении. Типовые кривые давление-время представлены на рис. 13.15. В зоне I при давлениях выше 3,7 МПа скорость горения весьма стабильна, как и ожидается. В зоне II, в которой показатель в законе скорости горения составляет примерно 1,0, имеет место синусоидальное колебательное горение с частотой в диапазоне от 6 до 8 герц, когда L^* является короткой [7]. Самая высокая амплитуда колебаний составляет около 20% усредненного во времени давления, и колебательное горение уменьшается по мере увеличения L^* . В зоне III между 2,1 и 1,1 МПа, в которой показатель в законе скорости горения составляет 0,77, скорость горения является стабильной без колебания давления. В зоне IV, в которой показатель в законе скорости горения составляет 1,4, стабильное горение невозможно, потому что массовая скорость расхода из сопла всегда выше, чем скорость генерации продуктов сгорания в камере. Области стабильного горения, колебательного горения и нестабильного горения показаны на рис. 13.16.



Рис. 13.15. Кривые зависимости давление-время для топлива, катализируемого соединениями свинца в ракетном двигателе



Рис. 13.16. Стабильное, колебательное и нестабильное горение в зонах для двухосновного топлива, катализируемого соединениями свинца

Предполагая, что газ в камере сгорания ведет себя как идеальный газ, и пренебрегая плотностью газа по сравнению с твердым топливом, баланс масс для ракетного двигателя может быть представлен в виде

$$\tau_{ch} dp / dt + p - (\rho_p K_n / c_D) r = 0, \qquad (13.33)$$

где τ_{ch} – временная константа камеры, определяемая как $\tau_{ch} = L^* / c_D R_g T_f$. Предполагается, что амплитуда колебания давления является синусоидальной в соответствии с зависимостью

$$p(t) = p_c + \Phi e^{at} \cos \omega t , \qquad (13.34)$$

где α – константа экспоненциального роста, Φ – амплитуда колебания давления и ω – частота. В случае очень медленного колебания период колебания $2\pi/\omega$ намного больше, чем характеристическое время тепловой волны твердого топлива τ_{th} , поэтому закон линейного горения $r = ap^n$ может быть применен при колебательном горении. Предполагая, что топливо горит с отражающим временем τ , относительно колебания давления, мгновенная скорость горения составляет

$$r(t) = a \left\{ p(t+\tau) \right\}^n = a \left\{ p_c + \Phi e^{\alpha(t+\tau)} \cos \omega(t+\tau) \right\}^n$$
(13.35)

В общем, амплитуда колебания давления намного меньше, чем среднее давление $\Phi/p_c \ll 1$, и поэтому скорость горения задается как

$$r(t) = ap_c^n + anp_c^{n-1}\Phi e^{\alpha(t+\tau)}\cos\omega(t+\tau)$$
(13.36)

Подставляя уравнения (13.34) и (13.36) в уравнение (13.33), получаем следующий ряд уравнений:

$$\cos \omega \tau = (1 + \alpha \tau_{ch})/n \tag{13.37a}$$

$$\sin \omega \tau = \omega \tau_{ch} / n \tag{13.37b}$$

Комбинируя уравнения (13.37а) и (13.37b), получаем следующую зависимость между α и ω:

$$(1 + \alpha \tau_{ch})^2 + (\omega \tau_{ch})^2 = n^2$$
(13.38)

Так как показатель в законе скорости горения меньше, чем единица для обычных твердых топлив, то α становится отрицательной, и скорость горения становится стабильной. В случае если *n* больше единицы, то α становится положительной и может происходить значительное колебательное горение. Если *n* очень близко к единице, то α становится приблизительно равной нулю, и ω может быть определена из следующего приближения:

$$\omega \approx \left(n^2 - 1\right)^{1/2} / \tau_{ch} \tag{13.39}$$

Хотя α и ω не определяются однозначно уравнением (13.39) при заданных τ_{ch} и p_c , однако уравнение (13.37а) дает следующую зависимость:

$$\alpha \le (n-1)/\tau_{ch} \tag{13.40}$$

и показывает, что α уменьшается с увеличением τ_{ch} при данном давлении p_c . Другими словами, колебательное горение уменьшается с увеличением L^* , как задается зависимостью

$$L^* = \left(c_D R_g T_f\right) \tau_{ch} = V_c / A_t$$

Эта предсказанная тенденция совпадает с наблюдаемым поведением колебательного горения в зоне II. Так как α в зоне II составляет порядка 1 с⁻¹ или меньше, ω может быть рассчитана из уравнения (13.38). Например, рассчитанное значение ω составляет 46 радиан/с, когда τ_{ch} составляет 0,01 с ($L^* = 4$ м) при $p_c = 3,5$ МПа. Кроме того, величина члена $\omega \tau_{ch} / n$ составляет порядка 0,1 радиана в зоне колебаний; эта величина получается из аппроксимации уравнения (13.37b), которая равна τ_{ch} .

13.4.3 Акустическая нестабильность горения

13.4.3.1 Характер колебательного горения

Когда энергетический материал горит в камере сгорания, снабженной сопловым блоком для выхода продуктов сгорания, имеет место колебательное горение. Наблюдаемая частота этого колебания изменяется от низких (ниже 10 герц) до высоких частот выше (10 килогерц). Частота зависит не только от физических и химических свойств энергетического материала, но также от размера и формы заряда. Имеются многочисленные теоретические и экспериментальные исследования по нестабильности горения ракетных двигателей. Были разработаны и проверены экспериментальные методы для измерения природы нестабильности горения [6]. Однако природа нестабильности горения еще не до конца понята из-за сложных взаимодействий между волной горения топлива и видом акустических волн.

Если нестабильность горения имеет место у горящего с канала заряда ракетного двигателя, то скорость горения заряда изменяется во времени и также происходит изменение давления в ракетном двигателе. Кривая давление-время показывает колебания определенной частоты. Когда вид горения топлива находится не в гармонии с формой колебания давления, нестабильность горения имеет тенденцию к прекращению. Однако, когда вид горения находится в гармонии с модой колебаний, колебание давления усиливается.

Имеются много видов или форм колебаний, горящих с канала зарядов твердого топлива в ракетном двигателе [6]. Акустическая волна, перемещающаяся от переднего конца двигателя к заднему, называется продольной модой. Волна, перемещающаяся в радиальном направлении в канале твердотопливного заряда, называется радиальной модой и волна, перемещающаяся в тангенциальном (по касательной) направлении в канале, называется тангенциальной модой. Колебательное горение, по-видимому, становится связанным с акустической волной, перемещающейся над горящей поверхностью топлива в двигателе. В колебательном горении, связанном с давлением, полость камеры сгорания действует как акустический осциллятор (вибратор) в установившихся акустических волнах давления. В некоторых случаях из-за колеблющегося потока газа, текущего параллельно поверхности горения, имеет место колебательное горение, связанное со скоростью, которое увеличивает локальную скорость горения топливного заряда. Колеблющийся газовый поток увеличивает скорость теплопередачи от газового потока к горящей поверхности, подобно явлению горения локального эрозионного горения. В результате связанных со скоростью или давлением колебаний среднее давление в камере часто повышается более чем в два раза по сравнению с расчетным давлением в камере сгорания ракетного двигателя. Однако, когда горение топлива не связано с акустической модой, колебательное горение не происходит и скорость горения подчиняется закону Вьеля $r = ap^n$, то есть как функции статического давления ракетного двигателя.

Если предполагается наличие простого синусоидального колебания, то частота колебания *v* описывается зависимостью

$$v = a/\lambda = na/2x, \tag{13.41}$$

где λ – длина волны, *a* – акустическая скорость, *n* – число стоячих волн и *x* – расстояние от одного конца волны до другого. Давление в камере, представляемое в виде p(r,t), зависит от повышения *r* и времени *t*. Предполагается, что давление в двигателе определяется как

$$p(r,t) = p_c + \delta_p, \qquad (13.42)$$

где p_c – усредненное во времени давление и δ_p – изменение давления в зависимости от положения и времени, обусловленное акустической волной давления, перемещающейся по камере сгорания.

13.4.3.2 Оценка нестабильности горения

На рис.13.17 показана структура и принцип работы Т-камеры, используемой для измерения функции отклика твердого топлива.



Рис. 13.17. Мода горения в Т-камере

Два образца топлива помещаются на соответствующих концах Т-камеры. В Т-камеру подается давление азота до уровня проверяемого давления. Акустическая мода горения, устанавливаемая в Т-камере, специально определяется по скорости звука в ней и расстояниями между горящими поверхностями двух образцов. Когда воспламеняются образцы топлива, волны давления перемещаются от одного конца до другого между горящими поверхностями образцов. Если существует резонансное давление для определенной длины Т-камеры, то топливо является чувствительным к чистоте [6]. Функция отклика определяется степенью усиления уровня давления.

Горение топлива в ракетном двигателе, сопровождаемое высокочастотным колебанием давления, –наиболее вредное (пагубное) явление в работе ракетного двигателя. Имеются многочисленные теоретические и экспериментальные исследования по акустической моде колебаний, касающихся средне-частотного диапазона (100 герц-1 килогерц) и высокочастотного диапазона (1-30 килогерц). Природа нестабильности колебательного горения зависит от различных физикохимических параметров, таких как характеристики скорости горения, механические свойства и плотность энергии твердых топлив, а также физическая форма и размеры твердотопливного заряда [8, 9].

В общем, когда длина заряда с внутренним горением является относительно большой (более 2 метров), устанавливается продольная мода от переднего конца до сопла. Когда канал горящего изнутри заряда небольшой (менее 0,2 м), проявляются тангенциальная или радиальная моды поперек внутренней поверхности канала. Чтобы оценить чувствительность скорости горения к колебанию давления для различных типов топлив, функция отклика, то есть чувствительность скорости горения к давлению, для каждого твердотопливного заряда определяется экспериментально.

Форма твердотопливного заряда, используемого для проверок нестабильности горения, представляет собой заряд с каналом в виде шестиконечной звезды с реализацией горения с канала или с круглым каналом с внутренним и удвоенным (двойным) торцевым горением, чтобы получить плоскую кривую зависимости давления во времени. Воспламенитель помещается в головной части двигателя, а сужающееся-расширяющееся сопло располагается в задней части. Изменения давления в двигателе измеряются посредством двух типов преобразователей, которые смонтированы на передней крышке. Один тип для измерения параметров постоянного тока, вызываемого давлением, состоит из датчика деформаций, в то время как другой тип для измерения параметров переменного тока состоит из пьезоэлектрического датчика. Записанные данные передаются на двухлучевой осциллограф, который записывает параметры постоянного и переменного тока, вызванные изменением давления, одновременно. Записанные данные изменения давления в виде параметров переменного тока анализируются с использованием фильтра полосы пропускания частот, чтобы определить спектральную мощность излучения в процессе нестабильности горения [8, 9].

На рис. 13.18 показаны кривые давления, полученные исходя из изменения параметров постоянного и переменного токов для смесевого твердого топлива на основе гексоген-ПХА в виде заряда, имеющего канал в виде шестилучевой звезды, горящего при давлении 9 МПа. Горение неожиданно становится нестабильным после воспламенения и прерывается эжекцией сопла, вызванного пиком давления. Такое быстрое падение давления способствует гашению твердотопливного

заряда в двигателе. Поперечные сечения заряда после воспламенения и прерывания горения также показаны на рис. 13.18. На рис 13.19 представлен ряд кривых давление-время для стабильного и нестабильного колебательного горения в ракетном двигателе. Было установлено, что твердые частицы в камере сгорания поглощают кинетическую энергию колебательного движения продуктов сгорания и, следовательно, подавляют это движение. Испытанные смесевые твердые топлива состояли из $\xi_{\text{гексогена}}$ (0,43) с размером частиц 120 микрон, $\xi_{\text{АР}}$ (0,43) с размером частиц 20 микрон и $\xi_{\text{НТРВ}}$ (0,14) с 0,5-2,0% частиц алюминия и без них с диаметром 5 микрон или 0,5-2,0% частиц циркония с диаметром 5 микрон.



Рис. 13.18. Нестабильность горения заряда с каналом в виде шестилучевой звезды, показывающая параметры постоянного и переменного тока при изменении давления и поперечные сечения заряда (1) до воспламенения и (2) после воспламенения

Скорость горения составов остается неизменной при добавлении частиц алюминия или циркония, как показано на рис. 13.20. Показатели закона скорости горения топлив составляют 0,46 с частицами алюминия и циркония и без них [9]. Внутренняя геометрия заряда цилиндрическая, заряд горит по этой внутренней цилиндрической поверхности и также с обоих торцов, чтобы обеспечить плоскую зависимость на кривой давление-время. Как показано на рис. 13.19 (а), горение твердотопливного заряда без частиц алюминия сопровождается высокочастотным колебанием давления. Давление при колебательном горении возвращается к нормальному давлению горения после определенного промежутка времени, и затем топливо продолжает гореть устойчиво до окончания процесса. С другой стороны, твердотопливный заряд, содержащий частицы алюминия, горит нормально после воспламенения, и кривая давление-время ожидается такой, как показано на рис. 13.19(b).



Рис. 13.19. Кривые давление-время для стабильного и нестабильного горения в ракетном двигателе



Рис. 13.20. Характеристики горения смесевого твердого топлива с частицами металла и без них

На рис. 13.21 показан другой пример колебательного горения смесевого топлива на основе гексогена и ПХА, содержащего 0,40% частиц алюминия. Давление при горении, которое было подобрано, составило 4,5 МПа. По показанию параметра постоянного тока ясно, что начало нестабильности происходит через 0,31 с после воспламенения и что нестабильность продолжает проявляться до 0,67 с. Нестабильность давления затем неожиданно прекращается, и давление устанавливается на расчетном уровне 4,5 МПа. Тщательная обработка аномальных записей отфильтрованных полос пропускания давления показывает, что возбужденные частоты в круглом канале находятся между 10 и 30 кГц. Параметры переменного тока ниже 10 кГц и выше 30 кГц не меняются, как показано на рис. 13.21. Частотный спектр наблюдаемой нестабильности горения показан на рис. 13.22. Здесь расчетная частота стоячих волн в ракетном двигателе показана как функция внутреннего диаметра канала и частоты. Скорость звука, как полагают, составляет 1000 м/с и L = 0,25 м. Наибольшая возбужденная частота 25 кГц, за ней следуют частоты 18 и 32 кГц. Когда наблюдаемые частоты сравниваются с расчетными акустическими частотами, показанными на рис. 13.23, то преобладающая частота, как видно, является частотой первой радиальной моды с возможным подключением второй и третьей тангенциальных мод. Повышенное давление, замеренное с помощью параметров постоянного тока в диапазоне между 0,31 и 0,67 с, как рассматривается, вызывается связанным со скоростью колебательным горением. Такое связанное со скоростью колебание имеет тенденцию вызывать эрозионное горение вдоль поверхности канала. Максимальная амплитуда давления, замеренная с помощью параметров переменного тока, составляет 3,67 МПа в диапазоне частот между 20 и 30 кГц [8, 9].



Рис. 13.21. Кривые давления, записанные по параметрам постоянного и переменного тока для оценки нестабильности горения смесевого твердого топлива на основе гексоген-ПХА, содержащего 0,4% частиц алюминия



Рис. 13.22. Частотный спектр колебательного горения, показанного на рис. 13.21





Когда два твердотопливных заряда с частицами алюминия и без них помещаются по оси двигателя, то есть один заряд без частиц алюминия помещается в передней части, а другой заряд с частицами алюминия размещается в задней части, нестабильность при работе двигателя возникает через 0,3 с после воспламенения, как показано на рис. 13.24 (а). Двигатель разрушается за счет быстрого подъема давления, вызванного нестабильностью, и горение топлива завершается. При рассмотрении нестабильности горения это подобно тому, когда испытывается один твердотопливный заряд без частиц алюминия. Когда положение двух твердотопливных зарядов меняется, то есть заряд с частицами алюминия в топливе помещается в передней части, а заряд без частиц алюминия располагается в задней части, нестабильность горения в этом варианте не имеет места, и нормальное стабильное давление реализуется до тех пор, пока оба полузаряда не сгорят, как показано на рис. 13.24 (b). Результаты показывают, что этот тип нестабильности горения подавляется диспергированием частиц алюминия (возможно, частиц Al₂O₃) во внутреннем свободном объеме камеры сгорания. Когда твердотопливный заряд без частиц алюминия помещается в передней части двигателя, частицы не выделяются в свободный объем камеры сгорания в процессе горения. Наблюдаемая нестабильность горения возникает в свободном объеме вокруг заряда без частиц алюминия, даже если частицы присутствуют в свободном объеме вокруг заряда, расположенного в хвостовой (задней) части двигателя.



Рис. 13.24. Горение неалюминизированного смесевого топлива на основе гексоген-ПХА становится стабильным, если алюминизированное топливо на основе гексоген-ПХА располагается в передней части камеры сгорания

Очевидно, что стоячая волна давления в ракетном двигателе подавляется твердыми частицами в свободном объеме камеры сгорания. Влияние демпфирования волны давления зависит от концентрации твердых частиц, и размер частиц определяется природой волны давления, такой как частота колебаний и уровень давления, а также свойствами газообразных продуктов сгорания.



Рис. 13.25. Нестабильность горения подавляется по мере увеличения концентрации частиц алюминия (среднее расчетное давление в камере 4,5 МПа)

На рис. 13.25 показаны результаты экспериментов по горению для определения эффективной массовой доли частиц алюминия. Когда твердотопливный заряд без частиц алюминия загорается, происходит разрушение, обусловленное нестабильностью горения. Если вводится 0,47% частиц алюминия в твердотопливный заряд, то сильный пик давления наблюдается примерно через 0,3 с после воспламенения. Однако затем горение возвращается к нормальному уровню давления. Если в состав топлива включается 0,50% частиц алюминия, то нестабильности горения не наблюдается, и топливо расходуется полностью и закономерно. Очевидно, что минимальное содержание частиц алюминия находится между 0,47 и 0,50%. На рис. 13.26 показаны области стабильного и нестабильного горения в виде зависимости концентрации частиц металла от давления. Нестабильность горения проверенных составов смесевых топлив на основе гексоген-ПХА, как видно, подавляется добавлением 0,5% частиц алюминия или циркония. Однако эти результаты не могут быть обобщены или экстраполированы для подавления нестабильности горения, встречающейся у других типов топлив. Подавление нестабильности горения зависит от различных физико-химических характеристик, таких как химический состав топлива, размер и геометрия твердотопливных зарядов, размер и концентрация твердых частиц, включаемых в состав топлива, скорость горения и механические свойства топлив.



Рис. 13.26. Области стабильного и нестабильного горения для смесевого топлива на основе гексоген-ПХА

13.4.3.3 Модель подавления нестабильности горения

Если колебания давления, представленные уравнением (13.42), являются синусоидальными по форме, то изменение давления в фиксированном положении в камере сгорания выражается зависимостью

$$\sigma_p = p_0 \exp(\alpha + i\omega)t, \qquad (13.43)$$

где *а* – константа роста и *ω* – угловая частота колебания.

Действительное число α может быть представлено как

$$\alpha = \alpha_g + \alpha_d \,, \tag{13.44}$$

где α_g – константа нарастания нестабильности и α_d – константа демпфирования. Заметим, что α_d зависит от различных физико-химических параметров, таких как геометрия камеры сгорания и сопла, эластичность топлива и вязкость продуктов сгорания. Однако, так как наблюдаемая нестабильность горения состоит из поперечных (transverse) мод, генерируемых в круглом канале, то демпфирующие эффекты, как рассматривается, являются небольшими по сравнению с демпфирующим эффектом частиц. Если предположим, что основной демпфирующий эффект обусловлен акустическим затуханием частиц в газовой фазе [1], тогда нестабильность горения имеет место, когда $\alpha_g + \alpha_p = 0$, где α_p является константой демпфирования частицами. Критерий возникновения нестабильности горения может быть определен как $\alpha_g = -\alpha_p$.

В соответствии с теорией, предложенной Horton и McGie [10], константа демпфирования частицами определяется по следующей формуле:

$$-\alpha_{p} = \sum_{D} 3\pi n_{D} R \nu (1+Z) \left\{ \frac{16Z^{4}}{16Z^{4} + 72\delta Z^{3} + 81\delta^{2} + (1+2Z+2Z^{2})} \right\},$$
(13.45)

где n_D – число частиц в единице объема с диаметром D, v – кинематическая вязкость газообразных продуктов сгорания, δ – отношение плотностей газообразных продуктов сгорания и частиц $Z = (\omega R^2 / 2v)^{1/2}$ и R – радиус частиц [11]. Коэффициент демпфирования увеличивается с увеличением частоты при постоянном размере частиц, и максимальный коэффициент демпфирования достигается за счет оптимального выбора диаметра и числа частиц при постоянной плотности частиц, содержащихся в составе топлива.

13.5 Горение при ускорении

13.5.1 Повышение скорости горения

Когда твердое топливо или пиролант, содержащий частицы металла, горит под влиянием поля ускорения вдоль направления горения, мода горения изменяется по сравнению со способом горения без ускорения и, следовательно, скорость горения изменяется [12-14]. Так как сила ускорения действует на массу частиц металла, то размер частиц является важным параметром в определении влияния на скорость горения. В общем, частицы металла, такого как алюминия и магния, введенные в состав топлива, плавятся и агломерируют на горящей поверхности. С другой стороны, частицы окислителя, такого как перхлорат аммония (ПХА) или перхлорат калия (ПХК), разлагаются термическим путем, выделяя кислород. Рас-
плавленные частицы металла реагируют с кислородом, который окружает их, образуя частицы окислов металла. Когда твердое топливо подвергается силе ускорения вдоль направления горящей поверхности, процесс образования расплавленных частиц видоизменяется по сравнению с процессом горения без действия силы ускорения. Поэтому процесс теплопередачи изменяется за счет ускорения и, следовательно, скорость горения также изменяется.

Когда алюминизированное твердое топливо горит под действием силы ускорения в направлении регрессивного горения, сила ускорения действует на расплавленный алюминий или на его образующийся окисел на поверхности горения. Так как сила, действующая на твердые или конденсированные материалы, намного больше, чем сила, действующая на газообразные продукты сгорания, то некоторые из частиц алюминия, введенных в состав топлива, остаются на поверхности горения и накапливаются, образуя агломераты расплавленного алюминия.

Когда твердотопливный заряд горит с канала во вращающейся камере сгорания, центробежное ускорение действует как на твердотопливный заряд, так и на продукты сгорания. Если среди продуктов сгорания находятся твердые частицы, центробежное ускорение действует и на них. Газообразные продукты сгорания и твердые частицы, образующиеся во вращающейся камере, вытекают из сопла. Процесс горения частиц металла изменяется за счет центробежного ускорения и, следовательно, скорость горения твердотопливного заряда также изменяется [12-14].

Газообразные продукты сгорания заряда с горением по внутренней поверхности текут вдоль горящей поверхности канала в сопло, где уже не подвергаются центробежному ускорению. Когда газообразные продукты сгорания подвергаются центробежному ускорению в пределах канала, создается градиент радиального давления в канале и, следовательно, скорость горения увеличивается из-за повышения давления. Однако влияние этого центробежного ускорения является незначительным, если продукты сгорания состоят только из газообразных веществ.

Сила ускорения в радиальном направлении, действующая на твердые частицы F_{r_2} равна

$$F_r = mr\omega^2, \tag{13.46}$$

где m – масса каждой твердой частицы, r – расстояние между центром вращающейся камеры и горящей поверхностью твердого топлива, ω – число вращений в единицу времени.

Так как плотность газообразных продуктов сгорания в камере намного меньше, чем плотность твердых частиц, то газообразные продукты сгорания текут вдоль внутренней поверхности горения и вытекают через сопло вращающегося двигателя. Однако, если F_r больше, чем сила давления, действующая радиально по направлению к вращающемуся центру камеры, твердые частицы остаются на внутренней поверхности горения твердотопливного заряда. Эта сила давления создается за счет процесса горения между горящей поверхностью топлива и поверхностью каждой твердой частицы.

13.5.2 Влияние частиц алюминия

Когда алюминиевые частицы вводятся в заряд пироланта, то на горящей поверхности под действием центробежной силы образуется ряд расплавленных алюминиевых агломератов [12-14]. Этот процесс агломерации имеет место из-за более высокой плотности расплавленных частиц металла по сравнению с плотностью газообразных продуктов. Размер расплавленных агломератов увеличивается по мере того, как протекает процесс горения твердотопливного заряда. Так как температура расплавленных агломератов является высокой, то тепловой поток, передаваемый от агломератов к горящей поверхности топлива, увеличивается. Соответственно, локальная скорость горения топлива увеличивается, в результате чего на горящей поверхности образуется ряд кратеров, как показано на рис. 13.27 [13].



Рис. 13.27. Погашенная поверхность горения алюминизированного топлива на основе ПХА-СТРВ в твердотопливном заряде с каналом в виде шестилучевой звезды. Вдоль вершин звезды образуется множество кратеров.

Когда заряд из пироланта, состоящего из $\xi_{\Pi XA}$ (0,768), ξ_{CTPB} (0,150) и ξ_{A1} (0,082), в форме шестилучевой звезды горит во вращающейся камере сгорания, то вдоль контура звезды образуется множество кратеров, обусловленных агломерированным алюминием или частицами окиси алюминия. Диаметр алюминиевых частиц в этом примере составлял 48 микрон. Опыт по исследованию горения был проведен при 4 МПа под действием центробежного ускорения 60 g [14]. Когда заряд требуемой формы горит при вращении, по всей поверхности неравномерно образуется множество кратеров. Важно отметить, что площадь поверхности горения становится больше из-за образования этих кратеров и, следовательно, давление в камере сгорания постепенно увеличивается.

13.6 Горение топлива с теплопроводящими элементами

13.6.1 Процесс теплопередачи

Тепловой поток, передаваемый обратно из газовой фазы к конденсированной, играет доминирующую роль в определении скоростей горения топлив. Скорость горения увеличивается с повышением давления из-за роста скорости реакции в газовой фазе и связанным с этим повышенным тепловым потоком, направленным обратно к топливу. Если тонкая металлическая проволока вводится в состав топлива вдоль направления горения, то тепло передается обратно в конденсированную фазу за счет теплопроводности проволоки [15, 16]. Так как теплопроводность и температуропроводность металлов намного выше, чем у газов, то скорость теплопередачи через металлические проволочки намного больше, чем через газы. Поэтому обратный тепловой поток, передаваемый из газовой фазы на горящую поверхность через выступающую металлическую проволоку больше, чем обратный тепловой поток, передаваемый от продуктов сгорания. Температура топлива, окружающего проволоку, увеличивается вследствие подаваемого тепла и локальная часть топлива воспламеняется. Поэтому очевидная скорость горения топлива, окружающего проволоку, выше, чем действительная скорость горения топлива [15, 16]. На рис. 13.28 показана поверхность горения образца топлива с введенной в него серебряной проволокой [16]. Около нее видна не обычная гладкая поверхность горения, а конусообразная, и горение быстро прогрессирует вдоль проволоки. Для наблюдения за структурой горящей поверхности была использована пластина двухосновного топлива НЦ-НГл, которая относительно прозрачна и поэтому позволяет вести наблюдение за регрессией конусообразной поверхности горения. Так как площадь горящей поверхности увеличивается из-за присутствия внедренной серебряной проволоки, то заряд топлива подвергается промежуточному типу горения между торцевым горением и горением с канала.



Рис. 13.28. Фотографии горения топлива с введенной проволокой: конусообразная поверхность горения образуется вокруг серебряной проволоки (диаметром 0,8 мм)

(а) 0,8 с после воспламенения и

(b) 1,2 с после воспламенения

Тепло, выделяющееся в газовой фазе, передается обратно к горящей поверхности твердого топлива и в конденсированную фазу под горящей поверхностью за счет теплопроводности. Другими словами, температура топлива под горящей поверхностью увеличивается за счет тепла, подводимого через материал топлива до его горения. Если металлическая проволока введена в топливо вдоль направления горения, то тепло, выделяющееся в газовой фазе, передается через проволоку, которая выступает в газовую фазу. Тепло подводится из высокотемпературной зоны проволоки, выступающей концом в газовую фазу, в низкотемпературную зону проволоки под горящей поверхностью. Так как теплопередача в пределах проволоки происходит вдоль направления расположения проволоки x и в радиальном направлении относительно положения проволоки r, то распределение температуры в проволоке характеризуется как

$$(r_w / \alpha_w) \partial T / \partial x = \partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial r^2 + (1/r) \partial T / \partial r, \qquad (13.47)$$

где r_w – скорость горения топлива вдоль проволоки, T – температура и a_w – температуропроводность проволоки. Для стационарного горения топлива r_w является постоянной, и температурное распределение вдоль проволоки также становится постоянным. Уравнение (13.47) может быть разделено у границы раздела газовой фазы и конденсированной фазы x = 0. Для части проволоки, находящейся в газовой фазе ($x \le 0$), тепло передается от проволоки к топливу за счет теплопроводности. Для части проволоки, находящейся в газовой фазе ($x \le 0$), тепло передается от проволоки к топливу за счет теплопроводности. Для части проволоке. Соответствующая теплопроводность между проволокой и топливом на границе раздела может быть определена по уравнению (13.47) в качестве граничных условий. В любом случае температуропроводность a_w , задаваемая как $\lambda_w / c_w \rho_w$, играет доминирующую роль в определении скорости теплопередачи от проволоки к топливу, где c_w – удельная теплоемкость и ρ_w – плотность проволоки.

