

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Зар Ни Аунг

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ
ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ НИТРОГРУППЫ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор,
Денисюк Анатолий Петрович

Москва - 2023

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор	11
1.1 Механизм горения баллиститных порохов (БП)	11
1.2 Влияние катализаторов на горение БП.....	15
1.3 Механизм влияния катализаторов на горение БП.....	16
1.4 Влияние катализаторов на горение нитроцеллюлозы (НЦ)	18
1.5 Горение индивидуальных взрывчатых веществ (ВВ).....	19
1.6 Влияние катализаторов на горение взрывчатых веществ (ВВ)	21
1.7 Термический распад ароматических нитросоединений	23
1.8 Механизм возникновения вспышки	24
1.9 Постановка задач работы	26
2. Методическая часть	30
2.1 Характеристика используемых веществ	30
2.2 Изготовление зарядов.....	33
2.3 Определение скорости горения образцов в ППД.....	34
2.4 Определение температурного профиля волны горения образцов.....	37
2.5 Электронно-микроскопическое исследование ЭМ	38
2.6 Определение термического разложения	42
2.7 Определение температуры вспышки и времени её задержки.....	46
3. Экспериментальная часть.....	49
3.1 Горение взрывчатых веществ без катализаторов	49
3.1.1 Ароматические нитросоединения	49
3.1.2 Нитромины и нитроэфиры	51
3.2 Влияние катализаторов на скорость горения ароматических нитросоединений	52
3.2.1 Тринитробензол (ТНБ)	52
3.2.2 Тринитротолуол (ТНТ).....	55
3.2.3 Тринитрофенол (ТНФ)	58
3.2.4 Тринитрорезорцин (ТНР).....	64

3.2.5 Динитрофенол (ДНФ).....	69
3.3 Влияние катализаторов на скорость горения нитроминов и твёрдых нитроэфиров.....	71
3.3.1 Октоген (НМХ).....	71
3.3.2 Нитрогуанидин (НГУ).....	75
3.3.3 Пентаэритриттетранитрат (ТЭН).....	76
3.3.4 Коллоксилин и пироксилин №1.....	77
3.4 Влияние катализатора на температурный профиль в волне горения образцов ТНР, ТНФ и ТНТ.....	81
3.4.1 Тринитрорезорцин (ТНР).....	81
3.4.2 Тринитрофенол (ТНФ).....	90
3.4.3 Тринитротолуол (ТНТ).....	100
3.5 Электронно-микроскопические исследования поверхности погашенных образцов и тепловой баланс образцов ТНР, ТНФ и ТНТ.....	108
3.5.1 Тринитрорезорцин (ТНР).....	108
3.5.2 Тринитрофенол (ТНФ).....	115
3.5.3 Тринитротолуол (ТНТ).....	119
3.6 Влияние катализаторов на термическую устойчивость ТНР, ТНФ и ТНТ.....	120
3.6.1 Тринитрорезорцин (ТНР).....	120
3.6.2 Тринитрофенол (ТНФ).....	125
3.6.3 Тринитротолуол (ТНТ).....	128
3.7 Использование ТНТ в топливах гражданского назначения.....	130
3.8 Обсуждение результатов.....	132
Заключение.....	146
Список литературы.....	148

Введение

Актуальность темы исследования

Широкое применение баллиститных порохов (БП) в качестве твердых ракетных топлив стало возможным за счёт введения в их состав катализаторов, которые не только увеличивают скорость их горения (U), но, главное, значительно уменьшают её зависимость от давления (p) и от начальной температуры заряда (T_0). Использование таких топлив значительно улучшило характеристики ракетных систем. Поэтому понятно почему изучению закономерностей и механизма влияния катализаторов на горение топлив посвящены многочисленные исследования, в которых предлагались различные точки зрения по механизму катализа горения, особенно по ключевому вопросу – в какой зоне горения действуют катализаторы, в результате чего изменяются скорость горения и зависимость её от давления.

В РХТУ им. Менделеева на кафедре ХТВМС установлено, что катализ горения БП происходит лишь при выполнении двух условий: первое – образование на поверхности горения развитого углеродного каркаса, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора без их агломерации; и второе – коэффициент теплопроводности этого каркаса ($\lambda_{\text{каркас}}$) должен быть значительно (в ~ 2 и более раз) выше, чем для газовой зоны ($\lambda_{\text{газ}}$) над поверхностью горения порохов без катализаторов. Только в этом случае происходит увеличение теплового потока из зоны каркаса в конденсированную фазу (к-фазу), приводящее к росту скорости горения. С увеличением давления возможности формирования каркаса уменьшаются и, соответственно, уменьшается эффективность действия катализатора, что приводит к снижению значения коэффициента „ v ” в законе скорости горения ($U = Bp^v$).

Можно полагать, что катализаторы горения БП должны аналогично влиять на горение большинства энергонасыщенных материалов (ЭМ), содержащих нитрогруппы (NO_2), несмотря на то, что по многим свойствам они значительно могут отличаться от основных компонентов БП, являющимися нитроэфирами, по скорости горения и термическому разложению. Результаты этих исследований могут показать, что катализ

горения большинства ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, происходит по механизму, как для БП, т.е. является единым. Это позволит более целенаправленно решать вопрос о регулировании скорости горения различных ЭМ.

Степень разработанности темы

Ранее в работах Глазковой А. П. было показано, что целый ряд добавок увеличивают скорость горения различных ВВ (в том числе ароматических нитросоединений и нитраминов). Механизм катализа горения экспериментально не исследовался, а лишь высказывались отдельные предположения общего характера о катализе химических реакций. При горении ВВ не изучался ключевой вопрос о роли сажи в катализе горения, а также влияние катализаторов на параметры волны горения ВВ, что не позволяло определить тепловой баланс к-фазы и ведущую зону горения катализированных ВВ. Позднее в работах ИХК и ГСО АН СССР показано, что при горении диэтанолнитраминдинитрата (ДИНА) с катализаторами при атмосферном давлении на поверхности горения формируются конденсированные образования, на которых идут экзотермические реакции, в результате чего они имеют высокую температуру (1273 – 1473 К). Скорость горения увеличивается за счёт дополнительного теплового потока от этих образований. Это важный результат, но он получен в особых условиях исследования. Скорость горения определялась на образцах, помещенных в стеклянные трубки диаметром 18 мм, на воздухе. В этом случае распространение горения ДИНЫ во многом обусловлено теплопередачей через стенки трубки, прогретые ниже поверхности горения до высокой температуры ($\geq 200^\circ\text{C}$). ДИНА не горит даже в трубках диаметром 50 мм, помещенных в воду. Поэтому такие эксперименты могут только предположительно говорить о ведущей стадии горения и механизме действия катализаторов. Тем более, что коэффициент теплопроводности образований не определялся и тепловой баланс к-фазы не рассчитывался. Таким образом, в целом, не были сформулированы условия, при которых может происходить горение различных ЭМ.

Цель и задачи работы

Целью работы явилось выяснение принципиального вопроса о применимости механизма катализа горения, предложенного для БП, к горению различных ЭМ, содержащих нитрогруппы.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

1. Исследование закономерностей влияния катализаторов горения БП в индивидуальном виде и в сочетании с сажей и углеродными нанотрубками на скорость горения различных ВВ;
2. Исследование влияния катализаторов на температурный профиль в волне горения ароматических нитросоединений для выяснения механизма катализа горения;
3. Исследование структуры и элементного состава каркаса на поверхности погашенных образцов ароматических нитросоединений;
4. Исследование влияния катализаторов на температуру вспышки, время её задержки и термическое разложение ароматических нитросоединений.

Объекты исследования

Ароматические нитросоединения: тринитробензол (ТНБ), тринитротолуол (ТНТ), тринитрофенол (ТНФ), тринитрорезорцин (ТНР)), динитрофенол (ДНФ), нитрамины: нитрогуанидин (НГУ), октоген (НМХ), и нитроэфиры: тетранитропентаэритрит (ТЭН), нитроцеллюлоза (коллоксилин и пироксилин №1), которые существенно различаются между собой по скорости и температуре горения, по температуре кипения и др. Использовали высокоэффективные катализаторы горения БП: салицилаты никеля (СН) и меди (СМ), а также фталат меди-свинца (ФМС). В качестве углеродных материалов применяли сажу (УМ-76) и углеродные нанотрубки марки Т-МД.