13.6.2 Увеличение скорости горения

Если твердотопливный заряд (пластина) с введенной в него металлической проволокой воспламеняется в верхней части, то поверхность горения регрессирует в коническую форму с металлической проволокой по ее оси. Скорость горения, перпендикулярная к поверхности конуса, остается неизменной, в то время как скорость горения вдоль металлической проволоки увеличивается. Угол конуса горящей поверхности вокруг металлической проволоки вначале достаточно большой, но постепенно становится меньше по мере того, как горения прогрессирует. Наибольшая переходная скорость на поверхности горения достигается при использовании довольно тонкой серебряной проволоки. Кроме того, переходные скорости на горящей поверхности, вызванные серебряными, медными и железными проволоками, отражают относительные температуропроводности серебра, меди и железа $1,65 \times 10^{-4}$, $1,3 \times 10^{-4}$ и $0,18 \times 10^{-4}$ м²/с, соответственно. Эти результаты совпадают с результатами, полученными Саveny и сотр. [15].



Рис. 13.29. Влияние проволочек из различных металлов на скорость горения топлива вдоль проволочек

На рис. 13.29 показаны скорости горения топлив с тремя типами введенных проволочек, а именно, из серебра (Ag), вольфрама (W) и никеля (Ni) [7]. Используемое топливо является двухосновным топливом, состоящим из ξ_{HII} (0,44), $\xi_{HI\pi}$ (0,43), $\xi_{ДЭ\Phi}$ (0,11) и $\xi_{этилцентралита}$ (0,02). Скорость горения топлива без проволочек r_0 увеличивается приблизительно в 4 раза в случае серебряной проволоки, в 2,5 раза – при применении вольфрамовой проволоки и 1,5 раза – в случае никелевой проволоки при давлении 1 МПа. Показатель в законе скорости горения составляет 0,60 для состава без проволочек, 0,51 – для состава с серебряной проволокой, 0,55 – с вольфрамовой проволокой и 0,51 для никелевой проволочки. Таким образом, виден незначительный эффект различных проволочек на показатель в законе скорости горения. Чем выше температуропроводность металлической проволоки, тем выше скорость горения вдоль проволочки r_w [16].

Тепловой поток, передаваемый металлической проволочкой, также зависит от ее диаметра. Скорость теплопередачи от высокотемпературного газа к проволочке, выступающей над горящей поверхностью, определяется толщиной проволоки. Если проволока тонкая, то скорость прироста тепла ускоряется, потому что ее теплоемкость низкая. Однако скорость теплопотерь от нагретой проволоки к топливу под горящей поверхностью также низка. На рис. 13.30 показано изменение r_w/r_0 от диаметра серебряной проволоки при 4 МПа [16]. По мере уменьшения диаметра проволоки r_w/r_0 увеличивается в области выше оптимального диаметра d_c . Отношение r_w/r_0 достигает максимума, когда диаметр проволоки d_c составляет приблизительно 0,3 мм для данного случая. Если серебряная проволока очень тонкая, диаметром 5 или 50 микрон, то горящей поверхности в виде конуса вдоль всей длины не наблюдается.



Рис. 13.30. Влияние диаметра серебряной проволоки на скорость горения вдоль проволоки, показывающее, что максимальная скорость горения достигается при использовании проволоки диаметром 0,3 мм

Температура топлива вокруг серебряной проволоки увеличивается плавно от начального значения T_0 до температуры газовой фазы. Температура на поверхности горения нитрополимерного топлива составляет приблизительно 570 К [4]. Температура начинает повышаться на расстоянии около 10 мм ниже горящей поверхности топлива с введенной серебряной проволокой, в то время как температура топлива без проволоки только начинает повышаться на расстоянии в пределах 1 мм ниже горящей поверхности. Тепловое влияние введенной серебряной проволоки в радиальном направлении распространяется на 70-100 микрон вокруг нее [2]. Температурный градиент в серебряной проволоке внутри топлива на горящей поверхности увеличивается, если диаметр проволоки увеличивается с 0,6 до 1,0 мм. Это свидетельствует о том, что тепловой поток проникает глубже внутрь топлива через проволоки, по мере того как толщина проволоки уменьшается. Поэтому температура топлива вокруг проволоки увеличивается. Следует отметить, что температурный градиент проволоки внутри топлива на поверхности горения значительно ниже, чем в топливе на горящей поверхности.

Если массовая доля 0,10 перхлората аммония (ПХА: диаметр частиц 200 микрон) вводится в состав нитрополимерного топлива, то есть получая двухосновное модифицированное топливо ПХА-СМDВ, многочисленные диффузионные язычки пламени образуются над горящей поверхностью из-за смешения обогащенных окислителем газообразных продуктов разложения ПХА и обогащенных горючим газообразных продуктов разложения нитрополимерного топлива [16].



Рис. 13.31. Увеличение скорости горения двухосновного топлива НЦ-НГл и топлива ПХА-СМDВ вдоль серебряных проволочек

Зона светящегося пламени приближается к поверхности горения, и средняя температура пламени увеличивается с 2270 до 2550 К при последующем добавлении частиц ПХА. Однако зона газификации и ее структура остается относительно неизменной, и тепловой поток, передаваемый обратно из зоны газификации к поверхности горения, также остается неизменным. Поэтому скорость горения остается почти неизменной при добавлении частиц ПХА, как показано на рис. 13.31. Химические составы топлив с частицами ПХА и без них приведены в таблице 13.2.

Топливо	ξнц	$\xi_{H\Gamma\pi}$	ξдэф		ξπχα
NP-A-00	44,0	43,0	11,0	2,0	—
NP-A-20	35,2	34,4	8,8	1,6	20,0

Таблица 13.2. Химические составы топлив с частицами ПХА и без них

Отсутствие влияния обусловлено разложением частиц ПХА на поверхности горения, в результате чего тепловой поток, передаваемый обратно к горящей поверхности, остается почти неизменным. Однако продукты разложения ПХА реагируют над поверхностью горения и генерируют диффузионные язычки пламени. Следовательно, температура газовой фазы в темной зоне увеличивается. Если серебряная проволока (диаметром 0,8 мм) вводится в оба топлива, то наблюдается значительное различие в степени увеличения скорости горения между двухоснов-

ным топливом (NP-A-00) и топливом с ПХА (NP-A-20), как показано на рис. 13.31. Серебряная проволочка, которая выступает в темной зоне, нагревается до более высокой температуры диффузионных язычков пламени. Поэтому скорость горения вдоль серебряной проволоки увеличивается, даже если средняя скорость горения топлива ПХА-СМDВ остается неизменной. Если серебряные проволоки различных диаметров вводятся в топливо ПХА-СМDВ (NP-A-20), то значительных различий в увеличении скорости горения нет, как показано на рис. 13.32.



Рис. 13.32. Влияние диаметра серебряной проволоки на увеличение скорости горения топлива ПХА-СМDВ

Более высокие скорости также получаются за счет ввода в топливо рубленой тонкой проволоки или рубленых мелких металлических чешуек при его приготовлении. Хотя кусочки проволоки или чешуйки распределяются случайно в зарядах, однако средняя температуропроводность зарядов увеличивается. Дополнительное тепло подводится из газовой фазы в топливо через кусочки проволоки и чешуйки, которые выступают на горящей поверхности и, следовательно, скорость горения увеличивается.

Ссылки

- 1. Kubota, N., Rocket Combustion, Nikkan, Kogyo Press, Tokyo (1995).
- 2. Hermance, C.E., Solid Propellant Ignition Theories and Experiments, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, Chapter 5, Vol. 90, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA (Eds.: Kuo, K.K., and Summerfield, M.), New York, 1984, pp. 239-304.

- **3.** Razdan, M.K., and Kuo, K.K., Erosive Burning of Solid Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, Chapter 10, Vol. 90, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA (Rds.: Kuo, K. K., and Summerfield, M.), New York, 1984, pp. 515-598.
- 4. Ishihara, A., and Kubota, N., Erosive Burning Mechanism of Double-Base Propellants, 21 st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1986), pp. 1975-1981.
- 5. Kubota, N., Role of Additives in Combustion Waves and Effect on Stable Combustion Limit of Double-Base Propellants, Propellants and Explosives, Vol. 3, 19878, pp. 163-168.
- 6. Price, E.W., Experimental Observations of Combustion Instability, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, Chapter 13, Vol. 90, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA (Eds: Kuo, K. K., and Summerfield, M.), New York, 1984, pp. 733-790.
- 7. Kubota, N., and Kimura, J., Oscillatory Burning of High Pressure Exponent Double-Base Propellants, AIAA Journal, Vol. 15, No. 1, 1977, pp. 126-127.
- 8. Kubota, N., Kuwahara, T., Yano, Y., Takizuka, M., and Fukuda, T., Unstable Combustion of Nitramine/Ammonium Perchlorate Composite Propellants, AIAA-81-1523, AIAA, New York (1981).
- **9.** Kubota, N., Yano, Y., and Kuwahara, T., Particulate Damping of Acoustic Instability in RDX/AP Composite Propellant Combustion, AIAA-82-1223, AIAA, New York (1982).
- **10.** Horton, M.D., and McGie, M.R., Particulate Damping of Oscillatory Combustion, AIAA Journal, Vol. 1, No. 6, 1963, pp. 1319-1326.
- 11. Epstein, P.A., and Carhart, R.R., The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions, I: Water Fog in Air, J. of Acoustic Soc. Am., Vol. 25, No. 3, 1953, pp. 553-565.
- **12.** Niioka, T., and Mitani, T., Independent Region of Acceleration in Solid Propellant Combustion, AIAA Journal, Vol. 12, No. 12, 1974, pp. 1759-1961.
- Niiola, T., Mitani, T., and Ishii, S., Observation of the Combustion Surface by Extinction Tests of Spinning Solid Propellant Rocket Motors, Proceedings of the 11 th International Symposium on Space Technology and Science, Tokyo, 1975, pp. 77-82.
- 14. Niioka, T., and Mitani, T., An Analytical Model of Solid Propellant Combustion in an Acceleration Field, Combustion and Science and Technology, Vol. 15, 1977, pp. 107-114.
- **15.** Caveny, L., and Glick, R. L., The Influence of Embedded Metal Fibers on Solid Propellant Burning Rate, Journal of Spacecraft and Rockets, Vol. 4, No. 1, 1967, pp. 79-85.
- 16. Kubota, N., Ichida, M., and Fujisawa, T., Combustion Processes of Propellants with Embedded Metal Wires, AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, 1982, pp. 116-121.

Глава 14 Регулирование тяги ракетного двигателя

14.1 Явления горения в ракетном двигателе

14.1.1 Тяга и время горения

Ракетные топлива используются для получения высокотемпературных и под высоким давлением продуктов сгорания в ракетном двигателе. Основным критерием проектирования ракетного двигателя является получение требуемой кривой зависимости давления от времени так, чтобы получить требуемую зависимость тяги от времени. Используются два типа горения топлива, как показано на рис. 14.1: горение с канала (тип внутреннего горения) и торцевое горение.



Ракетный двигатель с канальным горением заряда



Ракетный двигатель с торцевым горением заряда

Рис. 14.1. Горение топлива в ракетных двигателях

Горение с канала используется для получения высокой тяги и короткого времени работы двигателя, в то время как торцевое – для получения низкой тяги и длительного времени работы. Некоторые комбинации горения с канала и торцевого горения используются для получения средней тяги и среднего времени работы. Однако существует "невозможная зона" в зависимости тяги и времени горения, как показано на рис. 14.2, из-за предельных характеристик скорости горения топлив.

Скорость горения топлива является одним из важных параметров при проектировании оптимального ракетного двигателя. Площадь поверхности горения твердотопливного заряда в камере сгорания в равной степени является важным параметром, как и скорости горения. Если используется заряд, горящий с наружной и внутренней поверхностей, то реализуется высокая массовая скорость горения.



Время горения, t

Рис. 14.2. Зоны горения в ракетных двигателях

С другой стороны, если используется заряд торцевого горения, то реализуется низкая массовая скорость горения. Как описано в разделе 13.6, площадь поверхности горения, промежуточная между площадью поверхности горения заряда с канала и с торцевым горением, может быть получена при использовании твердотопливных зарядов с внедренными металлическими проволочками.



Рис. 14.3 Кривые зависимости давления от времени горения для зарядов с проволочками, внешне-внутреннего и торцевого горения

На рис. 14.3 показаны три вида зависимости давления от времени горения ракетного двигателя, характеризующие внешне-внутреннее горение, торцевое горение и горение топлив с проволочками. Твердотопливные заряды делаются из смесевого топлива ПХА-НТРВ. Три серебреные проволоки (d = 1,2 мм) вводятся в твердотопливный заряд. Кривая зависимости давления от времени горения заряда с проволочками лежит между кривыми для внешне-внутреннего горения и зарядов торцевого горения. "Невозможная зона", показанная на рис. 14.2, становится "возможной зоной" при использовании зарядов с проволочками.

Так как скорость горения топлива зависит от давления, то баланс масс между массовой скоростью генерации в камере сгорания и массовой скоростью расхода продуктов сгорания через сопло определяется давлением [1-4]. Кроме того, скорость горения топлива в ракетном двигателе зависит от различных явлений, которые влияют на зависимость баланса масс. На рис. 14.4 представлены типичные явления при горении, наблюдающиеся в ракетном двигателе, начиная от давления при воспламенении до спада давления по завершению горения.



Время горения

Рис. 14.4. Явления горения в ракетном двигателе от воспламенения до завершения горения

Сразу после воспламенения твердотопливного заряда возникает конвективная, радиационная или за счет теплопроводности теплопередача к негоревшей части твердотопливного заряда. Если к негоревшему материалу подается избыточный тепловой поток, то твердотопливный заряд генерирует избыток газообразных продуктов сгорания, за счет чего создается избыточное давление, то есть имеет место аномальное воспламенение. Непосредственно после воспламенения заряда, горящего с канала, как показано на рис. 14.1, скорость газового потока вдоль направления течения высока, и тепловой поток, передаваемый потоком газообразных продуктов сгорания к поверхности заряда, также является высоким. В результате скорость горения заряда перпендикулярно направлению потока резко увеличивается, то есть имеет место эрозионное горение. Давление в ракетном двигателе затем увеличивается аномально. Эрозионное горение вскоре уменьшается, по мере того как площадь поперечного сечения канала при внутреннем горении увеличивается.

14.1.2 Эффективность горения в ракетном двигателе

Совершенство горения ракетного двигателя зависит от различных физикохимических процессов, которые происходят во время горения топлива. Так как свободный объем ракетного двигателя ограничен по практическим причинам, то время пребывания реагирующих материалов, которые производят высокую температуру и высокое давление, при реактивном движении довольно короткое, чтобы обеспечить завершение реакции в пределах ограниченного объема двигателя как реактора. Хотя совершенство ракетного двигателя увеличивается при добавлении энергетических материалов, таких как частицы нитраминов или азидные полимеры, однако требуется достаточное время для завершения реакции между основным окислителем и компонентами горючего.

Частицы металлов, из которых наиболее широко применяются частицы алюминия, также известны как добавки для топлив и пиролантов, которые увеличивают температуру горения и, следовательно, удельный импульс. Однако требуется процесс теплопередачи от высокотемпературного газа к частицам алюминия, чтобы их расплавить, затем диффузионный процесс фрагментов окислителя в направлении к каждой частице алюминия необходим для завершения горения. Если время пребывания частиц алюминия недостаточно, то окисление может не завершиться, и поэтому полная эффективность горения ракетного двигателя становится намного ниже, чем теоретически ожидаемая.

Вполне понятно, что смесевые твердые топлива на основе ПХА-НТРВ горят весьма эффективно для получения высокотемпературных продуктов сгорания. Если энергетические материалы вводятся в топлива на основе ПХА-НТРВ, то совершенство горения увеличивается за счет повышенной температуры и/или повышенного объема газов. Однако во многих случаях экспериментальное совершенство ракетных топлив, содержащих нитрамин или частицы алюминия, не соответствует теоретическому совершенству вследствие неполного протекания реакции с этими добавками. Процесс реакции этих добавок включает различные физико-химические изменения, такие как термическое разложение частиц ПХА. Если частицы алюминия включаются в состав топлив ПХА-НТРВ, то их сгорание в ракетном двигателе остается неполным.

Удельный импульс ракетного двигателя I_{sp} , определяемый уравнением (1.75), зависит от эффективности сгорания топлива и совершенства сопла. Так как I_{sp} также определяется уравнением (1.79), то совершенство ракетного двигателя может быть оценено через характеристическую скорость c^* , определяемую уравнением (1.74), и коэффициент тяги c_F , определяемый уравнением (1.70). Так как c^* зависит, главным образом, от процесса расширения сопла, то совершенство сопла может быть оценено через c_F . Экспериментальные значения c^*_{exp} и c_{Fexp} получаются из измерения давления в камере сгорания p_c и тяги F:

$$c_{\exp}^* = p_c A_t / \dot{m}_g \tag{14.1}$$

$$c_{F\exp} = F / A_t \cdot p_c, \tag{14.2}$$

где A_t – площадь критического сечения сопла, \dot{m}_g – скорость генерации продуктов сгорания в камере сгорания. Так как общая масса топлива в камере сгорания M_p и время горения t_b известны, то \dot{m}_g определяется как усредненная во времени массовая скорость генерации $\dot{m}_g = M_p/t_b$. Эти величины могут быть определены экспериментально с достаточно высокой точностью.

На рис. 14.5 и 14.6 показаны теоретические и экспериментальные значения c^* и c_F для алюминизированных топлив ПХА-гексоген-НТРВ как функции массовой доли частиц алюминия ξ_{Al} . Топливо состоит из $\xi_{\Pi XA+Al}$ (0,73), $\xi_{гексогена}$ (0,15) и ξ_{HTPB} (0,12). Частицы ПХА представляют собой бимодальную смесь частиц диаметром 400 микрон (40%) и 20 микрон (60%). Средний размер частиц гексогена 120 микрон, частиц алюминия 20 микрон. Давление в камере сгорания составляет 7 МПа и коэффициент расширения сопла $\varepsilon = 6$.



Рис. 14.5. Теоретические и экспериментальные характеристические скорости топлив на основе ПХА-гексогена-НТРВ как функции содержания Al (ζ_{Al})



Рис. 14.6. Теоретические и экспериментальные коэффициенты тяги топлив на основе ПХА-гексогена-НТРВ как функции ξ_{A1}

Теоретическое значение $c^*_{meop.}$ увеличивается с увеличением ξ_{Al} (0,20) и затем уменьшается с увеличением ξ_{Al} в области $\xi_{Al} > 0,20$; теоретическое значение *с*_{*F*теор.} увеличивается линейно с увеличением ξ_{Al} . Результаты проверок при горении показывают, что $c^*_{_{ЭКСП.}}$ и $c_{_{FЭКСП.}}$ ниже, чем теоретические значения $c^*_{_{ЭКСП.}}$ и $c_{F_{3KCR}}$ в проверяемом диапазоне ξ_{Al} . По мере увеличения ξ_{Al} $c_{_{3KCR}}^*$ вначале увеличивается, достигая максимума при ξ_{Al} (0,10), и затем уменьшается. Тот факт, что $c^*_{_{2KCR}}$ уменьшается в области $\xi_{Al} > 0,10$, указывает на то, что эффективность горения частиц алюминия становится низкой, когда ξ_{Al} становится высокой. Это обусловлено агломерацией частиц алюминия с образованием относительно больших частиц, которые уже не могут полностью окислиться. Удельный импульс определяется в соответствии с уравнением (1.79) как $I_{yd} = c_F \cdot c^* / g$. На рис. 14.7 показано изменение теоретического удельного импульса Іуд.теор., экспериментального удельного импульса $I_{\rm уд. эксп.}$ и эффективность $I_{\rm уд.}$ $\eta = I_{\rm уд. эксп.}/I_{\rm уд. теор.}$ с изменением состава топлива. Очевидно, что η уменьшается с увеличением $\xi(Al)$ из-за неполного сгорания частиц алюминия и наличия двухфазных потоков газа и твердых и/или жидких частиц в сопле.



Рис. 14.7. Теоретический и экспериментальный удельный импульс и эффективность реализации удельного импульса алюминизированных топлив на основе ПХА-гексогена-НТРВ как функции содержания алюминия ξ(Al)

14.1.3 Критерий стабильности ракетного двигателя

Горение с канала (внутреннее горение) твердотопливного заряда приводит к колебанию давления в двигателе. Если колебания этого давления высоки, то ракетный двигатель может разрываться или разрушаться. Если показатель в законе скорости горения высокий, то нестабильное горение, такое как низкочастотные колебания давления, чихание или прерывание горения может иметь место [4].

Давайте рассмотрим горение топлива в ракетном двигателе, как показано на рис. 14.8.



Рис. 14.8. Параметры горения в ракетном двигателе

Массовая скорость генерации в камере сгорания \dot{m}_g задается как

$$\dot{m}_g = \rho_p \cdot A_b r \,, \tag{14.3}$$

где A_b – площадь поверхности горения, ρ_p – плотность топлива. Массовая скорость разгрузки через сопло \dot{m}_d задается уравнением (1.60) и записывается как

$$\dot{m}_d = c_D A_t \cdot p_c \,, \tag{14.4}$$

где A_t – площадь критического сечения сопла, c_D – коэффициент разгрузки сопла, задаваемый уравнением (1.61) и p_c – давление в камере сгорания. Скорость накопления массы в камере сгорания \dot{m}_c составляет

$$\dot{m}_c = d(\rho_g V_c)/dt, \qquad (14.5)$$

где $V_{\rm c}$ – свободный объем в камере сгорания, $\rho_{\rm g}$ – плотность газа и t – время. Баланс масс в ракетном двигателе выражается как

$$\dot{m}_g = \dot{m}_c + \dot{m}_d \tag{14.6}$$

Предположим, что V_c и T_c – константы и что скорость горения выражается уравнением (3.68) в процессе установления давления в ракетном двигателе. Уравнение (14.6) затем может быть представлено в следующем виде:

$$\left(L^{*} / R_{g}T_{c}\right)dp_{c} / dt - K_{n}\rho_{p}ap_{c}^{n} + c_{D}p_{c} = 0, \qquad (14.7)$$

где $L^* = V_c/A_t$, $K_n = A_b/A_t$ и R_g – газовая постоянная газообразных продуктов сгорания, задаваемая уравнением (1.5). Установившееся давление в ракетном двигателе получается интегрированием уравнения (14.7):

$$p_{c}(t) = \left[\left(p_{i}^{1-n} - \frac{a\rho_{p}K_{n}}{c_{D}} \right) \exp\left(\frac{(n-1)R_{g}T_{c}c_{D}}{L^{*}}\right) t + \frac{a\rho_{p}K_{n}}{c_{D}} \right]^{\frac{1}{1-n}},$$
(14.8)

1

где p_i – начальное давление в ракетном двигателе. Конечное давление, когда $t \to \infty$, получается так:

(1)
$$n > 1$$
: $p_i < p_{eq}$ $p_c \rightarrow 0$
 $p_i > p_{eq}$ $p_c \rightarrow \infty$
(2) $n = 1$ $p_c \rightarrow p_i$
(3) $n < 1$ $p_c \rightarrow p_{eq}$,

где p_{eg} – равновесное давление, получаемое тогда, когда зависимый от времени член, представленный уравнением (14.6), незначителен, и баланс масс выражается как

$$\rho_p \cdot A_b \cdot r = c_D A_t p_c \tag{14.9}$$

Подставляя уравнение (3.68) в уравнение (14.9), получаем давление в камере сгорания при стационарных условиях

$$p_{eq} = p_c = \left(\frac{a\rho_p}{c_D}\frac{A_b}{A_t}\right)^{\frac{1}{1-n}}$$
(14.10)

Как показано на рис. 14.9, давление в камере сгорания задается точкой пересечения $\dot{m}_g \ u \ \dot{m}_d$ на графике этих параметров в зависимости от давления. Очевидно, что стабильное горение происходит при условии, что

$$d(c_D A_t p)/dp > d(\rho_p A_b a p^n)/dp$$
(14.11)



Давление, р

Рис. 14.9. Принцип баланса масс и точка стабильного горения в ракетном двигателе

Подставляя уравнение (14.9) в уравнение (14.11), при $p = p_c$ получаем критерий стабильности:

$$n < 1 \tag{14.12}$$

Основываясь на уравнении 14.8, характеристическое время в камере сгорания τ_c определяется как

$$\tau_c = L^* / (n-1) R_g T_c c_D \tag{14.13}$$

Если давление в ракетном двигателе изменяется в течение временного интервала τ , то установление давления, как рассматривается, характеризует установление процесса горения, когда $\tau > \tau_c$, и неустановившееся горение, когда $\tau < \tau_c$.

14.1.4 Температурная чувствительность давления в ракетном двигателе

Изменение скорости горения, получающееся в результате изменения начальной температуры топлива, приводит к изменению равновесного давления *p*_c в ракетном двигателе. Поэтому необходимо ввести учет температурной чувствительности давления в камере сгорания π_{κ} , которая определяется подобно σ_{p} :

$$\pi_{\kappa} = \frac{1}{p} \cdot \frac{p_1 - p_0}{T_1 - T_0} \text{ при постоянном } K_n,$$
(14.14)

где p_1 и p_0 – давления в камере сгорания при T_1 и T_0 , соответственно, и p – усредненное давление между p_1 и p_0 [1]. Поэтому единица измерения температурной чувствительности давления равна K⁻¹. Так как K_n определяется как отношение площади поверхности топлива при горении и площади критического сечения сопла $K_n = A_b/A_t$, то постоянное значение K_n указывает на фиксированный физический размер ракетного двигателя. Уравнение (14.14) в дифференциальной форме выражается следующим образом:

$$\pi_k = \left(\frac{\partial p}{\partial T_0}\right)_{K_n} / p = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T_0}\right)_{K_n}$$
(14.15)

Подставляя уравнение (14.8) в уравнение (14.15), получаем

$$\pi_k = \frac{1}{1-n} \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T_0} \right)_p = \frac{\sigma_p}{1-n}$$
(14.16)

На рис. 14.10 показан пример результатов расчета увеличения давления (Δp_c) в зависимости от *n*, если T_0 увеличивается на 100 К. Можно видеть, что Δp_c становится значительным, когда используется топливо с высоким значением σ_p и/или *n* [1, 3, 4].



Рис. 14.10. Увеличение давления в ракетном двигателе в зависимости от показателя *n* в законе скорости горения как функции температурной чувствительности

Уменьшение температурной чувствительности скорости горения, как определяется уравнением (3.73), увеличивает стабильность горения ракетных двигателей, что приводит к улучшенной баллистике. На рис. 14.11 показана зависимость давления от времени горения в ракетном двигателе с топливом, имеющим n = 0,5и $\sigma_p = 0,0030$ K⁻¹. Если начальная температура топлива T_0 составляет 233 K, то давление в камере сгорания низкое и достигает 9,5 МПа. Однако давление в камере сгорания увеличивается до 16 МПа, если T_0 увеличивается до 333 K. Время горения при этом уменьшается с 20 до 13 с. Увеличение давления в ракетном двигателе является значительным, так как *n* становится больше и/или σ_p становится большим. Из-за этого изменения давления и времени горения тяга, создаваемая ракетным двигателем, также изменяется в соответствии с зависимостью, описываемой уравнением (1.67).





14.2 Двигатель с двумя ступенями тяги

14.2.1 Принципы создания ракетного двигателя с двумя ступенями тяги

Цель двигателя с двумя ступенями или режимами тяги заключается в реализации двух режимов тяги: режим работы ускорителя и режим работы маршевого двигателя. Ступень ускорителя используется для ускорения ракеты от нулевой до определенной скорости стабилизированного полета, и затем маршевая ступень используется для поддержания постоянной скорости полета. В общем, ракета с двумя ступенями тяги обеспечивается посредством двух независимых ракетных двигателей, то есть ускорителя и маршевого двигателя, и после срабатывания ускоритель механически отделяется от ракеты.

Если отделение ускорителя неблагоприятно с точки зрения конструкции системы, то необходим двигатель с двумя ступенями тяги, состоящий из одной камеры сгорания. Чтобы увеличить массовую скорость горения на ступени, требуется следующая конструкция заряда: площадь поверхности горения твердотопливного заряда должна быть большой для ступени ускорителя и относительно небольшой для маршевой ступени. Двигатель с двумя ступенями тяги может быть создан при использовании двухслойного заряда твердого топлива. Первый слой топливного заряда горит при высокой скорости горения, создавая тягу ускорителя, а затем второй слой топлива горит с низкой скоростью, создавая тягу маршевой ступени. На рис. 14.12 показаны типовые примеры поперечных сечений твердотопливных зарядов, используемых в ракетных двигателях с двумя ступенями тяги [5].