Методология и методы исследования

Скорость горения определяли на бронированных образцах диаметром 7,5 мм и высотой ~ 14 мм, полученные глухим прессованием при давлении 450 МПа, в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения по сигналу датчика давления. Температурный профиль в волне горения образцов определяли с

использованием вольфрам-рениевых ленточных микротермопар толщиной ~ 5 мкм. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным анализатором «INCA – energy 450». Параметры разложения ВВ определяли с использованием калориметра DSC 822e /500 фирмы «Mettler–Toledo». Температуру вспышки ВВ и время её задержки изучали в термостате с использованием таблеток диаметром 7,5 мм и высотой 0,07 мм (масса = 50 мг), которые расплавлялись в пробирке. Влияние катализаторов на химическую стойкость ВВ определяли в приборе со стеклянным манометром типа Бурдона.

Научная новизна

Впервые систематически изучено влияние высокоэффективных катализаторов БП на горение десяти индивидуальных соединений, содержащих группы $-\text{NO}_2$, существенно отличающихся по термической устойчивости, по скорости и температуре горения. Показано, что закономерности влияния катализаторов на горение этих ВВ качественно не отличаются от таковых для БП:

- катализаторы без сажи и УНТ влияют на горение только некоторых ВВ, при этом эффективность их действия невелика ($Z_2 = 1,2 - 1,4$), которая значительно (в 1,5 – 3 раза) повышается при введении сажи и, особенно, УНТ.
- для высокоэнергетических ВВ с повышенной скоростью и температурой горения влияние катализаторов, как и для БП, проявляется только при введении их совместно с сажей и, особенно, с УНТ. В этом случае эффективность действия комбинированного катализатора определяется их соотношением: зависимость Z (% углеродных материалов) проходит через максимум, как и для БП.
- как и для БП, значение Z в интервале давления 2 – 18 МПа уменьшается, в результате чего значение „ v ” снижается в 1,5 – 4 раза. В области более низкого давления (меньше

Примечание: Эффективность действия катализатора оценивали величиной $Z_p = U_{\text{кат}}/U_0$, где p – давление, при котором рассчитано значение Z , $U_{\text{кат}}$ и U_0 – скорость горения образца с катализатором и без него, соответственно).

$P \leq 2$ МПа) для некоторых ВВ значение Z может увеличиваться с ростом давления, т.е. зависимость $Z(p)$ проходит через максимум, поэтому в этой области величина „ v ” значительно выше, чем для образцов без катализаторов.

Впервые показано, что влияние катализаторов на параметры волны горения ТНТ, ТНФ и ТНР такое же, как для БП: катализатор повышает градиент температуры и скорость тепловыделения в зоне каркаса, но только это не может увеличить теплоподвод из зоны каркаса ($q_\lambda = (\lambda/\rho U) \cdot dT/dx$) в к-фазу, так как скорость горения увеличивается в большей степени, чем dT/dx .

Впервые показано что, как и для БП, на поверхности погашенных образцов ТНФ и ТНР имеется сажистый каркас, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора, в результате чего его коэффициент теплопроводности в $\sim 2,4$ раза для ТНФ и в ~ 7 раз для ТНР выше, чем зоны над поверхностью горения образцов без катализаторов.

Впервые показано, что для исследованных образцов при относительно небольшом количестве катализаторов (до 4%), также как и для БП, нет взаимосвязи между их влиянием на скорость горения и на термическое разложение. Это подтверждает, что катализ при их горении происходит на каркасе, а не в к-фазе.

На примере ТНР показано, что на способность к горению ЭМ оказывает значительное влияние не только диаметр заряда, но и величина воспламенительного импульса.

Теоретическая и практическая значимость работы

На основании результатов данной работы и ранее полученных данных для БП различного состава можно полагать, что катализ горения для всех ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, будет протекать по единому механизму: на поверхности горения должен образоваться сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, повышающих скорость тепловыделения, и теплопроводность каркаса. В результате этого происходит повышение скорости горения. Возможность образования каркаса и,

следовательно, эффективность влияния катализаторов зависят от температуры, скорости горения ЭМ и от давления, при котором происходит горение.