Рис. 14.12. Поперечные сечения твердотопливных зарядов, используемых для двигателей с двумя ступенями тяги

14.2.2 Двигатель с двумя ступенями тяги с одним зарядом

Наиболее широко тяга с двумя ступенями получается путем использования одного твердотопливного заряда, у которого площадь горения изменяется со временем горения. В этом случае двигатель с двумя ступенями тяги проектируется так, чтобы получить большое отношение тяговых усилий на стадии ускорения и маршевого режима, то есть требуется большое отношение между площадями горения на стадии ускорения и маршевого режима. Основываясь на уравнениях (1.69) и (14.10), тяга ракетного двигателя описывается следующим уравнением:

$$F = c_p A_t p_c = c_F A_t \left(\frac{a\rho_p}{c_D} K_n\right)^{\frac{1}{1-n}},$$
(14.17)

где K_n определяется как отношение площади горящей поверхности и площади критического сечения сопла, $K_n = A_b/A_t$. Так как A_t остается постоянной при горе-

нии, то тяга с двумя ступенями достигается за счет изменения *A_b* твердотопливного заряда.

На рис. 14.13 показан типовой пример твердотопливного заряда, для которого соотношение площадей горящей поверхности в режиме ускорения и на маршевом режиме составляет 2,18.



Рис. 14.13. Поперечное сечение горящего с канала заряда, используемого в двигателе с двумя ступенями тяги

Зависимость между площадью горения и регрессией (убыванием) заряда с начальной до конечной поверхности показано на рис. 14.14.



Рис. 14.14. Площадь поверхности горения в зависимости от расстояния горения для твердотопливного заряда с двумя ступенями тяги, показанного на рис. 14.13 Толщина свода относительно начальной поверхности горения в 3 мм используется в качестве ступени ускорителя, а толщина от 6 до 20 мм – в качестве маршевой ступени. Переходная стадия по давлению и тяге находится в диапазоне от 3 до 6 мм свода, а догорание остатков твердотопливного заряда соответствует конечной стадии в диапазоне расстояний от 20 до 22 мм [5].

Твердотопливный заряд состоит из ξ_{HA} (0,84) в качестве окислителя и $\xi_{полиуретан}$ (0,16) в качестве горючего. Скорость горения и характеристики $A_b/A_n = K_n$ как функции давления показаны на рис. 14.15. Показатель в законе скорости горения *n* составляет 0,73. Экспериментальные результаты по горению показывают, что среднее давление на режиме ускорения в диапазоне времен от 0 до 1 с составляет 11 МПа, а на маршевом режиме в диапазоне времен от 2,5 до 17,2 с 1,7 МПа. Соотношение давлений на ступенях ускорения и маршевого режима 6,47. Из-за ограничений, налагаемых на характеристики механической прочности и деформаций твердотопливных зарядов, реальная геометрия канала, которая может быть достигнута, весьма ограничена. Максимальное соотношение давлений, которое можно получить при использовании одного заряда, как рассматривалось, не может быть более 7.



Рис. 14.15. Скорость горения и К_n в зависимости от давления

14.2.3 Двухсоставной заряд для двигателя с двумя ступенями тяги

14.2.3.1 Массовая скорость генерации и массовая скорость разгрузки

Если два различных твердотопливных заряда, то есть заряд с высокой скоростью горения (топливо 1) и заряд с низкой скоростью горения (топливо 2), устанавливаются в одну камеру сгорания вдоль оси камеры, то при одновременном воспламенении реализуются высокая тяга ускорителя и низкая тяга маршевого режима. После первой стадии горения заряд с высокой скоростью горения сгорает, и давление в камере сгорания быстро уменьшается. Однако заряд с низкой скоростью горения продолжает гореть в качестве второй стадии горения, как показано на рис. 14.16. Оба заряда с высокой и низкой скоростью горения горят одновременно при высоком давлении в течение первой стадии, затем горение заряда с низкой скоростью продолжается при более низком давлении. Этот тип двигателя с двумя ступенями тяги используется для получения высокого отношения ступеней ускорения и маршевого режима [5].



Рис. 14.16. Двухступенчатая тяга, генерируемая двумя твердотопливными зарядами

Скорость генерации массы на ступени ускорения характеризуется \dot{m}_{gB} , а на маршевой ступени – \dot{m}_{gS} ; эти величины являются параметрами, которые необходимы для проектирования двигателя с двумя ступенями тяги. Давление в камере сгорания p_B на ступени ускорения определяется \dot{m}_{gB} , которая зависит от характеристик скорости горения топлив 1 и 2. С другой стороны, давление в камере сгорания p_S на маршевой ступени определяется \dot{m}_{gS} , которая зависит только от характеристик скорости горения топлива 2. Тяга F_B , создаваемая на ступени ускорения, и тяга F_S , создаваемая на режиме маршевой ступени, характеризуются следующим образом:

$$F_B = I_{spB} \dot{m}_{gB} \cdot g \tag{14.18}$$

$$F_S = I_{spS} \cdot \dot{m}_{gS} \cdot g , \qquad (14.19)$$

где I_{spB} – удельный импульс топлива ступени ускорителя, I_{spS} – удельный импульс топлива маршевой ступени, g – ускорение силы тяжести. Удельный импульс измеряется в секундах и является функцией химических свойств топлива и коэффициента расширения сопла. Так как F_B создается при одновременном горении топлив 1 и 2, то I_{spB} задается усредненной по массе величиной \dot{m}_{gB} , связан-

ной со скоростями выделения массы топлив 1 и 2 при давлении *p*_B. В таблице 14.1 представлены параметры, необходимые для проектирования двигателей с двумя ступенями тяги с использованием двух различных типов топлив 1 и 2.

Таблица 14.1. Параметры проектирования твердотопливных зарядов, необходимые для получения F_B и F_S

Параметры	Ступень ускорителя	Маршевая ступень
Тяга	F_B	F_S
Давление в камере, МПа	p_B^-	$\tilde{p_S}$
Удельный импульс	I_{spB}	I_{spS}
Твердое топливо	1; 2	2
Скорость горения, мм/с	$r_1; r_2$	r_2
Показатель в законе скорости горения	$n_1; n_2$	n_2
Константа скорости горения	$k_1; k_2$	k_2
Плотность, кг/м ³	$ ho_1; ho_2$	$ ho_2$
Площадь поверхности горения, м ²	$A_1; A_2$	A_2
Время горения, с	t_B	t_S
Расстояние горения, м	$L_1; L_2$	L_2

14.2.3.2 Определение параметров проектирования

Линейные скорости топлив 1 и 2 выражаются так:

$$r_1 = k_1 p^{n_1}$$
 для топлива 1 (14.20)

$$r_2 = k_2 p^{n_2}$$
 для топлива 2 (14.21)

Скорость генерации массы выражается как

$$\dot{m}_{g1} = \rho_1 A_1 r_1 = \rho_1 A_1 k_1 p^{n1}$$
 для топлива 1 (14.22)

$$\dot{m}_{g2} = \rho_2 A_2 r_2 = \rho_2 A_2 k_2 p^{n_2}$$
 для топлива 2 (14.23)

Оба топлива 1 и 2 горят одновременно на стадии ускорения при давлении p_B , и только одно топливо 2 горит на стадии маршевого режима при давлении p_S , скорости генерации масс \dot{m}_{gB} для ступени ускорения и \dot{m}_{gS} на режиме маршевой ступени задаются следующим образом [5]:

$$\dot{m}_{gB} = \dot{m}_{g1} + \dot{m}_{g2} = \rho_1 A_1 k_1 p_B^{n_1} + \rho_2 A_2 k_2 p_B^{n_2}$$
 для ступени ускорения (14.24)

$$\dot{m}_{gS} = \dot{m}_{g2} = \rho_2 A_2 k_2 p_S^{n_2}$$
 для маршевой ступени (14.25)

Соответствующие скорости разгрузки масс \dot{m}_{dB} для ступени ускорения и \dot{m}_{dS} для маршевой ступени задаются следующим образом:

- $\dot{m}_{dB} = c_{DB} A_t p_B$ для ступени ускорения (14.26)
- $\dot{m}_{dS} = c_{DS} A_t p_S$ для маршевой ступени, (14.27)

где A_t – площадь критического сечения сопла, c_{DB} и c_{DS} являются коэффициентами разгрузки сопла для ступени ускорения и маршевой ступени, соответственно. Так как массовая скорость генерации и массовая скорость разгрузки должны быть равны для установившегося горения, как показано на рис. 14.9, то для ступени ускорения и маршевой ступени получаются следующие уравнения баланса масс:

$$\rho_1 A_1 k_1 p_B^{n_1} + \rho_2 A_2 k_2 p_B^{n_2} = c_{DB} A_t p_B$$
 для ступени ускорения (14.28)

$$\rho_2 A_2 k_2 p_S^{n_2} = c_{DS} A_t p_S$$
 для маршевой ступени 14.29)

Площадь критического сечения сопла, A_t определяется уравнением (14.28)

$$A_{t} = \left(\rho_{1}A_{1}k_{1}p_{B}^{n_{1}-1} + \rho_{2}A_{2}k_{2}p_{B}^{n_{2}-1}\right)/c_{DB}$$
(14.30)

Коэффициент разгрузки сопла c_{CD} и c_{DS} определяется из уравнения (1.61). Используя уравнение (14.29), площадь поверхности горения топлива 2 определяют так:

$$A_{S} = c_{DS}A_{t} / k_{2}\rho_{2}p_{S}^{n_{2}}$$
(14.31)

Равновесное давление в камере сгорания на режиме маршевой ступени (p_S) определяется уравнением (14.10)

$$p_{S} = \left(\rho_{2}k_{2}K_{n2} / c_{DS}\right)^{1/(1-n_{2})}, \qquad (14.32)$$

где K_n описывается как $K_{n2} = A_S/A_t$. Давление на ступени ускорения p_B определяется с помощью уравнения (14.28). Основываясь на обеспечении требуемого давления в зависимости от временных характеристик горения, можно рассчитать геометрические формы зарядов для топлив 1 и 2. В таблице 14.2 приведены физико-химические параметры топлив, которые необходимо рассматривать, чтобы получить требуемые коэффициенты разгрузки для обеих ступеней.

Таблица 14.2. Основные физико-химические параметры топлив 1 и 2

Топливо	1	2
Температура горения, К	T_{g1}	T_{g2}
Газовая постоянная, Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	$\tilde{R_{g1}}$	R_{g2}
Отношение удельных теплоемкостей	γ_1	γ_2
Коэффициент разгрузки сопла, с ⁻¹	c_{DB}	$c_{ m DS}$

Требуемая тяга на ступени ускорения $F_{\rm B}$ и требуемая тяга на маршевой ступени $F_{\rm S}$ определяются с использованием уравнений (14.18) и (14.19) как функции \dot{m}_{gB} и m_{gS} , соответственно. На рис. 14.17 представлен типичный пример кривой зависимости давления от времени для двухсоставного заряда для двигателя с двумя ступенями тяги. Соотношение давлений ступени ускорения и маршевой ступени, равное приблизительно 6, трудно достичь в едином заряде двигателя с двумя ступенями тяги.



Рис. 14.17. Давление в зависимости от времени горения для составного заряда в двигателе с двумя ступенями тяги

Во многих случаях быстрое падение давления при переходе от ступени ускорения к ступени маршевого режима способствует даже гашению горения топлива 2. Маршевая ступень далее не функционировала из-за прерывания горения топлива 2. На рис. 14.18 представлен ряд фотографий такого прерывания горения топлива 2 при переходном режиме горения при градиенте падения давления $dp/dt = 10^4$ МПа \cdot с⁻¹. Прерывание горения происходило примерно после 1 секунды горения ступени ускорения. Здесь топливо 1, используемое в качестве ступени ускорителя, представляло собой двухосновное топливо НЦ-НГл, а топливо 2 – смесевое топливо на основе нитрата аммония.



Рис. 14.18. Фотографии поперечного сечения топлива: 2 (а) до горения; (b) после прерывания горения на переходном режиме от ступени ускорения к маршевой ступени

Если смесевое твердое топливо на основе ПХА использовалось в качестве топлива 2, то прерывание горения не происходило при градиенте падения давления $dp/dt = 10^4$ МПа · c⁻¹. Если отрицательный катализатор (ингибитор), такой как LiF и SrCO₃ добавлялся в состав смесевого твердого топлива на основе ПХА, то прерывание горения имело место. Как показано на рис. 7.27, предел давления дефлаграции снижается при добавлении отрицательных катализаторов. Детальный

процесс проектирования двухсоставного заряда для двигателя с двумя ступенями тяги и полученные результаты по исследованию процесса горения представлены в ссылке [5].

14.3 Модулятор (преобразователь) тяги

Тяга, создаваемая ракетным двигателем, характеризуется как $F = c_F A_t p_c$ согласно уравнению (1.69), где F – тяга, p_c – давление в камере сгорания и c_F – коэффициент тяги, определяемый уравнением (1.70). Если давление в камере идеально расширяется до атмосферного давления, то c_F задается отношением теплоемкостей продуктов сгорания согласно уравнению (1.72). Соответственно тяга зависит от A_t и p_c . Давление может легко регулироваться изменением площади критического сечения сопла механическим путем. Например, если перемещающийся внутренний конус устанавливается в критическом сечении сопла с использованием сервомеханизма, то площадь критического сечения может уменьшаться с A_{t1} до A_{t2} и давление при этом увеличивается с p_{c1} до p_{c2} . В результате чего разгрузка массы увеличивается с \dot{m}_{d1} до \dot{m}_{d2} и тяга растет с $F_1 = c_{d1}A_{t1}p_{c1}$ до $F_2 = c_{d2}A_{t2}p_{c2}$.

Микроракеты, устанавливаемые под выбрасываемым креслом пилота в самолете, являются модуляторами тяги. Каждый модулятор тяги создает переменную тягу независимо от других факторов, чтобы удерживать сидение в горизонтальном положении. Каждый модулятор тяги управляется с помощью сигналов, передаваемых от гиросенсоров. Модуляторы тяги также используются в качестве двигателей для боковых склонений ракетных комплексов. Двигатели для бокового склонения изменяют угол тангажа относительно центра тяжести ракеты подобно аэродинамическим стабилизаторам ракет. Хотя аэродинамические стабилизаторы эффективны только тогда, когда ракеты находятся в атмосфере, двигатели бокового склонения весьма полезны в космосе, на больших высотах. Например, двигатель бокового склонения крепится к боковой стенке ракеты и продукты сгорания, образующиеся при работе двигателя, истекают из сопел перпендикулярно оси ракеты. Изменение угла тангажа осуществляется этим двигателем бокового склонения. Тяга изменяется за счет регулирования площади критического сечения посредством сервомеханизма для ввода конуса.

14.4 Эрозионное горение в ракетном двигателе

14.4.1 Давление в головной части (head-end)

Горение твердотопливного заряда с канала происходит при течении продуктов сгорания вдоль поверхности горения, как показано на рис. 14.1. Так как поверхность регрессирует перпендикулярно этому потоку, то скорость потока в канале твердотопливного заряда увеличивается и при этом происходит так называемое эрозионное горение.

На рис. 14.19 показан типовой ряд кривых давление-время, полученных на основании результатов испытаний ракетного двигателя [6]. Если отношение L/D, определяемое уравнением (14.19), увеличивается, то давление в головной части

камеры сгорания сразу же после воспламенения резко возрастает. Эти заряды представляют собой нейтрально горящие заряды с каналом в виде семилучевой звезды (диаметр D = 114 мм), которые изготовлены из смесевого модифицированного топлива (CMDB) с ПХА и алюминием следующего состава: ξ_{HII} (0,25), $\xi_{HГл}$ (0,31), $\xi_{триацетин}$ (0,08), $\xi_{ПХА}$ (0,27), ξ_{AI} (0,09). Отношение начальной поверхности горения (A_{b0}) к площади критического сечения сопла (A_t) $K_{n0} = A_{b0}/A_t$ и отношение начальной поперечного сечения канала A_{p0} к площади поперечного сечения сопла $J_0 = A_{p0}/A_t$ представлены в таблице 14.3.

Таблица 14.3. Значение параметров эрозионно-горящего экспериментального двигателя

L/D	10	12,5	15	16	17,5	18,5
K_{n0}	154	154	154	154	189	195
J_0	1,0	1,24	1,49	1,59	1,42	1,45



Время горения, с

Рис. 14.19. Влияние L/D ракетного двигателя на эрозионное горение

Очевидно, что эрозионное горение имеет место только на начальной стадии горения и уменьшается только через 0,5 с после воспламенения в каждом случае, показанном на рис. 14.19; давление при горении затем возвращается к расчетному давлению p_{eq} . Например, давление в головной части превышает более чем в 3,5 раза расчетное давление $p_{eq} = 5$ МПа непосредственно после воспламенения при

L/D = 16, но с этого времени давление уменьшается быстро, и топливо продолжает гореть при постоянном давлении p_{eq} .

Так как начальная площадь сечения канала твердотопливного заряда A_{p0} невелика, то скорость потока становится достаточно большой, потому что скорость в критическом сечении сопла всегда находится на уровне скорости звука. Кроме того, когда K_n поддерживается постоянным, A_b и A_t увеличиваются одновременно с увеличением L/D. Так как площадь поперечного сечения канала твердотопливного заряда поддерживается постоянной, то скорость потока повышается с увеличением A_t в соответствии с законом сохранения масс, описываемым уравнением (1.49). Поэтому тепловой поток, передаваемый из газового потока, возрастает и коэффициент эрозионного горения увеличивается. Однако, так как площадь поперечного сечения канала увеличивается, скорость потока и как следствие эрозионное горение уменьшаются.

14.4.2 Определение эффекта эрозионного горения

Давление или тяга в зависимости от времени горения при горении с канала ракетного двигателя рассчитывается с помощью полуэмпирического уравнения (13.26), предложенного Lenoir и Robillard. Максимальное давление p_m в ракетном двигателе эквивалентно давлению в головной части двигателя, которое коррелирует с L/D (продольная длина/внешний диаметр твердотопливного заряда). Давление в двигателе создается за счет горения твердотопливного заряда в соответствии с законом Вьеля $r = ap^n$, и тепло передается через поток горевшего газа перпендикулярно направлению горения. Локальная скорость генерации массы на расстоянии x от головной части твердотопливного заряда задается как $\Delta A_{b,x}r_x\rho_p$,

где $\Delta A_{b,x}$ – площадь поверхности горения в интервале длины Δx на расстоянии x и r_x – скорость горения на расстоянии x. Скорость горения, давление и скорость потока вдоль канала твердотопливного заряда могут быть определены следующими итерационными расчетами на поле течения:

Внутренняя геометрия твердотопливного заряда

Площадь критического сечения сопла

Предположить давление в головной части

Рассчитать распределения скорости и давления вдоль направления течения в канале

Рассчитать скорость горения как функцию давления и определить p_{0i} при $t = t_0$

Рассчитать скорость горения как функцию скорости

Рассчитать общую массовую скорость потока в критическом сечении сопла

$$\dot{m}_g = \sum_{x \to 0}^L \Delta A_x r_x \rho_p$$

Рассчитать давление в головной части $p_0 = c^* A_t / \dot{m}_g$

Если $p_0 \neq p_{0i}$, возьмем другое значение p_{0i} и продолжим расчет p_0 до тех пор, пока p_0 не будет равно p_{0i}

Когда обеспечиваем условие $p_0 = p_{0i}$, продолжаем рассчитывать внутреннюю геометрию твердотопливного заряда при $t = t_1$

Примем давление в головной части при $t = t_1$

Повторим расчет до тех пор, пока давление не достигнет значения $p_0 = p_{eq}$.

Пики давления, наблюдаемые в тестах по горению, показанные на рис. 14.19, рассчитаны как функция L/D и показаны на рис. 14.20. Пиковые давления, рассчитанные с помощью эмпирического уравнения Lenoir-Robillard, подтверждаются измеренными давлениями в головной части двигателя. Очевидно, что величины p_m , предсказанные без эрозионного горения, значительно ниже, чем измеренные максимальные давления. На рис. 14.21 показан коэффициент эрозии $\varepsilon = r/r_0$ как функция массовой скорости потока на единичную площадь поперечного сечения в канале G. Коэффициент эрозии повышается с увеличением числа Маха в канале при постоянном отношении L/D.



Рис. 14.20. Пиковые давления в процессе эрозионного горения



Рис. 14.21. Коэффициент эрозии в зависимости от массовой скорости потока в единичной площади поперечного сечения

Чтобы понять влияние эрозионного горения в двигателе, общий коэффициент эрозионного горения ε^* определяется как

$$\varepsilon^* = \dot{w}_e / \dot{w}_t = 1 - \dot{w}_p / \dot{w}_t, \tag{14.33}$$

где \dot{w}_t – общая массовая скорость потока, истекающего из сопла, \dot{w}_e определяется как массовая скорость горения, вызванная давлением. Показано, что \dot{w}_p задается уравнением

$$\dot{w}_p = \rho p \sum_i r_i \Delta A_{b,i} , \qquad (14.34)$$

где r_i – локальная скорость горения и $\Delta A_{b,i}$ – площадь поверхности горения в точке *i* вдоль канала. Скорость горения задается как функция локального давления вдоль канала p_i в точке *i* в соответствии с уравнением:

$$r_i = a p_i^n \tag{14.35}$$

Общая массовая скорость потока определяется уравнениями (1.60) и (1.69) как

$$\dot{w}_t = \left(c_D / c_F\right)F,\tag{14.36}$$

где c_D – коэффициент разгрузки сопла, определяемый физическими свойствами газообразных продуктов сгорания, c_F определяется коэффициентом расширения сопла и давлением в хвостовой части камеры сгорания. Коэффициент ε^* затем определяется из рассчитанных величин \dot{w}_p *и* \dot{w}_t , основываясь на замеренных дан-

ных. На рис. 14.22 показана зависимость ε^* как функции *L/D*. Эрозионное горение, представленное на рис. 14.19, показывает, что \dot{w}_e , обусловленное влиянием газового потока, составляет приблизительно 20-35% общей массовой скорости потока \dot{w}_t и оставшийся эффект массового потока вызван давлением при горении [6].



Рис. 14.22. Общий коэффициент эрозии в зависимости от L/D

14.5 Бессопловой ракетный двигатель

14.5.1 Принципы бессоплового ракетного двигателя

Сопло, используемое в ракетном двигателе, состоит из сужающейся и расширяющейся секций (раструб). Соединительный элемент этих двух секций сопла имеет минимальную площадь поперечного сечения и называется горловиной, или критическим сечением сопла. Сужающаяся часть используется для увеличения скорости потока от дозвуковой до скорости звука при уменьшении давления и температуры вдоль направления потока. Скорость потока достигает звукового уровня в критическом сечении сопла и продолжает увеличиваться до сверхзвуковых уровней скоростей в расширяющейся части. Давление и температура продуктов сгорания в потоке уменьшаются вдоль направления потока. Это течение в сопле происходит в виде изоэнтропийного процесса.

Продукты сгорания при горении с канала топлива текут вдоль канала заряда. Если сопло, прикрепленное к ракетному двигателю, удаляется, то давление в канале становится равным атмосферному давлению и скорость звука не достигается в задней части канала. Поэтому тяга не создается при горении топлива. Однако массовая скорость горения топлива достаточно высокая, чтобы дросселировать поток в хвостовой (задней) части канала, при этом давление в канале увеличивается и поток достигает звуковой скорости. Повышенное давление в канале способствует созданию тяги.

Тяга F описывается следующей зависимостью:

$$F = c_F A_t p_c, \tag{1.69}$$

где p_c – давление в камере сгорания, A_t – площадь поперечного критического сечения сопла и c_F – коэффициент тяги, определяемый уравнением (1.70). Давление задается как

$$p_c = bK_n^{\ m},\tag{14.37}$$

где $K_n = A_b/A_t$, *b* и *m* определяются физико-химическими свойствами используемого топлива. Подставляя уравнение (14.37) в уравнение (1.69), получаем

$$F = c_F A_t b K_n^m \tag{14.38}$$

Применение уравнения (14.38) для бессоплового ракетного двигателя показывает, что площадь поперечного сечения канала увеличивается по мере того, как поверхность горения регрессирует, K_n уменьшается, A_t увеличивается, и поэтому условие дросселирования изменяется. Таким образом, определяется тяга, создаваемая в бессопловом ракетном двигателе, исходя из зависимости скорости горения массы в канале и скорости разгрузки массы в хвостовой части канала [7-9].

14.5.2 Характеристики потока в бессопловом двигателе

Рассмотрим газовый поток в канале горящего заряда. Площадь поперечного сечения канала, как предполагается, является постоянной по всему каналу от головной до хвостовой части, то есть канал является одномерным вдоль направления потока [7-9]. Массовая скорость разгрузки в хвостовой части канала \dot{m}_d задается уравнением

$$\dot{m}_d = \rho_g u_g A_p, \tag{14.39}$$

где $\rho_{\rm g}$ – плотность продуктов сгорания, $u_{\rm g}$ – скорость потока, $A_{\rm p}$ – площадь поперечного сечения канала. Массовая скорость генерации продуктов сгорания в канале \dot{m}_g может быть представлена как [7-9]

$$\dot{m}_g = \rho_p \int_0^e r(x) S(x) dx,$$
 (14.40)

где ρ_p – плотность топлива, r – линейная скорость горения, S – внутренняя поверхность горения в канале и x – расстояние вдоль направления потока. Интегрирование происходит от головной части при x = 0 до хвостовой части при x = eтвердотопливного заряда. Так как массовая скорость генерации равна массовой скорости разгрузки, то для стационарного горения реализуется баланс масс:

$$\dot{m}_g = \dot{m}_d \tag{14.41}$$

Изменение количества движения в канале характеризуется как

$$p_0 A_p = p A_p + \dot{m}_d u_g, \tag{14.42}$$

где p_0 – давление в головной части канала, в которой $u_{\rm g} = 0$. Уравнение энергии может быть представлено как

$$h_0 = h + u_g^2 / 2, \qquad (14.43)$$

где h – энтальпия, h_0 – энтальпия в головной части канала. Так как $u_g = 0$ в головной части канала, p_0 и h_0 – давление и энтальпия стагнации (застоя), соответственно, то энтальпия определяется как

$$h = c_p T \qquad u \qquad h_0 = c_p T_0, \tag{14.44}$$

где T – температура, T_0 – температура стагнации, которая эквивалентна адиабатической температуре пламени газообразных продуктов и c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Число Маха М текущего потока определяется как

$$M = u_g / a = u_g / (\gamma R_g T)^{1/2}, \qquad (14.45)$$

где a – скорость звука, γ – отношение удельных теплоемкостей, $R_{\rm g}$ – газовая постоянная продуктов сгорания. Подставляя уравнения (14.39) и (14.45) в уравнение (14.42), получаем

$$p = p_0 / \left(1 + \gamma M^2\right) \tag{14.46}$$

Температура в канале также задается как функция числа Маха при подстановке уравнений (14.44) и (14.45) в уравнение (14.43) в виде

$$T = T_0 / \left\{ 1 + (\gamma - 1)M^2 / 2 \right\}$$
(14.47)

Плотность газа в канале задается как функция числа Маха при применении уравнения состояния (1.5) и уравнений (14.46) и (14.47)

$$\rho_g = \rho_{g,0} \left\{ 1 + (\gamma - 1)M^2 / 2 \right\} / \left(1 + \gamma M^2 \right)$$
(14.48)

Давление, температура и плотность газа в хвостовой части канала, то есть на выходе из бессоплового ракетного двигателя, получаются в соответствии с уравнениями (14.46)-(14.48):

$$p_e = p_0 / (1 + \gamma) \tag{14.49}$$

$$T_e = 2T_0 / (1 + \gamma) \tag{14.50}$$

$$\rho_{g,e} = \rho_{g,0} / 2 \,, \tag{14.51}$$

где значки *е* и 0 означают хвостовую и головную части, соответственно. Условия дросселирования в хвостовой части достигается при $p_0/p_e > 1 + \gamma$.

Массовая скорость потока в хвостовой части канала $\dot{m}_{d,e}$ задается как

$$\dot{m}_{d,e} = u_{g,e} \rho_{g,e} A_e,$$
 (14.52)

где значок *е* означает хвостовую часть канала. Скорость потока в задней части канала составляет

$$u_{g,e} = (\gamma R_g T_e)^{1/2}$$
(14.53)

Подставляя уравнения (14.46)-(14.48) и уравнение состояния (1.5) в уравнение (14.52), получаем:

$$\dot{m}_{d,e} = A_e p_0 \left\{ \gamma / 2R_g T_0 (\gamma + 1) \right\}^{1/2}$$
(14.54)

$$\dot{m}_{d,e} = c_{D,p} A_e p_0, \tag{14.55}$$

где *с*_{*D,p*} – коэффициент разгрузки в канале, описываемый уравнением:

$$c_{D,p} = \left\{ \gamma / 2R_g T_0 (\gamma + 1) \right\}^{1/2}, \tag{14.56}$$

где T_0 , как полагают, равна адиабатической температуре пламени топлива в этом упрощенном анализе [9]. Коэффициент разгрузки сопла ракетного двигателя с_{Di} для изоэнтропийного расширяющегося сопла описывается уравнением (1.61)

$$c_{D,i} = \left\{ \left(\gamma / R_g T_0 \right) \left(2 / (\gamma + 1) \right)^{\xi} \right\}^{1/2}, \qquad (14.57)$$

где $\xi = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$. Поэтому отношение коэффициентов разгрузки без сопла и с ним задается уравнением

$$c_{D,p} / c_{D,i} = (1/2) \{ (\gamma + 1)/2 \}^{1/\gamma - 1}$$
(14.58)

Так как отношение удельных теплоемкостей газообразных продуктов сгорания лежит между 1,2 и 1,4, отношение коэффициентов разгрузки $c_{D,p}/c_{D,i}$ составляет 0,80 для $\gamma = 1,2$ и 0,78 для $\gamma = 1,4$. Этот результат показывает, что массовая скорость потока из выхода канала приблизительно на 20% ниже, чем при выходе из изоэнтропийного сопла, используемого в стандартном ракетном двигателе, когда давление в головной части равно давлению в камере сгорания ракетного двигателя [9].

Следует отметить, что процесс течения газа в канале не является изоэнтропийным, потому что добавления массы и тепла имеют место в канале. Из этого следует, что имеется потеря давления стагнации, и поэтому удельный импульс уменьшается для бессопловых ракет. Если сходящееся сопло крепится к хвостовой части канала, то статическое давление на выходе из канала p_e продолжает уменьшаться до атмосферного давления, и удельный импульс бессоплового ракетного двигателя уменьшается. Процесс расширения в расширяющейся части сопла является изоэнтропийным процессом, как описано в разделе 1.2.

14.5.2 Анализ совершенства горения

Бессопловые ракеты являются весьма простыми и низкостоимостными, потому что не используются сопла. Их удельный импульс ниже, чем у стандартных ракет, даже когда используется одна и та же масса топлива. Обычно сужающеесярасширяющееся сопло используется, чтобы расширить (сбросить) давление в камере до атмосферного за счет изоэнтропийного изменения, которое является наи-
более эффективным процессом превращения давления в тягу реактивного движения. Процесс течения без сопла увеличивает энтропию и имеется потеря давления стагнации.

Если твердотопливный заряд, используемый для бессопловой ракеты, имеет круглый канал, то скорость потока увеличивается с $u_g = 0$ в головной части сопла до скорости звука в хвостовой части. Давление уменьшается вдоль газового потока в канале от головной к хвостовой части. Имеются два важных фактора относительно совершенства горения топлива: скорость потока и давление. Эрозионное горение имеет место вследствие высокой скорости потока вдоль горящей поверхности круглого канала. Эрозионного горения не происходит в головной части (верхней части) канала из-за низкой скорости потока, но наблюдается сильное эрозионное горение в хвостовой части потока из-за высокой скорости потока. Соответственно, увеличение площади сечения канала в хвостовой части становится больше, чем в головной части канала. С другой стороны, скорость горения в головной части довольно высокая из-за влияния высокого давления, в то время как в хвостовой части скорость горения ниже из-за более низкого давления.

Хотя эффекты скорости потока и давления в канале уменьшаются вскоре после воспламенения, пик давления в головной части должен быть ограничен в соответствии с требованиями к конструкции корпуса двигателя, и тяга в зависимости от времени должна быть регулируемой. Хотя площадь поперечного сечения канала становится большой и, следовательно, площадь поверхности горения становится небольшой на конечной стадии, давление в головной части низкое из-за прекращения эрозионного горения. Этот последовательный процесс горения обеспечивает относительно постоянную тягу в зависимости от времени горения для бессоплового ракетного двигателя. Важно отметить, что распределение давления вдоль газового потока зависит от отношения площади поперечного сечения канала и его длины, а также от показателя в законе скорости горения *n* конкретного топлива. Данные по испытаниям бессопловых ракет представлены в ссылках [7-10].

14.6 Газогибридные ракеты

14.6.1 Принципы построения газогибридной ракеты

Гибридные ракеты являются промежуточными между твердотопливными и жидкостными ракетами, исходя из комбинации твердого горючего и жидкого окислителя. Так как компоненты горючего и окислителя в жидкостной ракете физически разделены, то необходимы две механические системы для подачи этих компонентов в камеру сгорания. С другой стороны, гибридная ракета использует полимерный инертный материал в качестве горючего и жидкий окислитель, и поэтому требуется только одна механическая система для подачи жидкого окислителя в камеру сгорания.

Жидкий окислитель инжектируется в канал перфорированной шашки из полимерного горючего в камере сгорания. Горение происходит в пограничном слое, образованном вдоль перфорированной поверхности горючего. Полимерное горючее распадается и газифицируется вследствие конвективной теплопередачи, обеспечиваемой продуктами сгорания основного потока. Процесс смешения горючего газа и газа окислителя определяет совершенство гибридной ракеты. Поверхность горючего регрессирует по мере протекания горения, и перфорированный канал заряда горючего становится больше. Скорость газового потока в канале поэтому уменьшается, и тепловой поток, передаваемый от газового потока к поверхности горючего, изменяется. Кроме того, соотношение горючего и окислителя при горении также изменяется. Соответственно, совершенство горения гибридных ракет намного ниже, чем следует ожидать теоретически.

Чтобы улучшить совершенство горения гибридных ракет, предложена новая концепция гибридного движения: газогибридная ракета [4, 11]. На рис. 14.23 представлена схема газогибридной ракеты, состоящей из камеры сгорания, газогенератора, емкости с жидким окислителем, трубопроводами для подачи окислителя и клапана. В отличие от общепринятых гибридных ракет газогибридная ракета является двухступенчатой системой сгорания.



Стандартный тип Газогенераторный тип

Рис. 14.23. Схема газогибридной ракеты

Пиролант, обогащенный горючим, используется для генерации обогащенного горючим газа в газогенераторе. Когда пиролант воспламеняется, в первичной камере сгорания генерируется обогащенный горючим газ, который затем инжектируется во вторичную камеру сгорания через инжектор горючего газа. Жидкий окислитель подается во вторичную камеру сгорания через регулирующий клапан и инжектор окислителя. Смесь, обогащенная горючим газом и атомизированным окислителем, подаваемым через инжектор окислителя, реагирует, образуя высокотемпературные продукты сгорания, которые выбрасываются из сопла, прикрепленного к хвостовой части вторичной камеры сгорания. Благодаря этому упрощенному процессу, делается газогибридная ракета. Так как температура газа, обогащенного горючим, и скорость реакции во вторичной камере сгорания очень высоки, достигается высокое совершенство процесса сгорания. Массовая скорость генерации во вторичной камере сгорания регулируется массовой скоростью потока жидкого окислителя, которая управляется посредством клапана, установленного у бака с окислителем.

Чтобы исключить насосную систему подачи жидкого окислителя, используется саморегулирующийся подающий механизм окислителя, как показано на рис. 14.24. Поток сжатого обогащенного горючим газа, генерируемый в первичной камере сгорания, подается в бак окислителя для подачи затем во вторичную камеру. Одновременно обогащенный горючим газ инжектируется во вторичную камеру сгорания и реагирует с атомизированным окислителем. Обогащенный горючим газ инжектируется из первичной камеры сгорания во вторичную камеру сгорания через инжектор горючего газа в условиях дросселируемого газового потока. Давление в первичной камере сгорания приблизительно удваивается по сравнению с давлением во вторичной камере. Эта система называется газо-поддавливающей системой.





Рис. 14.24. Два типа газогибридной ракеты: система с использованием газа под давлением и турбонасосная операционная система

Если для получения сильного потока окислителя используется турбонасос, то такая же система также действует за счет обогащенный горючим газа, генерируемого в первичной камере сгорания. Так как обогащенный горючим газ находится при более высоком давлении, чем давление во вторичной камере сгорания, то он используется для обеспечения работы насоса окислителя и далее применяется в качестве горючего компонента во вторичной камере сгорания. Кроме того, инжектор горючего газа требует дросселируемого газового потока, и должен быть принят во внимание перепад давлений в турбонасосе, чтобы получить определенную скорость подачи окислителя.

14.6.2 Тяга и давление при горении

Что касается ракетного двигателя, то давление при горении определяется по балансу масс между массовой скоростью генерации и массовой скоростью разгрузки в соответствии с уравнением

$$p_c = (\dot{m}_g + \dot{m}_o) / c_D A_t, \qquad (14.59)$$

где p_c – давление в камере сгорания, \dot{m}_g – массовая скорость генерации, \dot{m}_o – скорость потока окислителя, c_D – коэффициент разгрузки сопла, A_t – площадь критического сечения сопла. Температура горения определяется отношением массовых скоростей потока окислителя и горючего O/F. Скорость горения пироланта, используемого в качестве газогенератора, задается уравнением (3.68), как в случае твердых ракетных топлив. Уравнение (14.59 затем) может быть переписано в виде

$$p_{c} = a p_{g}^{n} \rho_{p} A_{b} / c_{D} A_{t} + \dot{m}_{0} / c_{D} A_{t}, \qquad (14.60)$$

где p_g – давление в газогенераторе, A_b – площадь горящей поверхности пироланта, ρ_p – плотность пироланта.

Если сопло для инжекции газа находится в недросселируемых условиях, то давление в газогенераторе равно давлению в камере сгорания, то есть $p_g = p_c$. Скорость генерации газа определяется давлением в камере сгорания. Если сопло для инжекции газа находится в условиях дросселирования, то скорость горения определяется площадью сопла для инжекции газа $A_{t,g}$ и давление в газогенераторе определяется как

$$p_g = \left(a\rho_p K_{n,g} \,/ \, c_{D,g}\right)^{1/(1-n)},\tag{14.61}$$

где $c_{D,g}$ – коэффициент разгрузки сопла для инжекции газа газогенератора и $K_{n,g} = A_b/A_{t,g}$. Тяга F определяется как

$$F = c_F A_t p_c, (14.62)$$

где *с*_{*F*} – коэффициент тяги, который определяется коэффициентом расширения сопла и отношением удельных теплоемкостей газообразных продуктов сгорания.

14.6.3 Пироланты, используемые в газогенераторах

Хотя пироланты, используемые в газогибридных ракетах, горят так же, как и твердые ракетные топлива, однако их химические составы являются обогащен-

ными горючим. Пироланты горят не полностью, и температура их горения несколько ниже 1000 К. Если атомизированный окислитель смешивается с обогащенным горючим газом во вторичной камере сгорания, то смесь реагирует, образуя высокотемпературные продукты сгорания. Совершенство горения, определяемое реализацией удельного импульса I_{sp} , зависит от комбинации пироланта и окислителя.

Типичными пиролантами являются глицидилазидный полимер (ГАП) с частицами металла и без них и смеси ГАП и НТРВ, ВАМО и АММО. Эти вещества являются быстрогорящими материалами, которые генерируют обогащенные горючим продукты. Жидкий кислород, N₂O, N₂O₄, H₂O₂ и HNO₃ являются типичными окислителями, используемыми в жидкостных и гибридных ракетах. Эти окислители – при комнатной температуре относительно стабильные жидкие окислители, за исключением жидкого кислорода, который является криогенным окислителем. На рис. 14.25 приведен удельный импульс как функция отношения окислителах принято давление при горении $p_c = 5$ МПа и оптимальное расширение сопла $\varepsilon = 100$. Максимальный удельный импульс I_{sp} получен при отношении O/F = 1,60 для ГАП. Удельный импульс обычной гибридной ракеты на смеси N₂O₄/HTPB = 4,05.



Рис. 14.25. Удельный импульс газогибридного ракетного двигателя на системе N₂O₄/пиролант как функция отношения окислитель-горючее

В таблицах 14.4, 14.5, 14.6, 14.7 и 14.8 показаны максимальные удельные импульсы, полученные для различных комбинаций пиролантов и окислителей. Отношение окислитель-горючее (O/F по массе) и плотность топливной системы ($\rho_{O/F}$) также являются важными факторами при проектировании газогибридных ракетных двигателей.

Таблица 14.4.	Удельный	импульс	(окислитель-жидкий	кислород)	при
$p_c = 5 $ МПа и $\varepsilon =$	100				

Пиролант	<i>Isp</i> , c	O/F	$ ho_{\mathrm{O/F}} imes 10^3$ кг/м 3
$\xi_{\Gamma A\Pi}(1,00)$	360,0	1,1	1,19
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{A1}(0,20)$	361,9	0,8	1,28
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{ m B}$ (0,20)	361,4	1,1	1,25
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{Zr}(0,20)$	350,1	0,9	1,31
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!80)/\xi_{Mg}(0,\!20)$	357,1	0,8	1,25
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!80)/\xi_{\rm C}(0,\!20)$	353,1	1,3	1,24
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,\!80) / \xi_{ m HTPB} (0,\!20)$	362,9	1,4	1,16
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!60)/\xi_{ m HTPB}(0,\!40)$	365,3	1,7	1,13
$\xi_{ ext{bamo}}(1,00)$	365,1	1,1	1,21
$\xi_{ m FAMO}(0,\!80)/\xi_{ m Al}(0,\!20)$	366,9	0,7	1,30
ξ_{AMMO} (1,00)	366,0	1,5	1,11

Таблица 14.5. Удельный импульс (окислитель N₂O) при $p_c = 5$ МПа и $\varepsilon = 100$

Пиролант	<i>Isp</i> , c	O/F	$ ho_{\mathrm{O/F}} \!\! imes \! 10^3 \mathrm{kg}/\mathrm{m}^3$
$\xi_{\Gamma A \Pi}(1,00)$	321,8	3,3	1,24
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{Al}(0,20)$	330,6	2,8	1,27
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{B}(0,20)$	327,8	3,5	1,26
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{Zr}(0,20)$	321,1	3,0	1,29
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{Mg}(0,20)$	327,7	3,0	1,25
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{C}(0,20)$	318,4	4,3	1,26
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{ m HTPB}(0,20)$	321,6	4,3	1,22
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,60)/\xi_{ m HTPB}(0,40)$	321,7	5,3	1,21
$\xi_{ m FAMO}(1,00)$	325,6	3,4	1,25
$\xi_{ m FAMO}$ (0,80)/ $\xi_{ m Al}$ (0,20)	333,9	2,7	1,28
$\xi_{\rm AMMO}$ (1,00)	323,1	4,6	1,20

Пиролант	I_{sp}, c	O/F	$ ho_{\mathrm{O/F}} imes 10^3$ кг/м 3
$\xi_{\Gamma A \Pi}$ (1,00)	338,4	1,8	1,36
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{AI}(0,20)$	344,8	1,3	1,43
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!80)/\xi_{ m B}(0,\!20)$	341,6	1,8	1,42
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,80)/\xi_{Zr}(0,20)$	333,2	1,4	1,43
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!80)/\xi_{ m Mg}(0,\!20)$	340,9	1,3	1,39
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!80)/\xi_{ m C}(0,\!20)$	332,6	2,1	1,42
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,\!80)/\xi_{ m HTPB}(0,\!20)$	339,4	2,2	1,35
$\xi_{\Gamma A\Pi}(0,60)/\xi_{ m HTPB}$ (0,40)	340,1	2,7	1,33
$\xi_{ m FAMO}(1,00)$	343,1	1,6	1,38
$\xi_{ m FAMO}(0,80)/\xi_{ m Al}(0,20)$	349,4	1,2	1,44
$\xi_{\rm AMMO}$ (1,00)	341,5	2,3	1,29

Таблица 14.6. Удельный импульс (окислитель N_2O_4) при $p_c = 5$ МПа и $\varepsilon = 100$

Таблица 14.7. Удельный импульс (окислитель H_2O_2) при $p_c = 5 \text{ МПа и } \varepsilon = 100$

Пиролант	$I_{sp}\left(\mathbf{c} ight)$	O/F	$ ho_{\mathrm{O/F}} imes 10^3$ кг/м 3
$\xi_{\Gamma A \Pi}(1,00)$	339,3	2,7	1,39
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{Al} (0, 20)$	347,4	2,3	1,44
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{ m B} (0, 20)$	345,1	3,0	1,43
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,80) / \xi_{Zr} (0,20)$	336,8	2,3	1,46
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{Mg} (0, 20)$	344,7	2,3	1,41
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{C} (0, 20)$	335,4	3,2	1,43
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{ m HTPB} (0, 20)$	340,1	3,3	1,37
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,60) / \xi_{ m HTPB} (0,40)$	341,1	4,3	1,36
$\xi_{ m FAMO}(1,00)$	342,8	2,6	1,40
$\xi_{ m FAMO}(0,80)/\xi_{ m Al}(0,20)$	348,4	3,0	1,37
ξ _{AMMO} (1,00)	341,8	3,5	1,33

Пиролант	<i>Isp</i> , c	O/F	$ ho_{\mathrm{O/F}} imes 10^3$ кг/м 3
ξ _{ΓΑΠ} (1,00)	324,3	1,9	1,41
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{Al} (0, 20)$	333,5	1,5	1,47
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,\!80) / \xi_{ m B} (0,\!20)$	329,4	2,0	1,47
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,80) / \xi_{Zr} (0,20)$	321,5	1,6	1,50
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,\!80) / \xi_{Mg} (0,\!20)$	330,1	1,6	1,44
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0,80) / \xi_{C} (0,20)$	318,5	2,5	1,47
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{ m HTPB} (0, 20)$	324,4	2,6	1,40
$\xi_{\Gamma A\Pi} (0, 80) / \xi_{ m HTPB} (0, 40)$	324,1	3,2	1,38
$\xi_{ extsf{bamo}}(1,00)$	329,0	1,9	1,42
$\xi_{ m FAMO}(0,80)/\xi_{ m Al}(0,20)$	337,9	1,4	1,48
<i>ξ</i> _{AMMO} (1,00)	326,0	2,6	1,34

Таблица 14.8. Удельный импульс (окислитель HNO₃) при $p_c = 5$ МПа и $\varepsilon = 100$

Ссылки

- Kubota, N., Survey of Rocket Propellants and their Combustion Characteristics, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion (Eds: Kuo, K., K., and Summerfield, M.), Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, Chapter 1, AIAA, New York (1984).
- 2. Glassman, I., and Sawyer, F., The Performance of Chemical Propellants, Circa Publications, New York (1970).
- **3.** Sutton, G.P., Rocket Propulsion Elements, 6 th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992), Chapter 11.
- 4. Kubota, N., Rocket Combustion, Nikkan Kogyo Press, Tokyo (1995).
- 5. Kubota, N., Principles of Solid Rocket Motor Design, Pyrotechnics Chemistry, J. of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO (2004), Chapter 12.
- 6. Takishita, Y., Sumi, K., and Kubota, N., Experimental Studies on Erosive Burning of Rocket Motors, Proceedings of the 18 th Symposium on Space Science and Technology, Tokyo (1974), pp. 197-200.
- 7. Procinsky, I.M., and McHale, C. A., Nozzleless Boosters for Integral-Rocket Ramjet Missile Systems, J. Spacecraft and Rockets, Vol. 18, 193 (1981).
- 8. Procinsky, I.M., and Yezzi, C. A., Nozzleless Performance Program, AIAA paper 82-1198 (1982).
- 9. Okuhara, H., Combustion Characteristics of Nozzleless Rocket Motors, Kogyo Kayaku, Vol. 48, No. 2, pp. 85-94 (1987).
- **10.** Timnat, Y.M., Advanced Chemical Rocket Propulsion, Academic Press, New York (1987), Chapter 6.
- 11. Kuwahara, T., Mitsuno, M., Odajima, H., Kubozuka, S., and Kubota, N., Combustion Characteristics of Gas-Hybrid Rockets, AIAA-94-2880, New York (1994).

Глава 15 Ракеты с прямоточным двигателем

15.1 Основы прямоточных ракетных двигателей

15.1.1 Твердотопливные ракеты, жидкостные ракеты и прямоточные ракетные двигатели

Ракеты с прямоточным двигателем являются промежуточными между твердотопливными ракетами и жидкостными прямоточными воздушно-реактивными двигателями. Реактивная сила твердотопливных ракет создается за счет горения твердых топлив, состоящих из окислителя и компонентов горючего. Поэтому никаких дополнительных горючих или окислителей, которые бы вводились из атмосферы в ракетный двигатель, не требуется. Изменение количества движения продуктов сгорания, выбрасываемых из сопла, превращается в тягу для создания реактивного движения. С другой стороны, реактивная сила жидкостных прямоточных воздушно-реактивных двигателей создается при горении жидкого углеводородного горючего с воздухом, вводимым из атмосферы [1]. Поступающий воздух сжимается ударной волной, образующейся в воздухозаборнике, прикрепленном к переднему концу камеры сгорания. Воздух, забираемый из атмосферы, служит в качестве окислителя для прямоточного воздушно-реактивного двигателя. Тяга создается разницей количества движения между газообразными продуктами сгорания из камеры сгорания и воздуха, забираемого из атмосферы.

Подобно жидкостным прямоточным воздушно-реактивным двигателям, прямоточные ракеты забирают воздух из атмосферы через воздухозаборник, прикрепленный к передней части камеры сгорания. Однако в противоположность жидкостным прямоточным воздушно-реактивным двигателям горючие компоненты, используемые для прямоточных ракет, представляют собой обогащенные горючим пироланты, состоящие из компонентов горючего и окислителя. Продукты неполного сгорания, производимые пиролантом в газогенераторе, горят в смеси с воздухом, подаваемым из атмосферы в камеру сгорания [1-6]. Как и в случае жидкостных прямоточных воздушно-реактивных двигателей, тяга прямоточных ракет создается за счет разницы количества движения между продуктами сгорания из камеры сгорания и воздуха, подаваемого из атмосферы.

Хотя воздух, вводимый из атмосферы через воздухозаборник, используется в качестве окислителя в прямоточных ракетах и прямоточных воздушнореактивных двигателях, однако используемое горючее в прямоточных ракетах сильно отличается от горючего для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД). Горючее, подаваемое в ПВРД, представляет собой атомизированную жидкость, которая испаряется и смешивается с воздухом при горении. С другой стороны, горючее, применяемое в прямоточных ракетах, состоит из высокотемпературных газообразных продуктов. Поэтому время воспламенения и время реакции горючего прямоточной ракеты намного короче, чем в случае ПВРД. Поэтому высокий потенциал воспламеняемости и стабильности горения реализуется в случае прямоточных ракет.

Сжатый воздух, вводимый из атмосферы через воздухозаборник, называется "ram air" – воздух для воздухозаборника, а связанное с ним давление на входе воздухозаборника двигателя "ram pressure", которое вследствие движения двигателя через воздушную среду зависит от тормозящего влияния воздухозаборника и диффузора на воздух, поступающий в двигатель, и большой кинетической энергии сжигаемого воздуха. На входе воздухозаборника создается давление, когда скорость воздушного потока замедляется в поле потока [1]. Воздухозаборник проектируется таким образом, чтобы замедлить сверхзвуковой поток до дозвукового потока за счет образования ударных волн впереди них. Камера сгорания, в которой горючий газ горит с воздухом из воздухозаборника, называется "ram-burner".

15.1.2 Структурный и операционный процесс

На рис. 15.1 представлена типичная модель прямоточного двигателя. Прямоточный ракетный двигатель состоит из газогенератора, содержащего газогенерирующий пиролант, системы управления газовым потоком, воздухозаборника, камеры дожигания и сопла. Так как газогенерирующий пиролант состоит из материала, обогащенного горючим, то он сгорает не полностью в газогенераторе и образует газообразные продукты, обогащенные горючим [1-7].



Рис. 15.1. Структура прямоточного двигателя

Эти обогащенные горючим газообразные продукты инжектируются из газогенератора в камеру дожигания через систему управления газовым потоком. Воздух, вводимый из атмосферы в камеру дожигания, сжимается ударной волной, образующейся в переднем конце воздухозаборника. Обогащенные горючим газообразные продукты и сжатый воздух смешиваются вместе и реагируют, образуя продукты полного сжигания. Эти газообразные продукты выбрасываются через сопло, установленное на заднем конце камеры дожигания.

В отличие от твердотопливного ракетного двигателя прямоточный двигатель требует организации непрерывного воздушного потока из атмосферы в камеру дожигания через воздухозаборник. Когда ракета с прямоточным двигателем ускоряется до определенной скорости полета, сжатый воздух начинает забираться из атмосферы. Сразу после того, как достаточно сжатый воздух вводится в камеру дожигания, прямоточный двигатель начинает работать и создавать тягу. Ракетный ускоритель, прикрепленный к хвостовой части прямоточного двигателя, отделяется механически сразу же после окончания работы ускорителя.

Так как камера дожигания является пустой камерой, работающей под давлением, то возможно объединить заряд твердотопливного ускорителя с камерой дожигания. Объединенный ускоритель состоит из твердотопливного заряда ускорителя, крышки для перекрытия канала, прикрепленной к воздухозаборнику, и сопла ускорителя. Газообразные продукты сгорания твердотопливного заряда ускорителя истекают через сопловой блок ускорителя. Крышка для перекрытия воздухозаборника закрывается, чтобы поддерживать давление в камере в процессе работы ускорителя. Когда твердотопливный заряд ускорителя воспламеняется, то при работе ускорителя создается тяга, которая ускоряет движение ракеты с прямоточным двигателем. Ракета требует достижения определенной сверхзвуковой скорости полета после срабатывания ускорителя. Сопло ускорителя затем выбрасывается наружу и крышка воздухозаборника открывается. Сжатый воздух, получаемый в результате действия вышеупомянутой ударной волны, затем подается через воздухозаборник. Камера сгорания ускорителя становится камерой дожигания и газогенерирующий пиролант воспламеняется, образуя обогащенные горючим продукты сгорания.

15.2 Параметры проектирования прямоточных двигателей

15.2.1 Тяга и торможение

Воздухозаборник, используемый для забора воздуха из атмосферы на высоте полета, играет важную роль в определении общей эффективности прямоточных ракет. Давление воздуха, создаваемое ударной волной, определяет давление в камере дожигания. Температура сжимаемого воздуха также увеличивается за счет теплового эффекта при воздействии ударной волны. Обогащенные горючим газообразные продукты, образующиеся в газогенераторе, горят в смеси с находящимся под давлением и нагретым ударной волной воздухом в камере дожигания. Сопло, прикрепленное к хвостовой части камеры дожигания, увеличивает скорость потока продуктов сгорания за счет адиабатического процесса расширения. Этот адиабатический процесс расширения эквивалентен процессу расширения сопла ракетного двигателя, описанного в разделе 1.2. Согласно рис. 1.3, количество движения, поступающее в воздухозаборник, составляет $\dot{m}_a v_a$, а выходящее через сопло равно $(\dot{m}_a + \dot{m}_f)v_e$. Тяга, создаваемая за счет изменения количества движения, в основном описывается уравнением (1.62). Если воздухозаборник и сопло, установленное в прямоточном двигателе, проектируются для получения максимальной эффективности тяги, то давление на переднем конце воздухозаборника и заднем конце сопла становится равным $p_a = p_i = p_e$ и тогда уравнение (1.62) можно представить как

$$F = \left(\dot{m}_a + \dot{m}_f\right) v_e - \dot{m}_a v_a, \tag{15.1}$$

где F – тяга, \dot{m}_a – скорость воздушного потока в воздухозаборнике, \dot{m}_f – скорость потока горючего, v_e – скорость продуктов сгорания на выходе из сопла (положение *e*). Скорость воздушного потока в воздухозаборнике задается как

$$\dot{m}_a = \rho_{ai} v_i A_i, \tag{15.2}$$

где ρ_a – плотность воздуха, v – скорость, A – площадь поперечного сечения воздухозаборника (в положении *i*).

Если ракета с действующим прямоточным двигателем летит со скоростью V вдоль траектории под углом θ относительно земли, то тяга F описывается как

$$F = D + M_p g \sin \theta \,, \tag{15.3}$$

где D – аэродинамическое торможение, действующее на ракету; M_p – масса ракеты; g – ускорение силы тяжести, и скорость полета V равна скорости воздушного потока v, создаваемой в воздухосборнике. Аэродинамическое торможение получается как функция скорости полета согласно уравнению

$$D = (1/2)C_d \rho_a V^2 A$$
(15.4)

где C_d – коэффициент торможения, A – площадь поперечного сечения ракеты.

Коэффициент торможения зависит от формы ракеты, скорости полета и угла атаки ракеты α . Хотя C_d увеличивается быстро с увеличением числа Маха (M) в области околозвукового полета M = 0,7-1,2, однако он уменьшается плавно с увеличением M в области высоких значений M, M = 1,8-4,0 – в области практического применения прямоточных ракет; например, $C_d = 0,25$ при M = 2 и $C_d = 0,18$ при M = 4 для полета с $\alpha = 0$. Соответственно, аэродинамическое торможение приблизительно пропорционально квадрату скорости полета. Если предположить, что ракета имеет горизонтальный полет, то есть $\theta = 0^\circ$ при постоянном α , то скорость полета увеличивается, когда F > D. Скорость полета становится постоянной, когда F = D, и уменьшается при F < D.

15.2.2 Определение расчетных параметров

В противоположность обычной твердотопливной ракете скорость полета ракеты с прямоточным двигателем зависит от высоты полета, так как плотность воздуха, забираемого воздухозаборником, изменяется с высотой и, следовательно, отношение воздух-горючее в камере дожигания изменяется. Из этого следует, что тяга, создаваемая в прямоточных двигателях, изменяется со скоростью полета, то есть наблюдается ускорение или торможение в зависимости от высоты полета. Аэродинамическое торможение ракеты также изменяется со скоростью полета, которая изменяет скорость воздушного потока в воздухозаборнике. Чрезвычайно трудно получить оптимальную зависимость между скоростью и высотой полета. В таблице 15.1 представлены расчетные параметры и используемая методика расчета.

Параметры, показанные в таблице 15.1, использованы для определения тяги и аэродинамического торможения в вычислительном процессе, приведенном в таблице 15.2.