Предложенный механизм катализа горения позволяет более целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления и начальной температуры заряда. Например, в данной работе показана реальная возможность разработки безнитроглицериновых топлив, содержащих ~ 30% ТНТ, (в том числе партий ВВ, предназначенных для утилизации) для газогенераторов и ракетных систем, предназначенных для хозяйственных целей. Эти составы имеют низкую зависимость скорости горения от давления ($v = 0,36 - 0,33$) и низкую себестоимость. Заряды из этих топлив можно получить с использованием вальцевания и проходного прессования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты по влиянию катализаторов горения БП в индивидуальном виде и в сочетании с сажей и углеродными нанотрубками на скорость горения различных ВВ.
2. Роль углеродных материалов на катализ горения различных ВВ.
3. Результаты по влиянию катализатора на параметры волны горения ароматических нитросоединений.
4. Установление взаимосвязи между влиянием катализаторов на горение и термическое разложение.

Достоверность результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследования, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Личный вклад автора

Участие автора состоит в постановке цели и задач работы, в поиске данных и их анализе для литературного обзора диссертации. Автором проведена основная часть экспериментальных исследований и тщательная и всесторонняя их обработка, - анализ и обобщение полученных результатов, и подготовка их к публикациям.

Апробация работы: Полученные результаты исследований докладывались и обсуждались на международных конференциях и конгрессах: «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2018, 2019, 2021, 2022, РХТУ им. Менделеева, Москва, Россия), Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ-РАН (Москва, 2020 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» памяти академика РАН В.В. Калашникова» (Самара, 2020 г.), IV Международная научно-практическая конференция ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ (Тамбов, 2021 г.), V- Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (Москва, 2022 г.), «II-Всероссийский конкурс студентов, аспирантов и молодых ученых на тему: «Высокоэнергетические материалы: новые подходы к созданию и применению» (Москва, 2022 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 статьи в международном журнале из списка Web of Science, 3 статьи в журнале из списка ВАК, и 8 статей и тезисов докладов в сборниках, представленных на российских и международных конференциях и конгрессах.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 155 страницах, содержит 92 рисунка и 72 таблицы. Список литературы включает 82 источника.

Автор выражает благодарность и признательность профессору Денисюку А.П. за руководство научной работой. Автор также благодарит преподавателей, сотрудников кафедры ХТВМС и ХТОСА РХТУ им. Менделеева, которые оказали большую помощь при проведении исследований.

1. Литературный обзор

1.1 Механизм горения баллиститных порохов (БП)

Горение порохов – это сложный самораспространяющийся физико-химический процесс, в результате которого твердое вещество превращается в газообразные продукты с высокой температурой (от 1400...1800 К для низкотемпературных составов, до 3200...4200 К для высокоэнергетических порохов). Отличительной особенностью горения порохов является то, что оно происходит без участия окислителя из внешней среды. Горение распространяется за счет передачи выделяемого в зоне химических реакций тепла прилегающему слою исходного пороха. Скорость горения пороха зависит от его состава, от давления, при котором оно происходит, и от начальной температуры заряда.

При горении баллиститных порохов (БП) химические реакции протекают в широком интервале температуры в нескольких пространственных зонах, отличающихся состоянием и протяженностью [1-4]. Этими зонами являются: прогретый слой, реакционный слой к-фазы, смешанная пародымогазовая зона и зона газовых реакций. Последние две зоны при небольшом давлении разделяются областью несветящихся газов, называемой темной зоной.

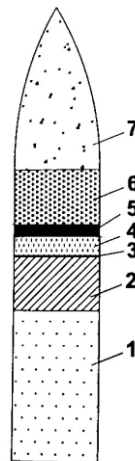


Рисунок 1.1 – Зоны при горении БП:

1 – порох; **2** – прогретый слой к-фазы; **3** – реакционный слой к-фазы, **4** – смешанная пародымогазовая зона (первичное пламя); **5** – темная зона; **6** – вторичное пламя; **7** – продукты горения.

Прогретый слой – это область к-фазы, в которой не происходят химические реакции, и распределение температуры в волне горения описывается уравнением Михельсона. Начиная с некоторой температуры, в конденсированной фазе происходит частичное термическое разложение основных компонентов пороха и реакции между промежуточными продуктами с выделением тепла и газов. Температура начала разложения зависит от состава пороха и условий, при которых осуществляется горение. Данный участок к-фазы называется реакционным слоем. В этом слое происходит превращение пороха в жидковязкую вспененную массу, постепенно превращающуюся в аэрозольную смесь. Протяженность реакционного слоя составляет около 0,1 – 0,15 величины прогретого слоя, а время протекания реакций составляет примерно 10^{-3} – 10^{-4} с в области умеренно-повышенных давлений (до 20 – 30 МПа). Под действием газообразных продуктов происходит диспергирование реакционного слоя с образованием зоны, в которой содержатся частицы исходного пороха, твёрдые и жидкие продукты, и пары пластификаторов. Эта зона называется пародымогазовой.

Прогретый слой имеет важное значение для стационарной скорости горения. По сравнению с газовой фазой он обладает большей инерционностью и может не успевать перестраиваться с изменением условий горения. В работе [5] показано, что при горении пороха процесс диспергирования имеет большое значение, т.к. внесет существенный вклад в формировании уровня скорости горения.

В пародымогазовой зоне происходит взаимодействие NO_2 с промежуточными продуктами с образованием NO , CO , H_2O , H_2 и углерода, что обуславливает яркое свечение. В связи с этим смешанную зону также называют первичным пламенем. Протяженность пародымогазовой зоны зависит от давления, при котором происходит горение, и состава пороха. Например, при горениях пороха Н и НБ она составляет от десятых до сотых долей миллиметра [3,4]. В этой зоне выделяется около 40 – 50% тепла от общей калорийности состава.

По мере удаления от поверхности горения интенсивность химических процессов уменьшается, т.к. образовавшийся оксид азота (II) (NO) обладает меньшей реакционной

способностью, чем NO_2 . Поэтому при пониженном давлении рост температуры замедляется и на температурной кривой появляется участок „плато”. После процесса газификации твердых частиц свечение исчезает, т.к. свечение газов происходит при температуре свыше 1800 К. В результате этого между первичным пламенем и высокотемпературным вторичным пламенем имеется несветящаяся газовая зона, называемая темная. Её ширина зависит от скорости горения пороха и давления, с увеличением которого она уменьшается.

В области пониженных давлений (до $\sim 4 - 5$ МПа) процесс горения заканчивается первичным пламенем, в котором находятся как конечные (CO_2 , H_2O , N_2), так и промежуточные (CO , H_2 и др.) продукты горения. С ростом давления скорость взаимодействия газообразных продуктов, находящихся в темной зоне, возрастает, поэтому и появляется зона вторичного пламени [6]. В этой зоне, в основном, происходит догорание CO и H_2 за счет раскисления NO с выделением большого количества тепла, составляющее около 40 – 50% от общей энергии, заключенной в составе. Реакции в пламени протекают в режиме самовоспламенения, при этом достигается температура, близкая к максимальной температуре горения. Расстояние от поверхности горения, на котором она достигается, сильно зависит от давления, уменьшаясь с 4 – 6 мм при давлении 2 МПа до десятых долей миллиметра при давлении 10 МПа. При большем давлении (≥ 15 МПа) первичное и вторичное пламя почти не делимы.

В [1-7] установлено, что при горении БП в области умеренно-повышенного давления определяющими являются процессы в конденсированной фазе (к-фазе). В ней выделяется примерно 80 - 90% от общего количества тепла, необходимого для распространения горения. Это количество тепла складывается из тепла, выделяемого реакциями, протекающими в к-фазе ($Q_{\text{хим}}$), тепла, поступающего в к-фазе путём теплопроводности из дымогазовой зоны (Q_{λ}), и тепла, поступающего из зоны пламени излучения ($Q_{\text{изл}}$).

$$c_p (T_{\text{п}} - T_0) + (1 - \eta) \Delta H_{\text{исп}} = Q_{\text{к}} + (\lambda / \rho \cdot U) dT/dx \quad (1)$$

где; $C_p = 1,47$ Дж / г. К – теплоемкость к-фазы пороха; $T_{\text{п}}$ – температура поверхности горения, К; T_0 – начальная температура пороха, К; $Q_{\Sigma} = C_p (T_{\text{п}} - T_0)$ – необходимое количество тепла для распространения горения; η – степень разложения; $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, Дж/г; Q_k – количество тепла, выделяющегося в к-фазе пороха, Дж/г; $q_{\lambda} = (\lambda / \rho \cdot U) dT/dx$ – количество тепла, поступающего в к-фазу теплопроводностью из зоны над поверхностью горения, Дж/г; λ – коэффициент теплопроводности газа над поверхностью горения, $\lambda \sim 1,7 \cdot 10^{-4}$ кал/см·с·К; $\rho = 1,6$ г/см³ – плотность пороха; U – скорость горения, см/с; dT/dx – градиент температуры над поверхностью горения, К/см.