Таблица 15.1. Расчетные параметры, которые необходимы при рассмотрении прямоточных ракетных двигателей

Высота полета	h	М
Число Маха	M	
Скорость потока горючего	\dot{m}_f	кг/с
Отношение площадей		
Отношение площадей воздухозаборников	$\varepsilon_i = A_i / A_m$	
Коэффициент расширения сопла	$\varepsilon_e = A_e / A_t$	
Отношение площадей ракеты	$\varepsilon_t = A_t / A_m$	
Площадь поперечного сечения воздухозаборников	A_i	м ²
Площадь критического сечения сопла	A_t	м ²
Площадь выходного сечения сопла	A_e	м ²
Площадь поперечного сечения ракеты	A_m	м ²

Таблица 15.2. Вычислительный процесс для определения тяги прямоточного двигателя

1. Задайте начальные условия		
Высота полета	h	М
Атмосферное давление	p_a	МПа
Плотность воздуха	$ ho_a$	кг/м ³
Температура воздуха	T_a	К
Скорость полета	V	м/с
Площадь поперечного сечения воздухозаборника	A_i	M ²
Площадь поперечного сечения ракеты	A_m	M ²
2. Определите <i>m</i> _a		
$\dot{m}_a = \rho_0 v A_i$		
3. Определите $\dot{m}_f u A_t$		
4. Рассчитайте ε_a		
$\mathcal{E}_a = \dot{m}_a / \dot{m}_f$		
5. Рассчитайте T_c , γ_c и M_c		
Используйте программу расчета термохимиче- ского равновесия		
6. Рассчитайте коэффициент разгрузки сопла <i>с</i> _D		
7. Определите p_c $p_c = (\dot{m}_f + \dot{m}_a)/c_D A_t$		
8. Определите перепад восстановления давления		
9. Рассчитайте <i>c</i> _D		
10. Определите c_F		

11. Рассчитайте $c_F p_c A_t - D$	κН
12. Определите F	κН

15.2.3 Оптимальная граница режимов полета

На рис. 15.2 приведен типичный результат расчета модели полета для установления скорости потока горючего, необходимого для поддержания требуемого числа Маха, при полете прямоточного ракетного комплекса при полетном угле $\theta = 0^{\circ}$. Расчетная точка выбрана при числе Маха 2,5 на высоте 10 км с $\dot{m}_f = 0,24$ кг/с, где \dot{m}_f является оптимальной скоростью потока горючего для необходимого условия обеспечения числа Маха и определенной высоты.



Рис. 15.2. Скорость потока горючего и число Маха как функция высоты полета

Линия при постоянном значении \dot{m}_f показывает возможную зону полета. Например, если высота полета при полетном числе Маха 2,5 изменяется с 15 до 3 км, то \dot{m}_f увеличивается с 0,15 до 0,65 кг/с. Полетное число Маха должно увеличиваться по мере увеличения высоты полета при постоянном значении \dot{m}_f . Также показано, что полет становится невозможным ниже числа Маха 2,0 из-за неэффективной скорости воздушного потока, выводимого из воздухозаборника.

Очевидно, что скорость потока горючего уменьшается с увеличением высоты полета, потому что скорость воздушного потока уменьшается при постоянном полетном числе Maxa. Следует отметить, что воздушное торможение ракеты уменьшается с увеличением высоты из-за более низкой плотности воздуха и поэтому тяга может быть уменьшена, чтобы поддержать постоянным полетное число Maxa. Тяга увеличивается за счет повышения скорости потока горючего, чтобы увеличить полетное число Maxa при постоянной высоте. Скорость воздушного потока также увеличивается за счет увеличения полетного числа Maxa.

15.2.4 Удельный импульс при полетном числе Маха

Хотя удельный импульс твердотопливного ракетного двигателя определяется энергетикой его топлива, однако удельный импульс прямоточного двигателя определяется соотношением смеси потока горючего из газогенератора и потока воздуха, забираемого из атмосферы. Давление в камере дожигания повышается под действием ударной волны, образующейся в воздухозаборнике. Горение в камере дожигания затем увеличивает давление в ней. Удельный импульс прямоточной ракеты определяется не только энергетикой газогенерирующего пироланта, но также и аэродинамической эффективностью воздухозаборника. Так как плотность воздуха в атмосфере уменьшается с увеличением высоты, а скорость воздушного потока, создаваемого в воздухозаборнике, зависит от скорости полета, то удельный импульс прямоточной ракеты изменяется в зависимости от скорости полета и высоты.

Хотя тяга, создаваемая за счет изменения количества движения, задается в соответствии с уравнением (15.1), однако торможение, действующее на ракету, должно соответствовать тяге, создаваемой при скорости полета. Результаты анализа полета показывают, что высокая эффективность работы прямоточной ракеты достигается при сверхзвуковом полете в диапазоне чисел Маха 2-4 [1]. Сверхзвуковой воздушный поток превращается в давление и достигает соответствующей температуры за счет ударной волны, сопровождающимися увеличением энтропии системы, и становится дозвуковым воздушным потоком, как описано в разделе 1.2.1. Удельный импульс прямоточной ракеты $I_{sp.d}$ определяется как

$$I_{sp,d} = I_{sp} - \varepsilon u_{air} / g, \qquad (15.5)$$

где u_{air} – скорость полета, g – ускорение силы тяжести и I_{sp} – удельный импульс газогенерирующего пироланта, определяемый в соответствии с уравнением:

$$I_{sp} = \left(F / \dot{m}_g\right) / g , \qquad (15.6)$$

где F – тяга прямоточной ракеты, \dot{m}_g – массовая скорость потока горючего. Количество движения, поступающее через воздухозаборник, не включается в расчет I_{sp} . I_{sp} определяется подобным образом, как и удельный импульс ракетных топлив.

15.3 Анализ совершенства прямоточных ракет

15.3.1 Система топливного потока

Удельный импульс прямоточной ракеты сильно зависит от скорости воздушного потока, забираемого из атмосферы. Газ, обогащенный горючим, образующийся при горении пироланта в газогенераторе, горит в смеси с воздухом, забираемым из атмосферы через воздухозаборник. Поэтому операционные условия сильно зависят от скорости генерации массы обогащенного горючим газа и скорости воздушного потока, забираемого из атмосферы. Другими словами, тяга прямоточной ракеты в большей степени зависит от скорости полета и высоты.

Если траектория полета прямоточной ракеты задается при постоянной скорости и постоянной высоте, то тяга, которая необходима, также остается постоянной по всей траектории. Так как воздушный поток, подаваемый в камеру дожигания, поддерживается постоянным, то скорость потока горючего, образующегося в газогенераторе, также поддерживается постоянной. Система управления потоком горючего в таком случае уже не требуется, и прямоточная ракетная система становится очень простой. Однако, когда требуемая траектория полета с большой высоты на низкую или переход с высокой скорости на низкую необходимы, скорость воздушного потока изменяется от точки до точки вдоль пути полета. Скорость потока горючего в таком случае необходимо изменять, чтобы получить требуемую тягу в каждом положении. Прямоточные ракетные системы подразделяются на три типа:

- 1. Недросселируемая система потока горючего.
- 2. Фиксируемая система потока горючего.
- 3. Переменная (регулируемая) система потока горючего.

15.3.1.2 Недросселируемая система потока горючего

Газогенерирующий пиролант системы с недросселируемым потоком устанавливается в передней части камеры дожигания. Давление при горении в газогенераторе является эквивалентным давлению в камере дожигания, которое приблизительно равно давлению ударной волны, образующейся в воздухозаборнике, прикрепленном к камере дожигания. Давление варьируется за счет изменения скорости полета и высоты. Эта система также называется "твердотопливным прямоточным двигателем".

Если скорость полета увеличивается, то массовая скорость горения пироланта в газогенераторе увеличивается из-за повышения давления в системе. Скорость потока воздуха, получаемого из воздухозаборника, также увеличивается за счет увеличенной скорости полета. Поэтому тяга увеличивается, чтобы противостоять повышенному аэродинамическому торможению, описываемому уравнением (15.3). Недросселируемая система потока горючего является саморегулируемой системой потока массы, и ее механическая структура является простой без каких-либо движущихся частей. Однако зависимость тяга-аэродинамическое сопротивление, представляемая уравнением (15.3), регулируется в границе режимов полета.

15.3.1.2 Фиксированная система потока горючего

Фиксированная система потока горючего является простой установкой, которая действует, чтобы поддерживать постоянную скорость потока горючего. Обогащенный горючим газ вытекает из газогенератора через дросселирующее отверстие, которое устанавливается в хвостовой части газогенератора. Поэтому массовая скорость генерации обогащенного горючим газа зависит от давления в камере дожигания. Если снаряд, приводимый в движение прямоточной ракетой с фиксированным потоком, летит с постоянной сверхзвуковой скоростью и на постоянной высоте, то скорость воздушного потока через воздухозаборник остается постоянной. Так как скорость генерации газа в газогенераторе поддерживается постоянной, то соотношение воздуха и горючего также остается постоянным. Поэтому достигается оптимальное совершенство процесса горения. Этот класс прямоточных двигателей называется прямоточным двигателем с фиксированным потоком горючего.

Однако изменения в скорости полета и/или в высоте полета изменяет скорость воздушного потока. В таком случае соотношение воздуха и горючего также изменяется и меняется тяга, создаваемая прямоточным двигателем. Следовательно, граница режимов полета ракеты становится сильно ограниченной. Эти операционные характеристики прямоточной ракеты с фиксированным потоком горючего ограничивают применение ее в составе ракетных систем.

15.3.1.3 Система с переменным потоком горючего

Чтобы преодолеть трудности, связанные с применением недросселируемой системы потока горючего и системы с фиксированным потоком горючего, была предложена система с переменным потоком горючего: газообразное горючее, получаемое в газогенераторе, инжектируется в камеру дожигания. Скорость потока горючего управляется регулирующим клапаном, установленным в дросселирующем сопле в соответствии со скоростью воздушного потока, вводимого в камеру дожигания. Оптимальное соотношение смеси горючего и воздуха, которое зависит от высоты и скорости полета, получается за счет модулирования (регулирования) скорости горения газогенерирующего пироланта. Если система с регулируемой скоростью потока горючего прикрепляется к дросселирующему соплу газогенератора, то скорость потока горючего изменяется, чтобы получить оптимизированный горючий газ в камере дожигания. Этот класс прямоточных двигателей называется прямоточными двигателями с переменной скоростью потока или "VFDR".

Так как массовая скорость генерации в газогенераторе зависит от давления, массовая скорость разгрузки – от критического сечения сопла, установленного в хвостовой части газогенератора, то массовая скорость может изменяться за счет изменения критического сечения сопла. Поэтому дросселирующий клапан устанавливается в конце газогенератора.

15.4 Принцип действия ракеты с прямоточным двигателем с переменным потоком горючего

15.4.1 Оптимизация превращения энергии

Воздух со сверхзвуковой скоростью, попадающий в воздухозаборник, превращается в дозвуковой воздушный поток, находящийся под давлением, за счет действия ударной волны в воздухозаборнике. Обогащенный горючим газ, образующийся в газогенераторе, создает давление в камере сгорания и вытекает в камеру дожигания через систему управления газовым потоком. Воздух под давлением и обогащенный горючим газ образуют предварительно перемешанное и/или диффузионное пламя в камере дожигания. Продукты сгорания вытекают через сужающееся-расширяющееся сопло и ускоряются до сверхзвуковой скорости.

Так как скорость воздушного потока, создаваемая в воздухозаборнике, зависит от скорости и высоты полета, то соотношение смеси воздуха и горючего газа должно регулироваться соответствующим образом. В некоторых случаях смесь может быть слишком обогащена воздухом или горючим для сжигания в камере дожигания, опускаясь ниже пределов воспламеняемости (раздел 3.4.3), и воспламенение не происходит (раздел 3.4.1). Чтобы оптимизировать горение в камере дожигания при различных условиях полета, система, обеспечивающая переменную скорость потока, крепится к системе управления газовым потоком.

15.4.2 Скорость управления потоком горючего

Массовая скорость генерации в газогенераторе регулируется системой обеспечения переменного потока и соотношением в смеси обогащенного горючим газа и воздуха в камере дожигания с целью ее оптимизации. Скорость горения характеризуется зависимостью $r = ap^n$, где r – линейная скорость горения, p – давление, n – показатель в законе скорости горения, a – константа. Обе величины n и a зависят от природы пироланта. Показано, что скорость горения увеличивается с увеличением давления, так как n является положительной величиной. По мере увеличения показателя в законе скорости горения скорость горения становится более чувствительной к давлению.

Фундаментальная концепция системы с переменным потоком основана на горении топлива в ракетном двигателе. Массовая скорость генерации и массовая скорость разгрузки должны быть равны, чтобы поддерживать скорость потока горючего постоянной, подобно балансу масс в ракетном двигателе, как описано в разделе 14.1. На рис. 15.3 баланс масс между массовой скоростью генерации \dot{m}_g и массовой скоростью разгрузки \dot{m}_d в газогенераторе показан как функция давления. Массовая скорость генерации задается зависимостью

$$\dot{m}_g = \rho_f A_b r \,, \tag{14.3}$$

где A_b – площадь поверхности горения, ρ_f – плотность пироланта. Массовая скорость разгрузки сопла газогенератора задается уравнением (1.60) и характеризуется как

$$\dot{m}_d = c_D A_t p_c \,, \tag{14.4}$$

где A_t – площадь критического сечения сопла, c_D – коэффициент разгрузки сопла, задаваемый уравнением (1.61) и p_c – давление в газогенераторе. Если изменение давления в газогенераторе относительно времени пренебрежимо мало, то и скорость накопления массы в газогенераторе также пренебрежимо мала. Стабильное горение получается при $\dot{m}_g = \dot{m}_d$, то есть

$$\rho_f A_b r = c_D A_t p_c \tag{14.9}$$

Подставляя уравнение (3.68) в уравнение (14.9), можно получить давление в газогенераторе в стационарных условиях:

$$p_{c} = \left\{ \left(a p_{f} / c_{D} \right) \left(A_{b} / A_{t} \right) \right\}^{1/(1-n)}$$
(14.10)

Если площадь критического сечения сопла составляет A_{t1} , то массовая скорость разгрузки становится равной \dot{m}_{d1} и тогда равновесное давление в газогенераторе становится p_{c1} , как показано на рис. 15.3. Стабильное давление реализуется в точке пересечения кривой \dot{m}_g и линии \dot{m}_d для A_{t1} на графике \dot{m}_g и \dot{m}_d в зависимости от давления. Если площадь критического сечения сопла уменьшается с A_{t1} до A_{t2} , то точка пересечения смещается к массовой скорости разгрузки \dot{m}_{d2} . Равновесное давление в газогенераторе смещается от p_{c1} до p_{c2} . Массовая скорость горения увеличивается, и поэтому массовая скорость разгрузки также увеличива-

ется за счет повышенного давления в газогенераторе. Массовая скорость разгрузки в газогенераторе является переменной, поскольку критическое сечение сопла меняется, и поэтому тяга, создаваемая прямоточным двигателем с системой управления потоком, может меняться.



Давление в камере дожигания

Рис. 15.3. Основная концепция системы с переменной скоростью потока как функция скорости генерации массы и массовой скорости разгрузки

На рис. 15.4 представлена схема регулирования критического сечения сопла, используемая в прямоточном двигателе. Массовая скорость потока через сопло, установленное на первичную камеру сгорания (газогенератор) во вторичную камеру сгорания (камеру дожигания) изменяется за счет ввода перемещающегося внутреннего конуса.



Рис. 15.4. Система регулирования критического сечения сопла за счет применения перемещающегося внутреннего конуса

Высокотемпературный газ, получаемый в газогенераторе, попадает в камеру дожигания через частично перекрытое сопло. Внутренний конический элемент, помещаемый в сопло, перемещается вперед и назад, чтобы изменить площадь критического сечения сопла. Когда площадь критического сечения сопла делается небольшой, то массовая скорость потока увеличивается в соответствии с концепцией, описанной выше. Скорость потока горючего становится дросселируемой за счет применения сопла с конусообразным подвижным стержнем.

Как показано на рис. 15.5, если используется пиролант с высоким показателем в законе скорости горения, то диапазон изменения потока расширяется. Однако, как очевидно из рис. 14.6, показатель в законе скорости горения для стабильного горения должен быть n < 1. Следует отметить, что температурная чувствительность давления в газогенераторе становится высокой, если используется пиролант с высоким показателем в законе скорости горения.



Рис. 15.5. Диапазон изменения потока для пиролантов с высоким и низким значениями показателя в законе скорости горения

15.5 Энергетика газогенерирующих пиролантов

15.5.1 Требуемые физико-химические свойства

Химический состав газогенерирующих топлив, используемых в прямоточных двигателях, отличается от составов топлив, используемых в ракетных двигателях. Газогенерирующие пироланты являются, в основном, энергетическими материалами, которые сами сгорают не полностью, образуя обогащенные горючим продукты сгорания. Обычно скорости горения и показатели в законе скорости горения пиролантов уменьшаются с уменьшением энергии, содержащейся в пределах единицы массы пироланта.

Хотя химические компоненты пиролантов являются сильно обогащенными горючим, однако требуется, чтобы пироланты сами поддерживали горение после

воспламенения. Типичный окислитель, используемый в пиролантах, – перхлорат аммония, который образует газообразные фрагменты окислителя при термическом разложении. Смеси перхлората аммония и углеводородных полимеров, таких как HTPB и HTPU, образующих газообразные или карбонизированные горючие фрагменты, образуют обогащенные горючим пироланты. Характеристики их скорости горения зависят от соотношения компонентов в смеси и размера частиц перхлората аммония. Этот класс пиролантов называется пиролантами на основе ПХА.

Нитрополимеры, содержащие группы –O–NO₂ и углеводородные структуры, являются пиролантами, которые производят продукты, обогащенные горючим, сопровождая их получение экзотермической реакцией. Типичные нитрополимеры являются смесями нитроцеллюлозы, нитроглицерина, триметилолэтантринитрата или триэтиленгликольдинитрата подобно двухосновным топливам, используемым в ракетах и артиллерийских системах. Смеси этих нитрополимеров формируются в виде обогащенных горючим пиролантов, используемых в прямоточных двигателях. Этот класс пиролантов называется нитрополимерными пиролантами.

Азидная химическая связь $-N_3$ содержит тепловую энергию, которая освобождается, если связь разрывается без окисления. Типичные химические вещества, содержащие азидные связи, это глицидилазидный полимер (ГАП), БАМО (ВАМО) и АММО (АММО). Эти полимеры сополимеризуются с углеводородными полимерами с получением обогащенных горючим пиролантов. Продукты экзотермического разложения содержат относительно высокие концентрации фрагментов горючего, таких как H_2 , СО и $C_{(тв.)}$. Этот класс пиролантов называется азидными пиролантами. Если ГАП используется в качестве основного компонента этих азидных пиролантов, то они называются ГАП-пироланты.

15.5.2 Характеристики скорости горения газогенерирующих пиролантов

15.5.2.1 Скорость горения и показатель в законе скорости горения

Типичные газогенерирующие пироланты включают: (1) пиролант на основе ПХА, состоящий из ПХА $\xi_{\Pi XA}$ (0,50) и НТРВ ξ_{HTPB} (0,50), который отверждается изофорондиизоцианатом (IPDI); (2) нитрополимерный пиролант, состоящий из нитроцеллюлозы ξ_{HU} (0,70) и нитроглицерина $\xi_{H\Gamma\pi}$ (0,30), который выполняет функции пластификатора вместе с диэтилфталатом (ДЭФ); (3) пиролант на основе ГАП, состоящий из глицидилазидного сополимера $\xi_{\Gamma A\Pi}$ (0,85), который отверждается гексаметилендиизоцианатом (HMDI) и поперечно-сшивающим агентом триметилолпропаном (TMP).

Пиролант на основе ПХА производит относительно высокие концентрации твердого углерода и хлорида водорода (HCl). Хотя массовая доля компонентов горючего увеличивается с увеличением массовой доли HTPB, самоподдерживающееся горение пироланта на основе ПХА становится невозможным из-за недостатка теплоты, выделяющейся при разложении, то есть тепловая энергия, выделяющаяся на разлагающейся поверхности, становится слишком низкой, чтобы поддержать термическое разложение. С другой стороны, нитрополимерный пиролант горит, выделяя обогащенные горючим продукты, даже когда массовая доля нитроцеллюлозы увеличивается. Однако скорости горения пироланта на основе ПХА и нитрополимерного пироланта довольно низкие и их показатели в зоне скорости горения также низкие, чтобы допустить их применение в качестве газогенерирующих пиролантов в прямоточных ракетах с переменным потоком горючего.

На рис. 15.6 показаны характеристики скорости горения пиролантов трех типов в газогенераторе.



Рис. 15.6. Характеристики скорости горения газогенерирующих пиролантов

Скорость горения пироланта на основе ГАП, как видно, намного выше скорости горения пироланта на основе ПХА и нитрополимерного пироланта. Если давление увеличивается с 2,5 до 10 МПа, то скорость горения пироланта на основе ГАП увеличивается с 10 до 25 мм/с. Показатели в законе скорости горения n пиролантов на основе ПХА и нитропиролантов являются слишком низкими, чтобы использовать их в качестве газогенераторов в прямоточных ракетах с переменным потоком горючего. Показатель в законе скорости горения пироланта на основе ГАП является относительно высоким и составляет около 0,7 в диапазоне давлений от 1 до 12 МПа.

Удельный импульс каждого пироланта рассчитывается как функция отношения воздуха к горючему, как показано на рис. 15.7. В расчетах давление в камере дожигания, как предполагается, составляет 0,6 МПа при числе Маха 2,0 при полете на уровне моря. Если пиролант на основе ГАП используется в качестве газогенерирующего пироланта, то удельный импульс составляет приблизительно 800 с при $\varepsilon = 10$. Очевидно, что пиролант на основе ПХА и нитрополимерный пиролант неэффективны для применения в качестве газогенерирующих пиролантов в прямоточных ракетах с регулируемым потоком горючего. Однако удельный импульс и характеристики скорости горения этих пиролантов могут быть улучшены в дальнейшем добавлением энергетических материалов и модификаторов скорости горения.



Рис. 15.7. Удельный импульс газогенерирующих пиролантов как функция отношения воздух/горючее

15.5.2.2 Газогенерирующие пироланты с проволочками

Обычно скорости горения обогащенных горючим газогенерирующих пиролантов ниже, чем скорости горения ракетных топлив из-за более низкой энергии пиролантов по сравнению с твердыми топливами. Таким образом, проектный потенциал газогенерирующих пиролантов, используемых в прямоточных ракетах, весьма ограничен. Хотя скорости горения топлив, используемых для ракет, увеличиваются при добавлении катализаторов, однако отсутствуют катализаторы для газогенерирующих пиролантов из-за применения химических веществ, обогащенных горючим.

Скорости горения ракетных топлив увеличиваются, если тонкие металлические проволочки вводятся в топливо вдоль направления горения, как описано в разделе 13.6. Скорость горения увеличивается вдоль проволочки, и в результате этого площадь поверхности горения увеличивается и повышает массовую скорость горения. Этот метод увеличения скорости горения является также эффективным для газогенерирующих пиролантов. Как и в случае твердых топлив с проволочками, скорость горения вдоль тонкой проволочки r_w , внедренной в газогенерирующий пиролант, увеличивается. Чем больше температуропроводность проволочки, тем выше скорость горения r_w .

Повышение скорости горения, определяемое как r_w/r_0 , определяется экспериментально, где r_0 – скорость горения газогенерирующего топлива без проволочек. Хотя r_w/r_0 увеличивается с уменьшением размера проволочки, однако эффекта прироста скорости горения не наблюдается, когда диаметр проволочки ниже 0,05 мм. Скорость горения r_0 газогенерирующих пиролантов, таких как обогащенный горючим пиролант на основе ПХА-НТРВ и обогащенный горючим нитрополимерный пиролант, ниже скорости горения твердых топлив на основе ПХА-НТРВ и двухосновных топлив. Температура газовой фазы является низкой и, следовательно, обратный тепловой поток через проволочки также низкий для газогенерирующих пиролантов по сравнению с твердыми топливами. Однако r_w/r_0 , повидимому, является приблизительно тем же самым для пиролантов и твердых топлив. Полученное увеличение скорости горения составляет 2-5 раз.

15.5.3 Пироланты для прямоточных ракет с переменным потоком горючего

Газогенерирующий пиролант с высоким показателем в законе скорости горения является основой для проектирования прямоточной ракеты с переменным потоком горючего с широким диапазоном полетных операций. Требования для пиролантов, используемых в этих ракетах, могут быть сформулированы следующим образом.

- 1. Самоподдерживающееся разложение или горение при высокой концентрации горючего и достаточно низких концентрациях окислителя.
- 2. Высокий показатель в законе скорости горения (приблизительно 0,7-0,9), но должен быть менее 1,0.
- 3. Высокая скорость горения у отформованного заряда торцевого горения: приблизительно 5×10⁻³ м/с в диапазоне низких давлений и 25×10⁻³ м/с в области высоких давлений около 10 МПа.
- Температура горения должна быть достаточно низкой, чтобы защитить клапан для регулирования скорости потока от тепловой нагрузки, и достаточно высокой, чтобы воспламенить горючий газ, когда вводится в камеру дожигания; температура горения газогенерирующего пироланта приблизительно равна 1400 К.

15.5.4 Пироланты на основе ГАП

Как описано в разделах 4.2.4.1 и 5.2.2, ГАП является уникальным энергетическим материалом, который горит очень быстро без какой-либо окислительной реакции. Когда азидная связь разрывается, образуя азот, высвобождается значительное количество тепла при термическом разложении. Глицидилазидный форполимер полимеризуется с применением гексаметилендиизоцианата, образуя глицидилазидный сополимер, который поперечно сшивается с использованием триметилолпропана. Физико-химические свойства пиролантов на основе ГАП, используемых в прямоточных двигателях с переменным потоком горючего, показаны в таблице 15.3 [4]. Основными компонентами горючего являются H₂, СО и $C_{(тв)}$, которые являются горючими фрагментами при смешении с воздухом в камере дожигания. Остальные продукты состоят, главным образом, из N_2 с небольшими количествами CO_2 и H_2O .

Таблица 15.3. Физико-химические свойства пироланта на основе ГАП

1,30×10 ³ кг/м ³			
957 кДж/кг при 273 К			
1465 К при 5 МПа			
13			
2)			



Рис. 15.8. Характеристики скорости горения сополимера ГАП с модификатором скорости горения (графитом) и без него, показывающие, что показатель в законе скорости горения увеличивается с увеличением количества модификатора скорости горения

На рис. 15.8 показан типичный ряд зависимости скоростей горения от давления для пиролантов на основе ГАП, состоящих из сополимера ГАП с модификатором скорости горения и без него. Скорость горения уменьшается по мере того, как массовая доля модификатора скорости горения, обозначенного как $\xi(C)$, увеличивается. Частицы графита диаметром 0,03 микрона используются в качестве модификатора скорости горения [12, 13]. Показатель в законе скорости горения увеличивается с увеличением $\xi(C)$ из-за подавления скорости горения в диапазоне низкого давления при добавлении катализатора. Расширение диапазона скорости горения и модификация показателей в законе скорости горения возможны при добавлении различных массовых долей $\zeta(C)$. Например, показатель в законе скорости горения увеличивается с 0,3 до 1,5 при данном давлении при добавлении $\zeta(C) = 0,10$. Кроме того, частицы графита действуют в качестве горючих компонентов в камере дожигания.

Удельный импульс пироланта на основе ГАП рассчитывается как функция отношения воздух-горючее ε с помощью уравнения (15.5) при условиях давления в камере дожигания 0,6 МПа и скорости полета, равной 2 М на уровне моря. На рис. 15.9 показаны расчетные результаты: удельный импульс I_{sp} , как видно, увеличивается с увеличением ε .



Соотношение воздух-горючее, ε

Рис. 15.9. Удельный импульс и температура горения К пиролантов на основе ГАП как функция отношения воздух-горючее: давление в камере дожигания 0,6 МПа и число Маха 2,0 при полете на уровне моря

Удельный импульс достигает приблизительно 800 с при $\varepsilon = 15$. Температура горения T_f в камере дожигания также рассчитывается как функция ε . T_f увеличивается с увеличением ε в диапазоне $\varepsilon < 5$ и достигает максимальное значение $T_f = 2500$ К при $\varepsilon = 5$. T_f затем уменьшается с увеличением ε в диапазоне $\varepsilon > 5$. Важно отметить, что I_{sp} увеличивается непрерывно с увеличением ε , даже если T_f уменьшается в диапазоне $\varepsilon > 5$.

15.5.5 Частицы металлов в качестве компонентов горючего

Частицы металлов представляют собой энергетические компоненты горючего в газогенерирующих пиролантах. Если частицы металлов включены в газогенерирующий пиролант, то они нагреваются газообразными продуктами сгорания пироланта без окисления. Это связано с тем, что пироланты, используемые в прямоточных ракетах, являются обогащенными горючим и не имеется избытка окисляющих компонентов для окисления металлических частиц. Если эти горячие металлические частицы эжектируются во вторичную камеру сгорания (камеру дожигания), то они легко окисляются воздухом, забираемым из атмосферы, с выделением тепла и, следовательно, становятся частицами окислов металлов. Типичными частицами металлов, которые используются, являются частицы алюминия, магния, титана или циркония. Хотя бор является металлоидом, однако теплота, выделяющаяся при его окислении, намного выше, чем теплоты, получаемые при окислении металлов [1, 5].

Молекулярная масса продуктов сгорания в камере дожигания увеличивается за счет образования окисленных частиц металлов. Однако температура в камере дожигания также увеличивается за счет окисления. Результаты термохимических расчетов показывают, что удельный импульс, реализуемый при горении в камере дожигания, больше зависит от средней температуры горения, чем от средней молекулярной массы продуктов в случае добавления металлов. В таблице 15.4 показаны теплоты сгорания и основные окисленные продукты твердых частиц, используемых в прямоточных ракетах.

Частицы алюминия и магния являются более предпочтительными металлами в составах пиролантов из-за их высокого потенциала по воспламеняемости и горению. Однако частицы продуктов сгорания алюминия и магния имеют тенденцию агломерировать, образуя относительно большие частицы окислов металлов. Так как плотности и теплоты сгорания титана и циркония выше, чем эти характеристики у алюминия и магния, то титан и цирконий являются более благоприятными для применения в качестве горючих металлов в прямоточных ракетах.

T	Π	T		Π
Твердые частицы	Плотность,	T_{mp} ,	Н _с ,	Продукты
	кг/м³	Ŕ	МДж/кг	окисления
Металлы				
Алюминий, Al	2700	934	16,44	Al_2O_3
Магний, Mg	1740	922	14,92	MgO
Титан, Ті	4540	1998	8,50 (TiO)	TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂
Цирконий, Zr	6490	2125	8,91	ZrO_2
Металлоиды				
Бор, В	2340	2573	18,27	B_2O_3
Углерод, С	2260	3820	8,94 (CO ₂)	CO, CO_2

Таблица 15.4. Физико-химические свойства частиц металлов и металлоидов, используемых в качестве компонентов в прямоточных ракетах

*T*_{mp} – температура плавления; *H*_c – теплота сгорания.

15.5.6 Пироланты на основе ГАП-бор

Частицы бора вводятся в ГАП-пироланты, чтобы увеличить их удельный импульс [8-12]. Адиабатическая температура пламени и удельный импульс пиролантов на основе ГАП показаны как функция отношения воздух-горючее на рис. 15.10 и 15.11, соответственно.



Рис. 15.10. Адиабатическая температура пламени газогенерирующего пироланта ГАП-В как функция отношения воздух-горючее

Рис. 15.11. Удельный импульс газогенерирующего пироланта ГАП-В как функция отношения воздух-горючее

При расчете совершенства смесь продуктов сгорания пироланта с воздухом, как предполагается, является реагирующим веществом. Энтальпия воздуха изменяется в соответствии со скоростью носителя (или относительной скоростью воздуха) и высотой полета. Условия полета как предполагают, реализуются при скорости M = 2 на уровне моря. Энтальпия воздуха принимается равной 218,2 кДж/кг.

Температура горения в газогенераторе достигает максимума при стехиометрическом соотношении компонентов в смеси при $\varepsilon = 5$. Удельный импульс увеличивается с увеличением ε (обедненная горючим смесь). Однако тяга уменьшается по мере увеличения ε . Максимальная тяга получается при стехиометрическом соотношении в смеси. Очевидно, что I_{sp} увеличивается с увеличением $\xi_{\rm B}$. Удельный импульс пироланта, содержащего $\xi_{\rm B}$ (0,2), составляет 1100 с и его адиабатическая температура пламени T_f достигает около 1600 К при $\varepsilon = 20$.

Данные по температуре горения в газогенераторе приведены в таблице 15.5. Пиролант на основе ГАП без частиц бора $\xi_{\rm B}(0,0)$ сгорает полностью.

Таблица 15.5. Теоретическая и экспериментальная температура горения пиролантов на основе ГАП и ГАП-В

Πμροπομπ ΓΛΠ Ρ	Температура горения, К			
пиролант т Ап-о	Теоретическая	Измеренная		
$\xi_{\rm B}(0,00)$	1347	1054		
$\xi_{\rm B}$ (0,10)	2173	1139		

Измеренная температура приблизительно на 300 К ниже, чем теоретическая температура. Наблюдается небольшое увеличение температуры, если частицы бора вводятся в пиролант на основе ГАП. Разница между теоретической температурой горения и измеренной температурой составляет приблизительно 1000 К, если массовая доля бора составляет $\xi_{\rm B}$ (0,10).

Температура частиц бора повышается за счет тепла, выделяющегося при разложении ГАП. Однако происходит реакция горения между частицами бора и газообразными продуктами разложения пироланта на основе ГАП. Поэтому температура в газогенераторе остается достаточно низкой, чтобы защитить установленное сопло от вредного воздействия тепла.

15.5.7Смесевые пироланты на основе ПХА

На рис. 15.12 показаны характеристики скорости горения смесевого пироланта на основе ПХА, содержащего частицы бора. Пиролант состоит из $\xi_{\Pi XA}$ (0,40), ξ_{CTPB} (0,30) и ξ_B (0,30). Влияние размера частиц бора на скорость горения очевидно: скорость горения и показатель в законе скорости горения уменьшается с увеличением d_B . Если $d_B = 2,7$ мкм, скорость горения составляет 6 мм/с при 7 МПа и показатель в законе скорости горения равен 0,65. Однако, если $d_B = 9,0$ µм, то скорость горения резко уменьшается до 1,8 мм/с при том же самом давлении и показатель в законе скорости горения уменьшается до 0,16. Невозможно использовать такие большие частицы бора в пиролантах на основе ГАП-В для прямоточных ракет с переменным потоком горючего.



Давление, МПа

Рис. 15.12. Влияние размера частиц бора на скорость горения смесевого пироланта на основе ПХА

15.5.8 Влияние частиц металла на стабильность горения

Время реакции, требуемое для полного сгорания в камере дожигания, определяется скоростью потока и длиной камеры дожигания. Чтобы получить высокую эффективность горения, длина камеры дожигания должна быть короткой, насколько возможно, при высокой скорости потока. Газообразная горючая смесь образуется в камере дожигания за счет смешения обогащенного горючим газа и воздухом, поступающим через воздухозаборник. Например, если скорость газового потока в камере дожигания порядка 500 м/с и длина камеры дожигания порядка 1 м, то время пребывания горючего газа в камере дожигания составит порядка 2 миллисекунд. Так как скорость распространения пламени горючего газа составляет порядка 10 м/с, то пламя выбрасывается из сопла камеры дожигания и очень трудно сохранить пламя в камере дожигания. Горючий газ, следовательно, сгорает не полностью в камере дожигания.

Частицы металла, включенные в газогенирирующий пиролант, действуют как держатели пламени, сохраняющие пламя в камере дожигания. Каждая частица металла течет с горючим газом и становится горячей частицей металла или его окисла. Скорость потока такой горячей частицы ниже скорости потока горючего газа по направлению движения горячей частицы, которая уменьшается из-за аэродинамического эффекта между газовым потоком и поверхностью горячей частицы. Микропламя становится как бы прикрепленным к каждой горячей частице и воспламеняет окружающий горючий газ, и пламя распространяется в горючий газ. Другими словами, горячая частица действует в качестве воспламенителя. В результате горячие частицы, диспергированные в камере дожигания, воспламеняют горючий газ в нем.

15.6 Тесты для оценки горения прямоточных ракет

15.6.1 Отделение для проведения испытаний на горение

Для оценки эффективности горения прямоточных двигателей используются три типа испытательных отделений: прямоподсоединенный поток (direct-connect flow – DCF), полусвободная струя (semi-freejet – SFJ) и свободная струя (freejet – FJ), как показано на рис. 15.13. Нагретый воздух под давлением или холодный воздух используется в испытательных отделениях с DCF, SFJ и FJ. Давление и температура воздушного потока регулируется специальной системой управления подачи воздуха для моделирования поведения и характеристик воздуха при полете системы с прямоточной ракетой. В случае испытания с DCF воздушный поток подается в камеру дожигания из воздушного танка, находящегося под давлением, через прямоподсоединенную трубу. Воздухозаборники не используются при испытании по схеме DCF. Поэтому давление и температура воздуха в камере дожигания прямо создаются в танке со сжатым воздухом. Ни сверхзвукового потока, ни ударных волн не образуется при подаче воздуха в камеру дожигания. В испытании по схеме DCF замеряется эффективность горения в камере дожигания как функция отношения потоков воздуха и горючего ε . Характеристики горения прямоточных ракет оцениваются из экспериментальных данных по давлению в камере дожигания, скорости воздушного потока и скорости потока горючего.



Рис. 15.13. Испытательные отделения DCF, SFJ и FJ

С другой стороны, воздушный поток в случае испытания по схеме SFJ подается в камеру дожигания через ударные волны, образующиеся в воздухозаборнике прямоточной ракеты. Прямоточная ракета, используемая для испытания на эффективность горения, устанавливается на испытательном стенде с замером тяги, который удерживает испытательную камеру. Сверхзвуковой воздушный поток, который моделирует полетные условия (высота полета и число Maxa) подается в воздухозаборник через сверхзвуковое сопло, которое прямо соединено трубой с танком со сжатым воздухом. Имитируя полетные условия ракеты с прямоточным двигателем, воздух, который сжимается и нагревается ударными волнами, подается в камеру дожигания. Температура воздуха в сверхзвуковом воздушном потоке при выходе из сверхзвукового сопла регулируется давлением и температурой применительно к высоте полета. Этот воздушный поток создается системой управления воздухом, подсоединенной к танку со сжатым воздухом. Если два воздухозаборника крепятся к прямоточной ракете, то необходимы два сверхзвуковых сопла для испытания по схеме SFJ. Газообразные продукты сгорания, образующиеся в камере дожигания, выбрасываются через выхлопную трубу, соединенную с хвостовой частью испытательной камеры. Не только эффективность горения, но также и тяга за вычетом потерь и характеристики воздухозаборников замеряются при испытании методом SFJ.

Испытание по методу FJ подобно испытанию в аэродинамической трубе, используемому в сверхзвуковой авиации, за исключением условий воздушного потока. Прямоточная ракета устанавливается на испытательном стенде и затем этот стенд и испытуемый комплекс помещаются в испытательную камеру. Давление и температура в испытательной камере поддерживаются эквивалентно условиям высоты полета. Аэродинамическое торможение снаряда и тяга, создаваемая прямоточной ракетой, измеряются прямо в испытаниях по методу FJ. Воздушный поток, окружающий ракетный комплекс и газообразные продукты сгорания, выбрасываемые из камеры дожигания, вытекают через выхлопную трубу, прикрепленную к хвостовой части испытательной камеры.

15.6.2 Горение газогенератора с переменным потоком

На рис. 15.14 показана схема испытательного отделения и камера сгорания по схеме DCF. Сжатый нагретый воздух подается в камеру сгорания по схеме DCF через регулятор и измеритель потока. Давление и температура воздуха регулируются, чтобы смоделировать обозначенную высоту полета и скоростные условия. Воздушная труба, прямо соединенная с нагнетательной камерой, используется для подачи сжатого воздуха в камеру дожигания. Газогенератор крепится к переднему концу камеры дожигания. Газогенерирующий пиролант является зарядом торцевого горения и воспламеняется с хвостовой части. Наружная поверхность и передний конец заряда забронированы полибутадиеновым каучуком. Скорость газового потока определяется размером дросселирующего отверстия, установленного в хвостовой части газогенератора. Подвижный внутренний конус устанавливается в хвостовой части газогенератора в дроссельное отверстие по центральной оси газогенерирующего пироланта. Внутренний конус перемещается вперед и назад с помощью серводвигателя постоянного тока через шаровой винт, как показано на рис. 15.14. Скорость газового потока регулируется изменением площади поперечного сечения дроссельного отверстия за счет перемещения внутреннего конуса.



Рис. 15.14. Камера сгорания прямоточного двигателя с переменным потоком при испытании по схеме DCF

Сжатый нагретый воздух подается в камеру дожигания через отверстия для инжекции воздуха. Два типа отверстий для инжекции воздуха, образующие так называемые многоканальные схемы распределения, показаны на рис. 15.14: передний канал (два отверстия) и хвостовой канал (два отверстия). Многоканальная схема используется для распределения воздушного потока в камере дожигания; 34% воздуха вводится в передней части и 66% – в хвостовой части. Горючий газ, образующийся при горении газогенерирующего пироланта, инжектируется через сопло для инжекции газа и смешивается с воздухом в камере дожигания, и сгоревший газ истекает через сопло, установленное в камере дожигания. Давления в газогенераторе и камере дожигания измеряются с помощью датчиков давления. Температуры в газогенераторе и камере дожигания измеряются с помощью платиновых термопар Pt-Pt/13%Rh.

На рис. 15.15 показана зависимость удельного импульса пироланта на основе ГАП как функции є при переменных условиях потока, полученная для испытания по схеме DCF. Диапазоны давлений в камере дожигания составляют от 0,47 до 0,51 МПа, а характеристическая длина камеры дожигания 1,5 м. Показано, что удельный импульс увеличивается с увеличением є и достигает 800 с при є = 15. Экспериментальный удельный импульс составляет около 97% от теоретического удельного импульса при є = 15. Скорость потока в камере дожигания достигает примерно 250 м/с. Пиролант на основе ГАП, используемый для испытаний на горение, состоит из $\xi_{\Gamma A\Pi}$ (0,85) без модификаторов скорости горения. Скорость горения составляет 5,0×10⁻³ м/с при 1 МПа и 23×10⁻³ м/с при 10 МПа, показатель в законе скорости горения 0,76 при 1 МПа и 0,35 при 10 МПа.



Рис. 15.15. Теоретические и экспериментальные удельные импульсы пироланта на основе ГАП в прямоточной ракете с переменным потоком как функции отношения воздух-горючее, полученные путем испытания по схеме DCF

На рис. 15.16 показаны характеристики газогенерирующего пироланта и давление в газогенераторе. Площадь критического сечения газогенератора A_t изменяется перемещением конического стержня.



Рис. 15.16. Изменение давления в камере дожигания за счет перемещения конического стержня



Рис. 15.17. Результаты испытаний по методу DCF для прямоточной ракеты с переменным расходом потока при приложении командных сигналов различных форм: а) прямоугольный сигнал; b) треугольная волна; c) синусоидальная волна
На рис. 15.17 (а) результаты проверки горения, полученные при подаче командного сигнала – напряжения, приложенного к серводвигателю контроллера скорости потока в форме прямоугольной волны. Перемещение конического стержня и связанное с этим изменение давления, как видно, соперничают в форме командного сигнала. Горение газогенератора завершается через 16 с. На рис. 15.17 (b) представлены результаты проверки горения, полученные, когда командный сигнал подается в виде треугольной волны. Можно снова видеть, что давление p_c следует в форме командного сигнала и в соответствии с перемещением конического стержня. На рис. 15.17 (с) представлены экспериментальные результаты по горению, когда командный сигнал налагается в форме синусоидальной волны. Частота синусоидальной волны увеличивается ступенями с 1 до 5 Гц. Результаты показывают, что создается волна давления при частоте 2 Гц, когда подается командный сигнал 2 Гц.

Отклик давления на скорость горения пироланта на основе ГАП достаточно быстрый, чтобы создать требуемый массовый поток горючего, обогащенного горючим газа. Температура горения достаточно низкая, что позволяет защитить дроссельный клапан управления скоростью потока от значительного нагрева, и достаточно высокая, чтобы воспламенить горючий газ, когда воздух вводится в камеру дожигания. Горение в камере дожигания является весьма стабильным при высокоскоростном воздушном потоке и поэтому достигается высокое значение удельного импульса. На рис. 15.18 представлен ряд результатов по горению, полученных при испытании по методу DCF. Тяга и давление в камере дожигания, как видно, следуют по форме командного сигнала.



Рис. 15.18. Результаты испытаний по методу SFJ, полученные с помощью командных сигналов, состоящих из двух синусоидальных волн, показывающие, что полученная тяга следует в соответствии с приложенными командными сигналами через давление в газогенераторе и в камере дожигания

На рис. 15.18 показаны результаты испытаний по методу SFJ для прямоточной ракеты с переменным потоком, полученные при приложении командного сигнала, состоящего из двух синусоидальных волн. Давление в газогенераторе составляет 6,0 МПа и изменяется от 8,7 до 3,3 МПа в результате действия командного сигнала в виде синусоидальной волны. Созданное давление в камере дожигания и, следовательно, тяга, как видно, соответствует изменению давления в газогенераторе.

На рис. 15.19 показана пара фотографий пламени при горении прямоточной ракеты с переменным потоком, испытуемой по методу SFJ: а) при оптимальном отношении воздух-горючее и b) при использовании горючего, обедненного воздухом. Два боковых воздухозаборника, как показано на рис. D-5 приложения D, устанавливаются на прямоточном двигателе.



(a)

Рис. 15.19. Пламена при горении в прямоточной ракете с переменным расходом, полученные при испытании по схеме SFJ: а) при оптимальном отношении воздух-горючее; b) в смеси с обедненным горючим

15.6.3 Эффективность горения с многоканальным воздухозаборником

Бор является одним из основных материалов для получения высокого удельного импульса в прямоточной ракете. Однако эффективность горения борсодержащих газогенерирующих пиролантов является низкой из-за неполного сгорания частиц бора в камере дожигания [13-16]. На рис. 15.20 показана температура горения борсодержащего пироланта с горением и без горения бора как функция отношения воздух-горючее *є*. Типичный борсодержащий пиролант состоит из массовых долей частиц бора $\xi_{\rm B}$ (0,30), перхлората аммония $\xi_{\rm IIXA}$ (0,40) и карбоксилсодержащего полибутадиена $\xi_{\text{СТРВ}}$ (0,30). Если частицы бора сгорают полностью в камере дожигания, то максимальная температура горения достигает 2310 К при ε = 6,5 и v, равной 2 М (p_c = 0,6 МПа) при условии полета на уровне моря. Однако, если горения бора не происходит, то температура уменьшается до 1550 К при тех же самых полетных условиях. Эффективность горения частиц бора является важным параметром для получения высокого удельного импульса прямоточных двигателей.



Рис. 15.20. Теоретическая температура пламени в зависимости от отношения воздух-горючее для борсодержащего пироланта с учетом и без учета горения бора

Эффективность горения в камере дожигания η_c определяется как

$$\eta_{c^*} = c_{ex}^* / c_{th}^*, \tag{15.7}$$

где c_{th}^* – теоретическая характеристическая скорость выхлопных газов; c_{ex}^* – экспериментальная характеристическая скорость выхлопных газов. Показано, что c_{th}^* и c_{ex}^* задаются уравнениями (1.73) или (1.74):

$$c^* = A_t p_c \left(\dot{m}_a + \dot{m}_f \right), \tag{15.8}$$

где A_t – площадь критического сечения сопла камеры дожигания, p_c – давление в камере дожигания, \dot{m}_a – скорость воздушного потока и \dot{m}_f – скорость подачи горючего. Экспериментальные данные по горению бора показывают, что эффективность горения зависит от процесса смешения воздуха и горючего в камере дожигания. Два типа воздухозаборников, один из них – одноканальный воздухозаборник показан на рис. 15.1, второй – многоканальный воздухозаборник показан на рис. 15.21, используются в испытаниях с применением системы DCF [15, 16]. Одноканальный воздухозаборник состоит из двух воздухозаборников, установленных в передней части камеры дожигания: один – на правой стороне, другой – на левой. Многоканальный пробоотборник состоит из четырех воздухозаборников: два из них прикреплены к передней части камеры дожигания, а два оставшихся – к хвостовой.

Если воздушный поток, забираемый из атмосферы, вводится через одноканальный воздухозаборник, то смесь, образующаяся в передней части камеры дожигания, является обедненной горючим, потому что весь воздух, поступающий из одноканального воздухозаборника, вводится в переднюю часть камеры дожигания. Таким образом, образуется смесь с избыточным воздухом (обедненная горючим смесь), температура которой становится слишком низкой, чтобы обеспечить условия самовоспламенения. Однако, когда используется многоканальный воздухозаборник, воздушный поток разделяется на два отдельных потока, поступающих в переднюю и хвостовую части камеры дожигания. В верхнем потоке соотношение воздух-горючее может быть сделано стехиометрическим, которое обеспечит условие самовоспламенения смеси. В нижнем потоке избыточный воздух смешивается с продуктами сгорания и температура понижается с одновременным повышением удельного импульса.



Рис. 15.21. Прямоточная ракета с многоканальным воздухозаборником

Когда газогенерирующий пиролант, содержащий частицы бора $\xi_{\rm B}$ (0,30) с $d_{\rm B} = 2,7$ микрона, сгорает в камере дожигания, то эффективность горения $\eta_{\rm c}$ составляет приблизительно 79% в области отношений $\varepsilon = 5-22$, если используется одноканальный воздухозаборник, и приблизительно 92% при $\varepsilon = 12$ в случае многоканального воздухозаборника. Экспериментальные данные показаны на рис. 15.22.



Рис. 15.22. Эффективность сгорания частиц бора при применении одноканального и многоканального воздухозаборников

Влияние размера частиц бора очевидно, как показано на рис. 15.23; η_c уменьшается быстро с уменьшением d_B в случае использования одноканального воздухозаборника. Горение частиц бора не наблюдается в камере дожигания, когда введены частицы бора $d_B = 9$ микрон в газогененирирующий пиролант. Те же самые частицы бора частично сгорают, если используется многоканальный воздухозаборник, хотя η_c уменьшается до 81%.



Рис. 15.23. Влияние процесса смешения в камере дожигания на эффективность горения при применении двух одноканальных и двух многоканальных воздухозаборников как функции размера частиц бора

Ссылки

- 1. Kubota, N., and Kuwahara, T., Ramjet Propulsion, Nikkan Kogyo Press, Tokyo, 1997.
- 2. Besser, H.-L., "Solid Propellant Ducted Rockets", Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH, Unternehmensbereich Apparate, München.
- **3.** Technology of Ramjet and Ramrocket Propulsion at Bayern-Chemie, AY75, Jan. 1989.
- 4. Kubota, N., Yano, Y., Miyata, K., Kuwahara, T., Mitsuno, M., and Nakagawa, I., Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets (II), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 16, 1991, pp. 287-292.
- 5. McClendon, S. E., Miller, W. H., and Herty III, C.H., Fuel Selection Criteria for Ducted Rocket Application, AIAA Paper No. 80-1120, June 1980.

- 6. Mitsuno, M., Kuwahara, T., Kosaka, K., and Kubota, N., "Combustion of Metallized Propellants for Ducted Rockets", AIAA Paper No. 87-1724, 1987.
- 7. Zhongqin, Z., Zhenpeng, Z., Jinfu, T., and Wenlan, F., Experimental Investigation of Combustion Efficiency of Air-Augmented Rockets, J. of Propulsion and Power, Vol. 4, 1986, pp. 305-310.
- 8. Kubota, N., and Sonobe, T. Combustion Mechanism of Azide Polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol. 13, pp. 172-177, 1988.
- 9. Kubota, N., and Kuwahara, T., Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets (1), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 16, pp. 51-54, 1991.
- Kubota, N., and Sonobe, T., "Burning Rate Catalysis of Azide/Nitramine Propellants", 23 rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1990, pp. 1331-1337.
- 11. Ringuette, S., Dubois, C., and Stowe, R., On the Optimization of Gap-Based Ducted Rocket Fuels from Gas Generator Exhaust Characterization, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 26, 2001, pp. 118-124.
- 12. Limage, C., and Sargent, W., Propulsion System Considerations for Advanced Boron Powdered Ramjets, AIAA Paper No. 80-1283, June 1980.
- **13.** Schadow, K., Boron Combustion Characteristics in Ducted Rockets, Combustion Science and Technology, Vol. 5, 1972, pp. 107-117.
- 14. Schadow, K., Experimental Investigation of Boron Combustion in Air-Augmented Rockets, AIAA Journal, Vol. 7, 1974, pp. 1870-1876.
- 15. Kubota, N., Miyata, K., Kuwahara, T., Mitsuno, M., and Nakagawa, I., Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets (III), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 17, 1992, pp. 303-306.
- **16.** Kubota, N., Air-Augmented Rocket Propellants, Solid Rocket Technical Committee Lecture Series, AIAA, Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada, 1994.

Приложение В Масса и теплопередача в волне горения

На рис. В.1 представлено описание стационарного течения в волне горения, показывающее массопередачу, передачу количества движения и энергии, включая и химические вещества в одномерном пространстве Δx между x_1 и x_2 . Вязкие силы и кинетическая энергия потока, как предполагается, не учитывается в волне горения. Скорость тепловыделения в пространстве характеризуется ωQ , где ω – скорость реакции и Q – тепловыделение в химической реакции на единицу массы.



Рис. В.1. Сохранение массы, количества движения, энергии и химических веществ в волне горения

В.1 Уравнения сохранения в стационарном состоянии в одномерном поле течения

В.1.1 Уравнение сохранения массы

Масса, входящая и проходящая через площадь поперечного сечения ΔA за единицу времени в положении x_1 , описывается

 $\rho u \Delta A$

и масса, вытекающая через площадь поперечного сечения ΔA в единицу времени в положении x_2 , составляет

 $\{\rho u + (d / dx(\rho u))\Delta x\}\Delta A$

Уравнение сохранения массы записывается

$$\frac{d}{dx}(\rho u) = 0 \tag{B.1}$$

В.1.2 Уравнение сохранения количества движения

Количество движения, проходящее через ΔA в единицу времени в положении x_1 , составляет

 $\rho u u \Delta A$

и вытекающее через ΔA в единицу времени в положении x₂ составляет

 $\rho u \Delta A u + d / dx (\rho u u) \Delta A \Delta x$

Давление, действующее на ΔA в положении x₁ и x₂, задается

 $p\Delta A$

И

 $p\Delta A + dp / dx (\Delta A \Delta x),$

соответственно. Количество движения в пространстве между x_1 и x_2 задается

$$\rho u \Delta A + p \Delta A = \rho u \Delta A + d / dx (\rho u u) \Delta A \Delta x + p \Delta A + dp / dx (\Delta A \Delta x)$$

Уравнение сохранения количества движения может быть представлено

$$\frac{d}{dx}\left(\rho u^2\right) + \frac{dp}{dx} = 0 \tag{B.2}$$

В.1.3 Уравнение сохранения энергии

Количество тепла, входящее через площадь сечения ΔA в единицу времени в положении x_1 , составляет

 $\rho ucT\Delta A$

и количество тепла, передаваемое через ΔA в единицу времени в положении x_2 , составит

 $\rho ucT\Delta A + d/dx(\rho ucT)\Delta A\Delta x$

Тепло, передаваемое через ΔA в единицу времени в положении x_1 , составляет

 $(-\lambda dT/dx)\Delta A$

и тепло, передаваемое через ΔA в единицу времени в положении x_2 , составит

 $(-\lambda dT/dx)\Delta A + d/dx(-\lambda dT/dx)\Delta A\Delta x$

Тепло, выделяющееся при химической реакции в объеме $\Delta A \Delta x$ в единицу времени, составляет

 $Q\Delta A\Delta x$

Энергия, которая сохраняется в объеме $\Delta A \Delta x$, определяется по формуле

$$\rho ucT\Delta A + (-\lambda dT/dx)\Delta A + \omega Q\Delta A\Delta x = \{\rho ucT\Delta A + d/dx(\rho ucT)\Delta A\Delta x\} + \{(-\lambda dT/dx)\Delta A + d/dx(-\lambda dT/dx)\Delta A + d/dx(-\lambda dT/dx)\Delta A\Delta x\}$$

Уравнение сохранения энергии может быть представлено

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda\frac{dT}{dx}\right) - \rho u\frac{d}{dx}(cT) + \omega Q = 0$$
(B.3)

теплоперелача	конвективная	тепло получаемое за счет
теплопереда на	KOIIDEKTIIDIIUM	
за счет тепло-	теплопередача	химической реакции
проводности	-	-

В.1.4 Уравнения сохранения химических элементов

Химические вещества *i*, протекающие через сечение ΔA в единицу времени в положении x_1 , могут быть описаны количественно как

 $\rho u Y_i \Delta A$

и химические вещества i, протекающие через сечение ΔA в единицу времени в сечении x_2 , описываются

 $\rho u Y_i \Delta A + d / dx (\rho u Y_i \Delta A) \Delta x$

Химические вещества i, протекающие через сечение ΔA в единицу времени в положении x_1 за счет диффузии, составляют

 $(-\rho D_i dY_i / dx)\Delta A$

и химические вещества *i*, протекающие через сечение ΔA в единицу времени в положении x_2 за счет диффузии, составят

$$(-\rho D_i dY_i / dx)\Delta A + d / dx (-\rho D_i dY_i / dx)\Delta A\Delta x$$

Скорость потери массы химических веществ i из-за химической реакции в пространстве $\Delta A \Delta x$ задается

 $\omega_i \Delta A \Delta x$

Химические вещества i, сохраняющиеся в объеме $\Delta A \Delta x$, составляют

$$\rho u Y_i \Delta A + (-\rho D_i dY_i / dx) \Delta A - \omega_i \Delta A \Delta x =$$

= $\rho u Y_i A + d / dx (\rho u Y_i) \Delta A \Delta x + (-\rho D_i dY_i / dx) \Delta A + d / dx (-\rho D_i dY_i / dx) \Delta A \Delta x$

Уравнение сохранения химических веществ может быть записано

$$\frac{d}{dx}\left(\rho D_i \frac{dY_i}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\rho u Y_i\right) + \omega_i = 0 \tag{B.4}$$

массопередача	массопередача	скорость получения массы
диффузией	конвекцией	за счет химической реакции

В.2 Обобщенные уравнения стационарного состояния в поле течения

Уравнения сохранения, описанные в разделе В.1, включают уравнения сохранения массы, количества движения, энергии и химических веществ в стационарном состоянии при одномерном поле течения. Аналогично могут быть получены уравнения сохранения в стационарном состоянии в двух- и трехмерных полях течения. Результаты могут быть суммированы в векторной форме:

сохранение массы:	$\nabla \cdot (\rho v) = 0$	(B.5)
-------------------	-----------------------------	-------

сохранение количества движения:	$\rho v \cdot \nabla v = -\nabla p$	(B.6)
---------------------------------	-------------------------------------	-------

сохранение энергии:

 $\nabla \cdot (\rho v c T - \lambda \nabla T) = -\sum \omega_i Q \qquad (B.7)$

сохранение химических веществ: $\nabla \cdot (\rho v Y_i - \rho D \nabla Y_i) = \omega_i$, (B.8)

где *v* – вектор усредненной по массе скорости.