Отношение величин q_{λ} / Q характеризует долю тепла ϵ , поступающего в к-фазу из зоны, над поверхностью.

В случае порохов, не содержащих металлы, $Q_{\text{изл}}$ составляет не более 1 – 3% и им можно пренебречь. При умеренно-повышенных давлениях тепло, необходимое для осуществления горения, в основном, выделяется в реакционном слое к-фазы и его доля увеличивается с ростом давления (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Тепловой баланс при горении пороха Н

р, МПа	Q_k , кДж/кг	Q_{λ} , кДж/кг	Q_k / Q_{Σ} , %
0,5	390	84	82
3	520	50	91
5	545	42	93

Хорошим подтверждением ведущей роли процессов в к-фазе служат следующие данные. При горении пороха Н оксид железа увеличивает скорость тепловыделения в зоне вторичного пламени, однако это не приводит к увеличению скорости горения [5].

Таким образом, горение БП в области умеренно-повышенного давления распространяется за счет тепловыделения в к-фазе (основная доля тепла) и потока тепла из дымогазовой зоны. Это соответствует модели горения с ведущей реакцией в к-фазе и небольшим теплоподводом из газовой зоны.

1.2 Влияние катализаторов на горение БП

По влиянию катализаторов на горение порохов проведено множество различных работ как в России, так и за границей. Первые результаты были получены К.К. Андреевым и М.М. Пуркалном в работе [8]. Наиболее сильно скорость горения пороха увеличивали следующие добавки: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – в 2,2 раза; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – в 2 раза, KMnO_4 – в 2 раза.

В 1947-48 гг. К.К. Андреевым, Б.П. Жуковым в работе [7,8] было показано, что наиболее эффективными катализаторами горения для пороха Н является свинец в чистом виде и в составе различных соединений. Соединения свинца в области умеренно-повышенного давления (до ~ 10 МПа) снижают значение величины v в законе скорости горения ($U = Vr^v$), уменьшают температурный коэффициент (β) и давление, при котором достигается полнота горения.

Однако выяснилось, что эти катализаторы малоэффективны для высокоэнергетических составов. Таким образом, вопрос катализа горения порохов появился вновь. В 1961 г. был предложен комбинированный свинцово-медный катализатор, который позволил расширить возможности регулирования скорости горения, в частности, удалось получить даже отрицательное значение v . Результаты этих работ были опубликованы лишь в 1971 г [9]. Однако этот катализатор не влиял на скорость горения высококалорийных составов.

В работах [10,11] было показано, что катализ горения происходит только при образовании на поверхности горения пороха углеродистого каркаса. В связи с этим было предложено вводить катализаторы в сочетании с сажей, формирующей на поверхности горения каркас. Это позволило регулировать скорость горения в широком диапазоне давления путем изменения содержания катализатора и его соотношения с сажей [11]. В работе [12] было установлено, что такие компоненты, как динитротолуол (ДНТ), дибутилфталат (ДБФ), дифениламин (ДФА), а также некоторые ВВ (гексоген и октоген) способствуют образованию сажистого каркаса, снижающие скорость горения.

В работе [13] было установлено, что свинцово-медные и тройные катализаторы оказались малоэффективными при горении низкокалорийных составов. На замену им были предложены оксиды и соли железа и никеля.

1.3 Механизм влияния катализаторов на горение БП

В работах [14-19] авторы полагают, что увеличение скорости горения происходит вследствие ускорения катализаторами экзотермических реакций в зоне, примыкающей к поверхности горения.