Приложение С Распространение ударной волны в двухмерном поле течения

Основные характеристики одномерной ударной волны описаны в главе 1 этой книги. Однако ударные волны во сверхзвуковом потоке распространяются не только одномерно, но и двух- и трехмерно в пространстве. Например, ударные волны, образующиеся в воздухозаборнике прямоточной ракеты, являются двух- и трехмерными по форме. Волны расширения (растяжения) также образуются в сверхзвуковом потоке. Давление по потоку волны расширения уменьшается, и скорость потока увеличивается. С ссылкой на главу 1 здесь даны краткие описания характеристик двухмерной ударной волны и волны расширения [1-5].

С.1 Наклонная ударная волна

Образование ударной волны зависит от объектов, которые влияют на поле течения. Условия хранения массы, количества движения и энергии должны удовлетворяться в любом положении. Это следует из образования ударной волны в определенном положении в поле течения, чтобы отвечать уравнениям сохранения. В случае помещения тупого тела в сверхзвуковой поток давление увеличивается впереди этого тела. Повышенное давление создает обособленную ударную волну, чтобы удовлетворить условия уравнений сохранения в поле течения, выровнять сохраняемые свойства между притоком и оттоком впереди рассматриваемого тела. Скорость затем становится дозвуковой позади обособленной ударной волны. Однако ударная волна, отделенная от тупого тела, является менее значимой, и обособленная ударная волна становится наклонной ударной волной. Поэтому ударная волна является искривленной по форме и называется головной ударной волной, как показано на рис. С.1.

На рис. С.2 (а) показана присоединенная ударная волна на вершине клина. Эта волна является слабой ударной волной, образованной, когда связанный с ней перепад давления небольшой. С другой стороны, как показано на рис. С.2 (b), образуется обособленная (отделенная) ударная волна, когда перепад давления становится большим. Если двухмерный конус помещается в сверхзвуковой поток, то образуется ударная волна, которая распространяется от вершины конуса.



Рис. С.1. Головная ударная волна, образующаяся впереди тупого тела



Рис. С.2. Присоединенная ударная волна (а) и отсоединенная (отделенная) ударная волна (b)



Рис. С.З. Наклонная ударная волна, образованная двухмерным клином

В отличие от нормальной ударной волны линия тока не перпендикулярна ударной волне и поэтому называется наклонной ударной волной. Как показано на рисунке С.3, ударная волна отклоняется на угол β и линия тока наклоняется на угол θ . Скорость вдоль линии тока изменяется от w_1 до w_2 благодаря наклонной ударной волне. Компонент скорости, перпендикулярный ударной волне, изменяется от u_1 до u_2 , а компонент скорости, параллельный ударной волне, изменяется с v_1 до v_2 . Треугольник скоростей, показанный на рис. С.3, выражается

$$w_2^2 = u_2^2 + v_2^2 \tag{C.1}$$

Хотя компонент скорости, параллельный ударной волне, $v_1 = v_2$ остается неизменным, однако компонент скорости, нормальный к ударной волне, $u_1 \rightarrow u_2$ изменяется за счет ударной волны.

Изменение нормального компонента скорости, благодаря наклонной ударной волне, эквивалентно изменению скорости при действии нормальной ударной волны. Поэтому u_1 , показанная на рис. С.3, эквивалентна u_1 , показанной на рис. 3.1, и зависимость Ренкина-Гюгоньо между давлением и плотностью для наклонной ударной волны становится эквивалентной зависимости для нормальной ударной волны, определяемой уравнениями (С.2) и (С.3):

$$p_2 / p_1 = \{ (\rho_2 / \rho_1) \zeta - 1 / (\zeta - \rho_2 / \rho_1) \}$$
(C.2)

$$\rho_2 / \rho_1 = \{ (p_2 / p_1)\zeta + 1 \} / (p_2 / p_1 + \zeta) , \qquad (C.3)$$

где $\zeta = (\gamma + 1)/(\gamma - 1).$

Угол между линией тока при притоке и наклонной ударной волной *β*, который выражается

$$\beta = tg^{-1}(u_1 / v_1)$$
 (C.4)

517

Так как число Маха при притоке к ударной волне задается как $M_1 = w_1/a_1$ и число Маха при оттоке от ударной волны задается как $M_2 = w_2/a_2$, то число Маха нормальной скорости, перпендикулярной к наклонной ударной волне M_1^* , составит

$$u_1 / a_1 = M_1 \sin \beta = M_1^*$$
 (C.5)

Таким образом, уравнения наклонной ударной волны получаются заменой M_1 на M_1^* в уравнениях для нормальной ударной волны. Уравнения (3.19)-(3.23) записываются в следующем виде:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\gamma + 1} M_1^{*2} - \frac{1}{\zeta}$$
(C.6)

$$\frac{p_{02}}{p_{01}} = \left[\frac{(\gamma+1)M_1^{*2}}{(\gamma-1)M_1^{*2}+2}\right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left[\frac{2\gamma}{\gamma+1}\left(M_1^{*2}-1\right)+1\right]^{\frac{1}{\gamma-1}}$$
(C.7)

$$M_1^* = \left[\frac{\gamma + 1}{2\gamma} \frac{p_2 - p_1}{p_1} + 1\right]^{1/2}$$
(C.8)

$$\frac{T_2}{T_1} \frac{2(\gamma - 1)(M_1^{*2} - 1)(\gamma M_1^{*2} + 1)}{(\gamma + 1)^2 M_1^{*2}}$$
(C.9)

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma+1)M_1^{*2}}{(\gamma-1)M_1^{*2}+2} \tag{C.10}$$

Изменение энтропии благодаря наклонной ударной волне задается

$$s_2 - s_1 = c_p \ln(T_2 / T_1) - R_g \ln(p_2 / p_1)$$
(1.45)

Так как $p_2/p_1 \ge 1$ в уравнении (С.8), то число Маха, нормальное к наклонной ударной волне, составляет

$$M_1^{*2} \ge 1,$$
 (C.11)

и поэтому получаем зависимость

$$\sin^{-1}(1/M_1) \le \beta \le \pi/2$$
 (C.12)

Угол наклона вдоль линии тока в режиме противотока определяется

$$\alpha = \sin^{-1}(1/M_1)$$
 (C.13)

и называется углом Маха, как определено в главе 2. Показано, что угол наклонной ударной волны *β* больше, чем угол Маха *α*.

Угол η между углом ударной волны β и углом линии тока позади ударной волны θ задается как

$$\eta = \beta - \theta \tag{C.14}$$

представлен как

$$\operatorname{tg} \eta = u_2 / v_2 \tag{C.15}$$

Сочетая уравнения (С.1), (С.2) и (С.8) с зависимостями $v_1 = v_2$ и $u_2/u_1 = \rho_1/\rho_2$ получаем

$$\operatorname{tg} \eta / \operatorname{tg} \beta = 2 / \{(\gamma + 1)M_1^{*2}\} + 1 / \zeta$$
 (C.16)

Показано, что два β и два θ соответствуют одному M_1 . Если β небольшой, отношение статических давлений p_2/p_1 небольшое и ударная волна слабая. С другой стороны, если β большой, то образуется сильная ударная волна, для которой отношение p_2/p_1 достаточно большое. Число Маха позади наклонной ударной волны становится сверхзвуковым для слабых ударных волн и дозвуковым для сильных ударных волн.

Основываясь на уравнении (С.15), число Маха M_1^* получается как

$$M_1^* = \left\{ (\gamma + 1) \left(M_1^2 / 2 \right) \sin \beta \sin \theta / \cos \zeta + 1 \right\}^{1/2}$$
(C.17)

Когда в невелик, то уравнение (С.17) принимает вид

$$M_1^* = \left\{ (\gamma + 1) \left(M_1^2 / 2 \right) \theta \, \mathrm{tg} \, \theta + 1 \right\}^{1/2} \tag{C.18}$$

С.2 Волна расширения

Рассмотрим сверхзвуковой поток вдоль поверхности стенки с отрицательным углом ($-\theta$). Поток управляется теми же самыми уравнениями сохранения, поскольку наклонная ударная волна образовывалась вдоль поверхности стенки с положительным углом ($+\theta$). Ключевым различием является то, что наклонная ударная волна образуется, когда угол имеет положительное значение, в то время как волна расширения образуется при отрицательном угле. Волна расширения образуется веерообразной формы с углом в центре, как показано на рис. С.4.



Рис. С.4. Волна расширения, образованная в сверхзвуковом потоке вдоль поверхности стенки с отрицательным углом

Волна расширения состоит из множества волн Маха. Первая волна Маха с углом α_1 образуется на переднем конце волны разрежения и последняя волна Маха с углом α_2 образуется на хвостовом конце волны разрежения, причем эти углы описываются как $\alpha_1 = \sin^{-1}(1/M_1) u \alpha_2 = \sin^{-1}(1/M_2)$, соответственно.

В волне расширения скорость потока увеличивается, а давление, плотность и температура уменьшаются вдоль линии тока благодаря вееру расширения. Так как $\alpha_1 > \alpha_2$, то из этого следует, что $M_1 < M_2$. Поток через волну расширения непрерывный и сопровождается изоэнтропийным изменением, известным как волна расширения Прандтля-Мейера. Зависимость между углом отклонения и числом Маха описывается уравнением расширения Прандтля-Мейера [1-5].

С.3 Ромбовидная ударная волна

Если сверхзвуковой поток появляется из сопла ракетного двигателя, то вдоль потока газов из сопла образуется несколько наклонных ударных волн и волн расширения. Эти волны образуются и повторяются несколько раз и образуют хорошие ромбовидные фрагменты, как показано на рис. С.5. Если на выходе из сопла образуется недорасширенный поток, то есть поток, имеющий давление p_e выше, чем окружающее давление p_a , то создается волна расширения для уменьшения давления, которая отражается на границе раздела между потоком и окружающим воздухом, и при этом образуется ударная волна. Этот процесс повторяется несколько раз, чтобы образовать ромбовидный порядок, как показано на рис. С.6 (а).



Рис. С.5. Ряд ромбовидных ударных волн, образующихся при истечении потока из сопла ракетного двигателя

С другой стороны, перерасширенный поток образуется на выходе из сопла, когда давление p_e ниже, чем окружающее атмосферное давление p_a , и ударная волна образуется для увеличения давления. Она отражается на границе раздела между потоком и окружающим воздухом и образуется волна расширения. Как и в случае недорасширенного потока, этот процесс повторяется несколько раз, образуя ромбовидный ряд, как показано на рис. С.6 (b).

а) Недорасширение





Рис. С.6. Структуры (а) недорасширенного потока, вытекающего из сопла ракетного двигателя и (b) перерасширенного потока из сопла

Ссылки

- 1. Shapiro, A.H., The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow, The Ronald Press Company, New York, 1953.
- 2. Liepman, H.W., and Roshko, A., Element of Gas Dynamics, John Wiley & Sons, New York, 1957.
- **3.** Kuethe, A.M., Schetzer, J.D., Foundations of Aerodynamics, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- 4. Zucrow, M.J., and Hoffman, J.D., Gas Dynamics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 5. Kubota, N., Foundations of Supersonic Flow, Sankaido, Tokyo, 2003.

Приложение D Сверхзвуковой воздухозаборник

D.1 Характеристики сжатия диффузоров

D.1.1 Принципы действия диффузора

Воздухозаборники являются важными компонентами целого ряда двигателей: турбореактивных, прямоточных, ПВРД. Скорость воздушного потока, вводимого в двигатели через воздухозаборники, превращается эффективно, насколько возможно, в статическое давление, чтобы получить изменение в количестве движения. Диффузоры являются основными компонентами этих воздухозаборников. Физическая форма диффузора, в основном, та же самая, что и форма сопла, состоящего из сужающейся и расширяющейся секций. Основные принципы проектирования воздухозаборников основаны на аэродинамике ударной волны [1-6].

Когда сверхзвуковой воздушный поток вводится в расширяющуюся секцию сопла, скорость потока уменьшается и статическое давление увеличивается. Как показано на рис. D.1, воздухозаборник, используемый для дозвукового потока, состоит из дозвукового диффузора, то есть расширяющейся части сопла. С другой стороны, если воздушный поток сверхзвуковой, то скорость воздушного потока уменьшается, и статическое давление увеличивается в суживающейся части сверхзвукового диффузора. После прохождения через горловину сопла скорость воздушного потока увеличивается, и статическое давление увеличивается еще раз в расширяющейся части. Нормальная ударная волна образуется при прохождении расширяющейся части; скорость потока внезапно уменьшается и давление увеличивается. Сверхзвуковой воздухозаборник состоит ИЗ суживающегосярасширяющегося сопла. Следует отметить, что нормальная ударная волна не образуется в суживающемся сопле, потому что такая ударная волна становится нестабильной.

На рис. D.2 показано образование ударной волны в сверхзвуковом диффузоре, состоящем из расширяющегося сопла. При трех различных противодавлениях по ходу диффузора образуются три типа ударных волн. Если противодавление выше, чем расчетное давление, то нормальная ударная волна устанавливается перед расширяющимся соплом, и скорость потока становится дозвуковой, как показано на рис. D.2 (а). Так как линия тока огибает снаружи по ходу ударную волну, некоторое количество воздуха сбрасывается из воздухозаборника. Площадь поперечного сечения против течения канала становится меньше, чем площадь поперечного сечения воздухозаборника, и поэтому эффективность диффузора уменьшается. Дозвуковая скорость потока в дальнейшем уменьшается и давление увеличивается в расширяющейся части диффузора.



Сверхзвуковой диффузор

Рис. D.1. Давление и скорость потока в дозвуковом диффузоре и сверхзвуковом диффузоре

Если противодавление в диффузоре оптимальное, то нормальная ударная волна устанавливается на входной кромке диффузора и давление позади ударной волны увеличивается. Утечек воздуха не происходит на входе в диффузор, и скорость воздушного потока изменяется, как показано на рис. D.2 (b). Давление в диффузоре увеличивается и скорость воздушного потока уменьшается в направлении движения потока. Если противодавление ниже, чем расчетное давление, то нормальная ударная волна "поглощается" внутри диффузора, как показано на рис. D.2 (c). Так как скорость потока впереди нормальной ударной волны в диффузоре увеличивается вдоль направления течения, то сила нормальной ударной волны внутри диффузора становится выше, чем в случае диффузора при оптимальном противодавлении, показанном на рис. D.2 (b). Поэтому давление позади ударной волны понижается из-за повышенной энтропии.





b) оптимальное противодавление, c) низкое противодавление

D.1.2 Восстановление давления

Если сужающееся-расширяющееся сопло используется в прямоточном ракетном двигателе, то суживающаяся часть уменьшает скорость потока от сверхзвуковой до звуковой в критическом сечении сопла, и затем расширяющаяся часть увеличивает ее еще раз от звуковой до сверхзвуковой. Если сверхзвуковой поток в расширяющейся части создает нормальную ударную волну, то воздушный поток становится дозвуковым, и давление увеличивается. Если сверхзвуковой поток уменьшается до дозвукового благодаря изоэнтропийному сжатию, то давление и энтальпия воздушного потока увеличиваются от p_a до p_{0a} и от h_a до h_{0a} , соответственно, как показано на рис. D.3. Однако, когда сверхзвуковой поток уменьшается до дозвукового за счет сжатия ударной волной, то давление и энтальпия увеличиваются от p_a до p_{02} и от h_0 до h_{02} , соответственно. Хотя энтальпия увеличивается одинаково при обоих видах сжатия, то есть $h_{0a} = h_{02}$, однако давление увеличивается ударной волной в меньшей степени, чем при изоэнтропийном сжатии, то есть $p_{02} < p_{0a}$.

Общее отношение давлений p_{02}/p_{0a} может быть представлено

$$p_{02} / p_{0a} = (p_{02} / p_a)(p_a / p_{0a})$$
(D.1)

и p_{0a}/p_a описывается как

$$p_{0a} / p_a = \left\{ 1 + (\gamma - 1)M^2 / 2 \right\}^{\gamma/(\gamma - 1)}$$
(D.2)



Энтропия

Рис. D.3. Восстановление давления с изоэнтропийным и неизоэнтропийным изменениями

Коэффициент восстановления η_p определяется

$$\eta_p = p_{02} / p_{0a} \tag{D.3}$$

Подставляя уравнения (D.1), (D.2) в уравнение (D.3), получаем коэффициент восстановления давления в следующем виде:

$$\eta_p = \left\{ 1 + (\gamma - 1)M^2 / 2 \right\}^{-\gamma/(\gamma - 1)} (p_{02} / p_a)$$
(D.4)

Если процесс течения является изоэнтропийным изменением, то общее давление p_{0a} остается неизменным по всему потоку в сопле. Однако процесс образования ударной волны в расширяющейся части увеличивает энтропию и общее давление становится равным p_{02} . Очевидно, что совершенство входной части увеличивается по мере приближения $p_{02} \kappa p_{0a}$.

Если процесс сжатия в диффузоре влечет за собой теплопотери, то общая энтальпия уменьшается с h_{0a} до h_{02} . Коэффициент восстановления энтальпии η_d определяется

$$\eta_d = (h_{02} - h_a) / (h_{0a} - h_a) \tag{D.5}$$

525

Отношение удельных теплоемкостей воздуха *ү* остается неизменным в течение процесса сжатия в диффузоре

$$\eta_d = (T_{02} - T_a) / (T_{0a} - T_a)$$
(D.6)

и изменение давления и температуры в течение процесса сжатия задаются следующей зависимостью:

$$T_{02} / T_a = (p_{02} / p_a)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$
(D.7)

Отношение температур T_{0a}/T_a составляет

$$T_{0a} / T_a = 1 + (\gamma - 1)M^2 / 2$$
(D.8)

Подставляя уравнения (D.7) и (D.8) в уравнение (D.6), получаем коэффициент восстановления энтальпии

$$\eta_d = \left\{ (p_{02} / p_a)^{(\gamma - 1/\gamma)} - 1 \right\} / (\gamma - 1) M^2 / 2$$
(D.9)

Результаты анализа показывают, что коэффициент восстановления давления увеличивается за счет комбинации нескольких наклонных ударных волн и одной слабой нормальной ударной волны, чтобы минимизировать увеличение энтропии в воздухозаборнике.

D.2 Система воздухозаборника

D.2.1 Система внешнего сжатия

Система внешнего сжатия, используемая в качестве сверхзвукового воздухозаборника, создает несколько наклонных ударных волн на внешней стороне и одну нормальную ударную волну на входе. В результате образования наклонных ударных волн увеличение энтропии уменьшается. Например, наклонная ударная волна, образованная при первом уклоне с углом 15°, как показано на рис. D.4, уменьшает число Маха с $M_1 = 3,5$ до $M_2 = 2,59$ и отношение давлений стагнации p_{02}/p_{01} становится равным 0,848. Второй уклон с углом 15° уменьшает число Маха с $M_2 = 2,59$ до $M_3 = 1,93$; а отношение давлений стагнации p_{03}/p_{02} становится равным 0,932. Третий уклон с углом 15° уменьшает число Маха с $M_3 = 1,93$ до $M_4 = 0,59$ и $p_{04}/p_{03} = 0,754$. Общее отношение давлений стагнации между участками 1 и 4 составляет:

$$p_{04} / p_{01} = (p_{02} / p_{01})(p_{03} / p_{02})(p_{04} / p_{03}) = 0,596$$

Если сжатие происходит за счет одной нормальной ударной волны, то $M_4 = 0,45$; $p_{04}/p_{01} = 0,213$; $p_4/p_1 = 14,13$ и $T_4/T_1 = 3,32$. Очевидно, что коэффициент восстановления давления, получаемый за счет комбинации наклонных ударных волн, значительно выше, чем коэффициент, получаемый при действии одной ударной волны.



Рис. D.4. Сжатие с образованием трех наклонных ударных волн на трех уклонах

D.2.2 Система внутреннего сжатия

Система внутреннего сжатия создает несколько наклонных ударных волн и одну нормальную ударную волну внутри канала воздухозаборника. Первая наклонная ударная волна образуется на входе в воздухозаборник, а последующие наклонные ударные волны образуются далее по движению потока; нормальная ударная волна доводит скорость потока до дозвукового, как показано в случае сверхзвукового диффузора на рис. D.1. Коэффициент восстановления давления и изменения числа Маха, отношение давлений и отношение температур являются теми же самыми, как и в случае внешней системы сжатия. Внешняя или внутренняя система воздухозаборников выбирается для применения в прямоточном воздушно-реактивном двигателе (ПВРД) и в прямоточном двигателе, или используются комбинированные системы для максимизации коэффициента восстановления давления.

D.2.3 Конструкция воздухозаборника

На рис. D.5 представлен воздухозаборник с внешним сжатием, спроектированный для оптимального применения при числе Маха равном 2,0.

На рис. D.6 показан ряд расчетных воздушных потоков для воздухозаборника с внешним сжатием, спроектированным для применения с числом Маха 2,0: (а) критический поток; (b) субкритический поток; (c) сверхкритический поток. Также показаны давления у основания стенки и в верхней части стенки вдоль потока в канале. Две наклонные ударные волны, образованные на уклонах, видны на вершине верхней поверхности канала при критическом потоке, показанном на рис. D.6 (a). Отраженная наклонная ударная волна образует нормальную ударную волну у основания стенки горловины внутренней трубы. Давление становится 0,65 МПа, которое является расчетным. В случае докритического потока, показанного на рис. D.6 (b), угол ударной волны увеличивается, и давление по потоку в канале становится 0,54 МПа. Однако некоторая часть воздушного потока позади наклонной ударной волны сбрасывается в направлении внешнего воздушного потока. Поэтому общая скорость воздушного потока становится равной 68% от расчетной скорости воздушного потока. В случае сверхкритического потока, показанного на рис. D.6 (с), угол ударной волны уменьшается и давление по потоку в канале становится равным 0,15 МПа, при котором скорость потока еще остается сверхзвуковой.



Рис. D.5. Воздухозаборник с внешним сжатием, спроектированный для применения при числе Maxa 2,0

На рис. D.7 показаны экспериментальные и расчетные результаты распределения давления от конца вдоль донной стенки воздухозаборника, представленного на рис. D.5. Давление увеличивается и уменьшается в несколько раз из-за образования трех ударных волн. Давление по потоку в канале эффективно восстанавливается от 0,1 МПа для сверхзвукового потока до 0,77 МПа для дозвукового потока.



Рис. D.6. Сравнение экспериментальных и теоретических воздушных потоков для трех видов операционных условий для воздухозаборника, показанного на рис. D.5: (a) критический поток; (b) субкритический поток; (c) сверхкритический поток



Рис. D.7. Экспериментальные и расчетные данные воздушного потока для воздухозаборника, показанного на рис. D.5

Ссылки

- 1. Shapiro, A.H., The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow, The Ronald Press Company, New York, 1953.
- 2. Liepman, H.W., and Roshko, A., Element of Gas Dynamics, John Wiley & Sons, New York, 1957.
- **3.** Kuethe, A.M., Schetzer, J.D., Foundations of Aerodynamics, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- **4.** Zucrow, M.J., and Hoffman, J.D., Gas Dynamics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 5. Kubota, N., Foundations of Supersonic Flow, Sankaido, Tokyo, 2003.

Приложение Е Измерения скорости горения и определение структуры волны горения

Скорость горения твердых топлив является одним из важнейших параметров при разработке ракетных двигателей. Скорость горения получается как функция давления и начальной температуры, из которой определяются показатель в законе скорости горения и температурная чувствительность.

Камера сгорания, используемая для измерений скорости горения, называется "прутковой камерой" или бомбой Кроуфорда. На рис. Е.1 представлена схема установки, в которой создается требуемое давление с помощью сжатого азота.



Продукты сгорания и азот

Рис. Е.1. Прутковая камера сгорания типа Chimney (дымовая труба) с окнами для наблюдения

Газообразный азот для продувки вводится сбоку камеры для сжигания и сбрасывается из центрального отверстия верхней крышки камеры через дроссельный клапан. Газообразный азот занимает весь объем вокруг сжигаемого образца и

затем сбрасывается вместе с продуктами сгорания образца твердого топлива. Скорость продувки газообразного азота регулируется, чтобы исключить сдвиговой поток между газообразными продуктами сгорания и газообразным азотом над горящим образцом, что гарантирует стабильное пламя при горении и гладкую поверхность горения. Эта прутковая камера сгорания с системой газового потока называется прутковой камерой сгорания типа "дымовая труба". Когда образец (пруток) топлива воспламеняется при условиях продувки азотом, то давление в камере сгорания увеличивается из-за дополнительного выделения газов из горящего топлива. Однако клапан давления, установленный в системе подачи азота, регулируется автоматически для уменьшения скорости потока азота, чтобы поддерживать постоянное давление. Таким путем давление в камере сгорания поддерживается на требуемом уровне.

Для измерения скорости горения твердые топлива формуются в виде прутка с сечением 7×7 мм и длиной 100 мм в качестве стандартных размеров. Образец располагается вертикально в центре камеры сгорания. Тонкая металлическая проволока (0,1 мм диаметром) продевается в верхней части образца. Скорость горения измеряется путем определения момента плавления каждой из пяти низкоплавких проволочек, сделанных из свинца, диаметром 0,25 мм, которые продеваются через образец на точно определенном расстоянии разделения (15 мм). Эти пять плавких проволочек, каждая из которых находится в ряду с резистором, образуют пять параллельных цепей электрического тока, и изменения приложенного напряжения происходят сразу после того, как проволочки расплавятся. Температура образца измеряется посредством оттарированной медь-константановой термопары, продетой через испытуемый образец, и шарик (спай) термопары помещается в центре образца.

Скорости горения при различных температурах измеряются путем помещения камеры сгорания в условия с регулируемой температурой. Газообразный азот для продувки, вводимый в камеру сгорания, также охлаждается или нагревается до желаемой температуры через теплообменник, который размещается в тех же самых условиях с регулируемой температурой. Таким образом, температуры камеры сгорания образца топлива и газообразного азота поддерживаются на требуемом уровне. Высокотемпературный газ, образующийся при горении образца, не влияет на температуру, потому что продукты сгорания текут вверх. Более 5 минут необходимо для выравнивания температуры образца в условиях потока азота.

Прутковая камера сгорания типа Chimney (дымовая труба) для газовой фазы и для наблюдения за поверхностью горения состоит из камеры с четырьмя кварцевыми окнами, вставленными в боковые стенки. Небольшой цилиндр диаметром 20 мм устанавливается вертикально внутри камеры и соединяется с основанием. Четыре прозрачных стеклянных пластины устанавливаются на боковой поверхности цилиндра, который используется для поддержания потока газообразного азота вокруг горящего образца, чтобы предупредить отложение продуктов сгорания и задымление стеклянных пластин. Газообразный азот подается через основание камеры, и скорость потока регулируется путем изменения дроссельного отверстия, смонтированного в верхней части камеры сгорания. Фотографии структуры волны горения в газовой фазе делаются с использованием высокоскоростной видеокамеры. Образец топлива освещается снаружи камеры сгорания посредством лампы с вольфрамовой нитью или ксеноновой лампой, чтобы наблюдать за поверхностью горения. Микрофотографии поверхности горения получаются с использованием высокоскоростной видеокамеры, оснащенной микротелескопическим оборудованием.

Оглавление

Введени	e	3
Предисл	овие ко второму изданию	4
Глава 1	Основы пиродинамики	5
1.1	Теплота и давление	5
1.1.1	Первый закон термодинамики	5
1.1.2	Удельная теплоемкость	6
1.1.3	Изменение энтропии	9
1.2	Термодинамика в поле течения (потоке)	9
1.2.1	Одномерное стационарное течение	9
1.2.1.1	Скорость звука и число Маха	9
1.2.1.2	Уравнения сохранения в поле течения	10
1.2.1.3	Точка стагнации (застоя)	10
1.2.2	Образование ударной волны	11
1.2.3	Сверхзвуковое течение в сопле	14
1.3	Образование реактивных сил	17
1.3.1	Изменение количества движения и тяга	17
1.3.2	Ракетный двигатель	
1.3.2.1	Коэффициент тяги	19
1.3.2.2	Характеристическая скорость	
1.3.2.3	Удельный импульс	
1.3.3	Артиллерийские орудия	
1.3.3.1	Термохимические процессы в артиллерийских орудиях	
1.3.3.2	Внутренняя баллистика	
1.4	Образование разрушающих сил	
1.4.1	Волна сжатия и ударная волна	
1.4.2	Распространение и отражение ударной волны в твердых	
	материалах	
Ссылки	-	
Глявя 2	Термохимия горения	27
2.1	Генерация тепловой энергии	27
2.1.1	Энергия химической связи	27
2.1.2	Теплота образования и теплота взрыва	29
2.1.2	Тепловое равновесие	29
2.2	Алиабатическая температура пламени	<u></u>
2.3	Химическая реакция	34
2.3.1	Термическая лиссоциация (разпожение)	34
232	Скорость реакции	35
2.4	Оценка химической энергии	
2.4.1	Теплоты образования реагирующих вешеств и пролуктов.	
2.4.2	Кислородный баланс	39
2.4.3	Термодинамическая энергия	
Ссылки	1 ··· ·	

Глава З	Распространение волны горения	44
3.1	Реакция горения	44
3.1.1	Воспламенение и горение	44
3.1.2	Пламя предварительно перемешанных компонентов и	
	диффузионное пламя	45
3.1.3	Ламинарное пламя и турбулентное пламя	45
3.2	Волна горения предварительно перемешанного газа	46
3.2.1	Основные уравнения для волны горения	46
3.2.2	Зависимости Ренкина-Гюгоньо	47
3.2.3	Точки Чепмена-Жуге (Chapman-Jouguet)	49
3.3	Структуры волн горения	52
3.3.1	Детонационная волна	52
3.3.2	Волна дефлаграции	54
3.4	Реакция воспламенения	56
3.4.1	Процесс воспламенения	56
3.4.2	Тепловая теория воспламенения	57
3.4.3	Предел воспламеняемости	58
3.5	Волна горения энергетических материалов	58
3.5.1	Тепловая теория скорости горения	58
3.5.1.1	Тепловая модель структуры волны горения	58
3.5.1.2	Тепловая структура в конденсированной фазе	61
3.5.1.3	Термическая структура в газовой фазе	63
3.5.1.4	Модель скорости горения	65
3.5.2	Расстояние отбрасывания пламени	67
3.5.3	Характеристики скорости горения энергетических материалов	68
3.5.3.1	Показатель степени в законе скорости горения	68
3.5.3.2	Температурная чувствительность скорости горения	68
3.5.4	Анализ температурной чувствительности скорости горения	69
Ссылки		72
Глявя 4	Эненгетика твенных ракетных топлив и взрывнатых вешеств	2 73
4 1	Кристапцические материалы	73
411	Физико-химические свойства кристаллических материалов	73
412	Перхлораты	75
4121	Перхлорат аммония	76
4122	Перхлорат нитрония	76
4123	Перхлорат калия	70
4.1.3	Нитраты	
4.1.3.1	Нитрат аммония	
4.1.3.2	 Нитраты калия и натрия	78
4.1.3.3	Пентаэритриттетранитрат	
4.1.3.4	Триаминогуанилиннитрат	
4.1.4	Нитросоелинения	
4.1.5	Нитрамины	
4.2	Полимерные материалы	
	-r	

4.2.1	Физико-химические свойства полимерных материалов	81
4.2.2	Нитроэфиры	82
4.2.3	Инертные полимеры	83
4.2.4	Азидные полимеры	87
4.2.4.1	Глицидилазидный полимер (ГАП)	88
4.2.4.2	БАМО (ВАМО)	90
4.3	Классификация твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ	91
4.4	Состав топлив	94
4.5	Нитрополимерные топлива	95
4.5.1	Одноосновные топлива	95
4.5.2	Двухосновные топлива	96
4.5.2.1	Топлива на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина	96
4.5.2.2	Ракетные топлива на основе НЦ – ТМЭТН	98
4.5.2.3	Нитроазидные ракетные топлива	99
4.5.2.4	Химические материалы для двухосновных топлив	100
4.6	Смесевые ракетные топлива	101
4.6.1	Перхлоратные смесевые ракетные топлива	102
4.6.1.1	Топлива на основе ПХА и НТРВ	102
4.6.1.2	Твердые ракетные топлива на основе ПХА и глицидилазидного	
	полимера (ГАП)	104
4.6.1.3	Химические материалы для перхлоратных смесевых твердых	
	ракетных топлив	105
4.6.2	Смесевые твердые ракетные топлива на основе нитрата аммония	106
4.6.3	Нитраминные смесевые твердые ракетные топлива	107
4.6.4	Смесевые ракетные топлива на основе нитроформиата гидразония	109
4.6.5	Смесевые ракетные топлива на основе триаминогуанидин-нитрата	110
4.7	Смесевые модифицированные двухосновные ракетные топлива	112
4.7.1	Смесевые модифицированные двухосновные ракетные топлива,	
	содержащие перхлорат аммония	112
4.7.2	Нитраминные смесевые модифицированные двухосновные	
	топлива	113
4.7.3	Трехосновные ракетные топлива	114
4.8	Черный порох	115
4.9	Разработка составов взрывчатых веществ	116
4.9.1	Промышленные ВВ	116
4.9.1.1	ВВ типа ANFO	116
4.9.1.2	Суспензионные ВВ	117
4.9.2	Взрывчатые вещества военного назначения	117
4.9.2.1	ВВ на основе тринитротолуола (ТНТ)	117
4.9.2.2	Взрывчатые вещества с полимерным связующим	117
Ссылки		118
Глава 5	Горение кристаллических и полимерных материалов	121
5.1	Горение кристаллических материалов	121
511	Перхпорат аммония (ПХА)	121
····		· 1

5.1.1.1	Термическое разложение	. 121
5.1.1.2	Скорость горения	. 123
5.1.1.3	Структура волны горения	. 123
5.1.2	Нитрат аммония (НА)	. 123
5.1.2.1	Термическое разложение	. 123
5.1.3	Октоген	. 124
5.1.3.1	Термическое разложение	. 124
5.1.3.2	Скорость горения	. 124
5.1.3.3	Газофазная реакция (Реакция в газовой фазе)	. 126
5.1.3.4	Структура волны горения и теплопередача	. 126
5.1.4	Триаминогуанидиннитрат	. 128
5.1.4.1	Термическое разложение	. 128
5.1.4.2	Скорость горения	. 132
5.1.4.3	Структура волны горения и теплопередача	. 133
5.1.5	Динитрамид аммония (АДН)	. 136
5.1.6	Нитроформат гидразиния (НФГ)	. 136
5.2	Горение полимерных материалов	. 137
5.2.1	Нитроэфиры	. 137
5.2.1.1	Разложение метилнитрата	. 138
5.2.1.2	Разложение этилнитрата	. 138
5.2.1.3	Процесс разложения нитроэфиров	. 138
5.2.1.4	Реакции NO ₂ и NO в газовой фазе	. 139
5.2.2	Полиглицидилазид (ГАП)	. 141
5.2.2.1	Термическое разложение и скорость горения	. 141
5.2.2.2	Структура волны горения	. 144
5.2.3	Бис-азидометил оксетан (ВАМО)	. 145
5.2.3.1	Термическое разложение и скорость горения	. 145
5.2.3.2	Структура волны горения и теплопередача	. 149
Ссылки		. 151
Глава б	Горение лвухосновных топлив	.155
61	Горение топлив на основе нитроцеплюлозы и нитроглицерина	155
611	Характеристики скорости горения	155
612	Структура волны горения	157
613	Молепь скорости горения	161
6131	Молель оттока теплоты из газовой в конленсированную фазу	161
6.1.3.2	Скорость горения, вычисленная с помошью упрошенной молели	
	газовой фазы	. 161
6.1.4	Энергетика газовой фазы и скорость горения	. 163
6.1.5	Температурная чувствительность скорости горения	. 169
6.2	Горение топлив на основе нитроцеллюлозы (НЦ) и	-
	триметилолэтантринитрата (ТМЭТН)	. 173
6.2.1	Характеристики скорости горения	. 173
6.2.2	Структура волны горения	. 174
6.3	Горение нитроазидных топлив	. 174

6.3.1	Характеристики скорости горения	.174
6.3.2	Структура волны горения	.176
6.4	Катализируемые двухосновные топлива	. 177
6.4.1	Сверхскорость (super-rate), плато- и меза-горение	. 177
6.4.2	Влияние свинцовых катализаторов	. 178
6.4.2.1	Характеристики скорости горения катализированных жидких	
	нитроэфиров	. 178
6.4.2.2	Влияние соединений свинца на реакции в газовой фазе	. 179
6.4.3	Горение катализированных двухосновных РТ	. 180
6.4.3.1	Характеристики скорости горения	. 180
6.4.3.2	Механизм реакции в темной зоне	. 184
6.4.3.3	Механизм реакции в структуре зоны газификации	. 185
6.4.4	Модели сверхскоростного, плато- и меза-горения	. 186
6.4.5	Двухосновные топлива, катализируемые LiF	. 189
6.4.6	Двухосновные топлива, катализируемые никелем	. 191
6.4.7	Подавление сверхскоростного горения и горения с постоянной	
	скоростью в определенном диапазоне давлений (плато)	. 193
Ссылки		. 195
Глава 7	Горение смесевых тверлых ракетных топлив (СТРТ)	.198
7.1	Смесевые тверлые ракетные топлива на основе перхлората	
,	аммония (ПХА)	. 198
7.1.1	Структура волны горения	.198
7.1.1.1	Пламя (горение) предварительно подготовленной смеси	
	частиц ПХА и диффузионное пламя	. 198
7.1.1.2	Структура волны горения РТ на основе ПХА с высоким	
	содержанием окислителя	. 203
7.1.2	Характеристики скорости горения	. 207
7.1.2.1	Влияние размера частиц ПХА	.207
7.1.2.2	Влияние связующего	. 208
7.1.2.3	Температурная чувствительность	.211
7.1.3	Катализируемые СТРТ на основе ПХА	.214
7.1.3.1	Положительные катализаторы	.214
7.1.3.2	Отрицательный катализатор LiF	.217
7.1.3.3	Отрицательный катализатор SrCO ₃	. 221
7.2	Нитраминные смесевые твердые ракетные топлива	. 224
7.2.1	Характеристики скорости горения	. 224
7.2.1.1	Влияние размера частиц нитрамина	. 224
7.2.1.2	Влияние связующего	. 224
7.2.2	Структура волны горения	. 226
7.2.3	Топлива на основе октогена и глицидилазидного полимера (ГАП)	. 228
7.2.3.1	Физико-химические свойства топлив	. 228
7.2.3.2	Скорость горения и структура волны горения	. 228
7.2.4	Катализируемые СТРТ на основе нитраминов	. 231
7.2.4.1	Горение со сверхскоростью СТРТ на основе октогена	.231

7.2.4.2	Сверхскоростное горение топлив на основе октоген-ГАП	. 233
7.2.4.3	LiF катализаторы сверхскоростного горения	. 236
7.2.4.4	Влияние катализатора LiF на волну горения	. 237
7.3	Нитраминные СТРТ на основе ПХА	. 240
7.3.1	Теоретические характеристики	. 240
7.3.2	Скорость горения	. 242
7.3.2.1	Влияние отношения компонентов смеси ПХА и RDX и	
	размера частицы	. 242
7.3.2.2	Влияние связующего	. 245
7.4	Смесевые твердые ракетные топлива на основе ТАГН - ГАП	. 246
7.4.1	Физико-химические характеристики	. 246
7.4.2	Скорость горения и структура волны горения	. 247
7.5	Смесевые твердые ракетные топлива на основе нитрата аммония и азила	. 248
7.5.1	Смесевые тверлые ракетные топлива на основе нитрата аммония	
,	и ГАП	248
7.5.2	СТРТ на основе НА-(ВАМО-АММО)-НМХ	251
7.6	СТРТ на основе ПХА-ГАП	. 252
7.7	Смесевые твердые ракетные топлива на основе аммониевой соли	
	линитроазовой кислоты (АЛНА). гексанитрогексаазатетрацикло-	
	додекана (CL-20) и нитроформиата гидразония (НФГ)	. 254
Ссылки		. 255
	Construe assesses in second uning any second in the	
Глава 8	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМЛТ)	259
Глава 8 8 1	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМЛТ	. 259 259
Глава 8 8.1 8 2	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМЛТ с ПХА	. 259 . 259 259
Глава 8 8.1 8.2 8 2 1	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения	. 259 . 259 . 259 . 259
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Молели скорости горения	. 259 . 259 . 259 . 259 . 259 . 259 . 261
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Модели скорости горения СМЛТ с нитраминами	. 259 . 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 261
8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Модели скорости горения СМДТ с нитраминами Структура пламени и механизм горения	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264
8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3.1 8.3.1 8.3.2	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Модели скорости горения СМДТ с нитраминами Структура пламени и механизм горения Характеристики скорости горения	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264 . 264
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Модели скорости горения СМДТ с нитраминами СТруктура пламени и механизм горения Характеристики скорости горения Тепловая структура волны	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .264 .267 .268
8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.3 8.3.3 8.3.4	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Модели скорости горения СМДТ с нитраминами Структура пламени и механизм горения Характеристики скорости горения Тепловая структура волны Модель скорости горения	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .264 .267 .268 .274
8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .264 .267 .268 .274 .276
8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)Характеристики СМДТ	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264 . 264 . 267 . 268 . 274 . 276 . 276
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 8.4.2	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)Характеристики СМДТ	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .264 .267 .268 .274 .276 .276 .276
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264 . 264 . 267 . 268 . 276 . 276 . 276 . 277 . 277
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.1 8.4.2.1	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264 . 264 . 267 . 268 . 274 . 276 . 276 . 277 . 277 . 278
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.3	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .264 .267 .268 .276 .276 .276 .277 .277 .277 .278 .280
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.2 8.4.2.3 Ссылки	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264 . 264 . 267 . 268 . 274 . 276 . 276 . 277 . 277 . 278 . 280 . 282
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.3 Ссылки	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)	. 259 . 259 . 259 . 259 . 261 . 264 . 264 . 264 . 267 . 268 . 274 . 276 . 276 . 277 . 278 . 280 . 282
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.3 Ссылки Глава 9 9 1	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .267 .268 .274 .276 .276 .277 .277 .277 .278 .280 .282 .283 .283
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.3 Ссылки Глава 9 9.1 9.1	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ) Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА Структура пламени и способ горения Модели скорости горения СМДТ с нитраминами СМДТ с нитраминами Структура пламени и механизм горения Характеристики скорости горения Тепловая структура волны Модель скорости горения Горение с плато катализируемых СМДТ с октогеном Характеристики скорости горения Горение с плато катализируемых СМДТ с октогеном Характеристики скорости горения Горение пламени от горящей поверхности Каталитическая активность Теплопередача на горящей поверхности Детонационные характеристики	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .267 .268 .274 .276 .276 .277 .277 .278 .280 .282 .283 .283
Глава 8 8.1 8.2 8.2.1 8.2.2 8.3 8.3.1 8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.4.1 8.4.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.1 8.4.2.2 8.4.2.3 Ссылки Глава 9 9.1 9.1.1 0.1.2	Горение смесевых модифицированных двухосновных топлив (СМДТ)Характеристики СМДТ СМДТ с ПХА. Структура пламени и способ горения Модели скорости горения. СМДТ с нитраминами Структура пламени и механизм горения. Характеристики скорости горения Тепловая структура волны. Модель скорости горения Горение с плато катализируемых СМДТ с октогеном Характеристики скорости горения Структура волны горения Расстояние пламени от горящей поверхности. Каталитическая активность Теплопередача на горящей поверхности Каталитическая активность Теплопередача на горящей поверхности	.259 .259 .259 .259 .261 .264 .264 .267 .268 .274 .276 .277 .277 .277 .277 .278 .280 .282 .283 .283 .283
9.1.3	Уравнение состояния для детонации ВВ	. 286
----------	--	-------
9.2	Плотность и скорость детонации	. 286
9.2.1	Энергетические взрывчатые материалы	. 286
9.2.2	Промышленные взрывчатые вещества	. 287
9.2.2.1	Взрывчатые вещества типа АНФО (ANFO)	. 288
9.2.2.2	Взрывчатые вещества типа"Слари"и эмульсионные ВВ	. 288
9.2.3	Взрывчатые вещества военного назначения	. 289
9.2.3.1	Взрывчатые вещества на основе тринитротолуола (ТНТ)	. 289
9.2.3.2	Пластичные взрывчатые вещества	. 290
9.3	Критический диаметр	. 291
9.4	Применение явлений детонации	. 292
9.4.1	Образование плоской ударной волны	. 292
9.4.2	Эффект Мунро (Munroe)	. 293
9.4.3	Эффект Хопкинсона	. 295
9.4.4	Подводный взрыв	. 297
Ссылки	-	. 298
Глава 10	Образование энергетических пиролантов	
	(пиротехнических смесей)	. 300
10.1	Дифференциация твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ	
	и пиролантов	. 300
10.1.1	Термодинамическая энергия пиролантов	. 301
10.1.2	Термодинамические свойства	. 302
10.2	Энергетика пиролантов	. 303
10.2.1.	Реагирующие компоненты и продукты	. 303
10.2.2	Генерация тепла и продуктов	. 304
10.3	Энергетика элементов	. 305
10.3.1	Физико-химические свойства элементов	. 305
10.3.2	Теплоты сгорания элементов	. 307
10.4	Критерий выбора химических веществ	. 311
10.4.1	Характеристики пиролантов	. 311
10.4.2	Физико-химические свойства пиролантов	. 312
10.4.3	Рецептуры пиролантов	. 314
10.5	Компоненты окислителя	. 317
10.5.1	Металлические кристаллические окислители	. 319
10.5.1.1	Нитрат калия	. 319
10.5.1.2	Перхлорат калия	. 319
10.5.1.3	Хлорат калия	. 319
10.5.1.4	Нитрат бария	. 319
10.5.1.5	Хлорат бария	. 320
10.5.1.6	Нитрат стронция	. 320
10.5.1.7	Нитрат натрия	. 320
10.5.2	Окислы металлов	. 321
10.5.3	Сульфиды металлов	. 321
10.5.4	Соединения фтора	. 321

10.6	Компоненты горючего	
10.6.1	Металлические горючие	
10.6.2	Неметаллические твердые горючие	
10.6.2.1	Бор	
10.6.2.2	Углерод	
10.6.2.3	Кремний	
10.6.2.4	Сера	
10.6.3	Полимерные горючие	
10.6.3.1	Нитрополимеры	
10.6.3.2	Полимерные азиды	
10.6.3.3	Углеводородные полимеры	
10.7	Азиды металлов	
Ссылки		
Глава 11	Распространение горения в пиролантах	
11.1	Физико-химические структуры волн горения	
11.1.1	Термическое разложение и процесс высвобожления тепла	
11.1.2	Гомогенные пироланты	
11.1.3	Гетерогенные пироланты	
11.1.4	Пироланты в качестве воспламенителей	
11.2	Горение металлических частиц	
11.2.1	Процессы окисления и горения	
11.2.1.1	Частицы алюминия	
11.2.1.2	Частицы магния	
11.2.1.3	Частицы бора	
11.2.1.4	Частицы циркония	
11.3	Черный порох	
11.3.1	Физико-химические свойства	
11.3.2	Процесс протекания реакции и скорость горения	
11.4	Пироланты типа Li-SF ₆	
11.4.1	Реакционная способность лития	
11.4.2	Химические характеристики SF ₆	
11.5	Циркониевые пироланты	
11.5.1	Реакционная способность с BaCrO ₄	
11.5.2	Реакционная способность с Fe ₂ O ₃	
11.6	Пироланты типа магний-тефлон (Mg-Tf)	
11.6.1	Термохимические свойства и энергетика	
11.6.2	Реакционная способность магния и тефлона (ПТФЭ)	
11.6.3	Характеристики скорости горения	
11.6.4	Структура волны горения	
11.7	Пироланты В-КNO ₃	
11.7.1	Термохимические свойства и энергетика	
11.7.2	Характеристики скорости сгорания	
11.8	Ti-KNO ₃ и Zr- KNO ₃ пироланты	
11.8.1	Процесс окисления	

11.8.2	Характеристики скорости горения	347
11.9	Пироланты типа металл-глицидилазидный полимер (ГАП)	347
11.9.1	Температура пламени и продукты сгорания	347
11.9.2	Процесс термического разложения	348
11.9.3	Характеристики скорости горения	349
11.10	Пироланты Ті-С	350
11.10.1	Термохимические свойства титана и углерода	350
11.10.2	Реакционная способность тефлона с пиролантами Ті-С	350
11.10.3	Характеристики скорости горения	350
11.11	Пироланты на основе NaN ₃	351
11.11.1	Термохимические свойства пиролантов на основе NaN ₃	351
11.11.2	Составы пиролантов на основе NaN ₃	352
11.11.3	Характеристики скорости горения	352
11.11.4	Анализ остатка после горения	353
11.12	Пироланты на основе ГАП и нитрата аммония	353
11.12.1	Термохимические характеристики	353
11.12.2	Характеристики скорости горения	354
11.12.3	Структура волны горения и теплопередача	354
11.13	Нитраминные пироланты	354
11.13.1	Физико-химические свойства	354
11.13.2	Структуры волн горения	355
11.14	Пироланты на основе бора и перхлората аммония	356
11.14.1	Термохимические характеристики	356
11.14.2	Характеристики скорости горения	357
11.14.3	Анализ скорости горения	359
11.14.4	Место и способ горения бора в волне горения	361
11.15	Чувствительность к трению пиролантов	362
11.15.1	Определение энергии трения	
11.15.2	Влияние органических соединений железа и бора	362
Ссылки		366
Глава 12	Эмиссия продуктов сгорания	368
12.1	Основы светового излучения (эмиссия)	368
12.1.1	Природа светового излучения	
12.1.2	Излучение черного тела	369
12.1.3	Излучение и абсорбция газами	370
12.2	Световое излучение из пламен	371
12.2.1	Излучение из газообразных пламен	371
12.2.2	Непрерывное излучение из горячих частиц	371
12.2.3	Излучатели окрашенного света	371
12.3	Эмиссия дыма.	373
12.3.1	Физический дым и химический дым	373
12.3.2	Излучатели белого дыма	374
12.3.3	Излучатели черного дыма	374
12.4	Бездымные пироланты	375

12.4.1	Пироланты на основе нитрополимеров	375
12.4.2	Пироланты на основе нитрата аммония	376
12.5	Характеристики дыма пиролантов	377
12.6	Характеристики дыма и пламени ракетных двигателей	384
12.6.1	Бездымные составы и составы с уменьшенным	
	дымообразованием	384
12.6.2	Подавление реактивной струи	387
12.6.2.1	Влияние подавления химической реакции	389
12.6.2.2	Влияние расширения сопла	392
12.7	Уменьшение количества HCl при сгорании топлив на основе	
	перхлората аммония	394
12.7.1	Основные положения уменьшения выброса HCl	394
12.7.2	Уменьшение выделения HCl за счет образования	
	хлоридов металлов	395
12.8	Уменьшение инфракрасного излучения от продуктов сгорания	398
Ссылки		399
Глава 13	Неустановившееся горение твердых топлив и	
	пиролантов	400
13.1	Переход к воспламенению	400
13.1.1	Конвективное воспламенение и воспламенение за счет	
	теплопроводности	400
13.1.2	Радиационное воспламенение	403
13.2	Воспламенение для обеспечения горения	404
13.2.1	Описание процесса воспламенения	404
13.2.2	Процесс воспламенения	406
13.3	Явления эрозионного горения	408
13.3.1	Пороговая скорость	408
13.3.2	Влияние поперечной скорости	410
13.3.3	Теплопередача через пограничный слой	411
13.3.4	Определение параметров Ленуара-Робиларда	412
13.4	Нестабильность горения	415
13.4.1	Т — нестабильность горения	415
13.4.2	L – нестабильность горения	417
13.4.3	Акустическая нестабильность горения	421
13.4.3.1	Характер колебательного горения	421
13.4.3.2	Оценка нестабильности горения	422
13.4.3.3	Модель подавления нестабильности горения	431
13.5	Горение при ускорении	432
13.5.1	Повышение скорости горения	432
13.5.2	Влияние частиц алюминия	434
13.6	Горение топлива с теплопроводящими элементами	434
13.6.1	Процесс теплопередачи	434
13.6.2	Увеличение скорости горения	436
Ссылки		440

Глава 14	Регулирование тяги ракетного двигателя	.442
14.1	Явления горения в ракетном двигателе	. 442
14.1.1	Тяга и время горения	. 442
14.1.2	Эффективность горения в ракетном двигателе	. 445
14.1.3	Критерий стабильности ракетного двигателя	. 448
14.1.4	Температурная чувствительность давления в ракетном двигателе.	. 450
14.2	Двигатель с двумя ступенями тяги	. 452
14.2.1	Принципы создания ракетного двигателя с двумя ступенями тяги	. 452
14.2.2	Двигатель с двумя ступенями тяги с одним зарядом	.453
14.2.3	Двухсоставной заряд для двигателя с двумя ступенями тяги	.455
14.2.3.1	Массовая скорость генерации и массовая скорость разгрузки	. 455
14.2.3.2	Определение параметров проектирования	.457
14.3	Модулятор (преобразователь) тяги	. 460
14.4	Эрозионное горение в ракетном двигателе	. 460
14.4.1	Давление в головной части (head-end)	. 460
14.4.2	Определение эффекта эрозионного горения	. 462
14.5	Бессопловой ракетный двигатель	. 465
14.5.1	Принципы бессоплового ракетного двигателя	. 465
14.5.2	Характеристики потока в бессопловом двигателе	. 466
14.5.2	Анализ совершенства горения	. 468
14.6	Газогибридные ракеты	. 469
14.6.1	Принципы построения газогибридной ракеты	. 469
14.6.2	Тяга и давление при горении	. 472
14.6.3	Пироланты, используемые в газогенераторах	. 472
Ссылки		. 476
Глава 15	Ракеты с прямоточным двигателем	.477
15.1	Основы прямоточных ракетных двигателей	.477
15.1.1	Твердотопливные ракеты, жидкостные ракеты и прямоточные	
	ракетные двигатели	.477
15.1.2	Структурный и операционный процесс	.478
15.2	Параметры проектирования прямоточных двигателей	.479
15.2.1	Тяга и торможение	.479
15.2.2	Определение расчетных параметров	. 481
15.2.3	Оптимальная граница режимов полета	. 482
15.2.4	Удельный импульс при полетном числе Маха	. 483
15.3	Анализ совершенства прямоточных ракет	. 484
15.3.1	Система топливного потока	. 484
15.3.1.2	Нелросселируемая система потока горючего	.485
15.3.1.2	Фиксированная система потока горючего	. 485
15.3.1.3	Система с переменным потоком горючего	. 486
15.4	Принцип действия ракеты с прямоточным двигателем с	
	переменным потоком горючего	. 486
15.4.1	Оптимизация превращения энергии	. 486
15.4.2	Скорость управления потоком горючего	. 487

	волны горения	531
Приложен	ие Е Измерения скорости горения и определение структуры	
Ссылки		. 330
D.2.3	конструкция воздухозаоорника	520
D.2.2	Система внутреннего сжатия	527
D.2.1	Система внешнего сжатия	520
D.2	Система воздухозаоорника	526
D.1.2	восстановление давления	524
D.I.I	Принципы деиствия диффузора	522
D.1	Характеристики сжатия диффузоров	. 522
Приложен	ие D Сверхзвуковой воздухозаборник	. 522
С.Ј Ссыпин	т омообидпая ударпая болна	520
C.2	Волпа расширения Ромбовилная уларная волна	520
C_{1}	паклопная ударная волна	510
C 1	ноле течения	515
приложен	ие с гаспространение ударнои волны в двухмерном	515
Притесние	C D oomporton C D oomporton C D oomporton C D oomporton C	~ - 1
B.2	Обобшенные уравнения стационарного состояния в поле течения	514
B.1.4	Уравнения сохранения химических элементов	513
B13	Уравнение сохранения энергии	512
B12	Уравнение сохранения количества движения	512
B11	Vравнение сохранения массы	512
D .1	лопе течения	512
приложен В 1	ис в пласса и теплопередача в волне горения	511
Πημπονικου	ие В Масса и теплоператана в волна горания	511
Ссылки		509
15.6.3	Эффективность горения с многоканальным воздухозаборником	506
15.6.2	Горение газогенератора с переменным потоком	501
15.6.1	Отделение для проведения испытаний на горение	500
15.6	Тесты для оценки горения прямоточных ракет	500
15.5.8	Влияние частиц металла на стабильность горения	499
15.5.7	Смесевые пироланты на основе ПХА	498
15.5.6	Пироланты на основе ГАП-бор	497
15.5.1	Частины металлов в качестве компонентов горючего	496
1554	Пироланты на основе ГАП	493
15.5.5	потоком горючего	493
15.5.2.2	Пироданты для прямоточных ракет с переменным	. т <i>) 2</i>
15.5.2.1	Скорость горения и показатель в законе скорости горения	/07
15.5.2	Характеристики скорости горения газогенерирующих пиролантов.	490
15.5.1	I реоуемые физико-химические своиства	.489
15.5	Энергетика газогенерирующих пиролантов	. 489