Напротив, в работах [4,9,20-23] основной вывод заключался в том, что увеличение скорости горения пороха с катализаторами обусловлено их влиянием в реакционном слое к-фазы, хотя их действие проявляется и в зоне над поверхностью горения. В [24] отмечается, что катализаторы влияют во всех зонах горения, но ведущая зона не выделяется. В [10,11,16,20,21] отмечается, что значительную роль в катализе горения топлив играет сажа, в присутствии которой катализаторы влияют на горение высокоэнергетических топлив. В [11] подчеркивается, что высокоэффективное действие катализатора возможно только в присутствии сажи, образующейся при горении из компонентов пороха или введенной в состав. Таким образом, имелись различные мнения относительно ведущей зоны горения топлив с катализаторами.

В [25] указаны причины противоречий между выводами, сделанными в указанных работах [9,22,23] в вопросе о зоне влияния катализаторов. Они заключаются в том, что при расчете теплового баланса к-фазы при горении образцов с катализаторами теплоприход из газа ($q_{\lambda} = (\lambda / \rho \cdot U) dT/dx$) вычислялся с использованием коэффициента теплопроводности газа ($\lambda_{г}$), как и в случае порохов без добавок. В этом случае теплоприход из газовой зоны не может увеличиться, так как скорость горения повышается в большей степени, чем dT/dx .

В [25] высказано предположение, что значение коэффициента теплопроводности каркаса ($\lambda_{каркас}$) должен быть существенно выше, чем газовой зоны ($\lambda_{газ}$), поэтому теплоприход из зоны каркаса в к-фазу должен значительно увеличиться и ведущей зоной будет каркас, а не к-фаза.

Экспериментально это было показано в [26] при изучении с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского электронно-зондового микроанализа поверхности погашенных образцов топлива Н с PbO_2 и CuO . Было установлено, что на поверхности этих образцов имеется сажистый каркас, на котором происходило существенное накопление частиц Pb и Cu . Рассчитанный по этим данным по методике [27] коэффициент теплопроводности каркаса ($\lambda_{\text{каркас}}$) существенно (до 15 раз) превосходит коэффициент теплопроводности газа (λ_r). Расчёт теплового баланса к-фазы с использованием значения $\lambda_{\text{каркас}}$ показал, что при увеличении катализаторами скорости горения в 2 – 3 раза основное (70 – 90%) количество тепла поступает в к-фазу из зоны каркаса. Экзотермические реакции, протекающие в этой зоне, играют ведущую роль в формировании скорости горения. При увеличении давления формирование каркаса затрудняется, значение λ^* и, соответственно, величина Z уменьшаются, что приводит к снижению зависимости $U(p)$.

Таким образом, в [26] было установлено фундаментальное явление: катализ происходит лишь в том случае, если на поверхности горения топлив формируется сажистый каркас, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора без их агломерации, и который имеет значительно больший коэффициент теплопроводности, чем газовая зона над поверхностью горения топлива без катализаторов. На каркасе происходит интенсивное тепловыделение и значительно увеличивается количества тепла, поступающего теплопроводностью из зоны каркаса в к-фазу. Зона каркаса становится ведущей в отличие от топлив без добавок, при горении которых ведущие реакции протекают в к-фазе. Возможности образования каркаса, его структура и состав зависят от состава пороха и давления, при котором происходит горение. Эффективность катализаторов падает с ростом давления, поскольку уменьшается возможность образования каркаса. На скорость горения образцов на основе нитроглицерина (НГЦ) без дополнительных (охлаждающих) пластификаторов, в том числе содержащих гексоген и октоген, свинецсодержащие катализаторы, а также в сочетании с медьсодержащими добавками в количестве 1 – 3%, не влияют

[10,11,20,21,28], так как сажистый каркас не формируется, поэтому катализ происходит лишь при введении катализаторов совместно с сажой.

Аналогичные результаты получены при горении других многочисленных топлив. На основании изложенного можно полагать, что катализ горения многих других энергетических материалов будет происходить по такому же механизму, как и для баллистических топлив. Действительно, эффективный катализ экзотермических реакций в κ -фазе вряд ли возможен при небольшой (3 – 4%) массовой доле катализатора. Его объёмная доля будет ещё ниже (в 2 – 5 раз), а накопление частиц катализатора в реакционном слое κ -фазы почти невозможно. Кроме того, коэффициент диффузии реагентов к частицам катализатора в κ -фазе будет меньше, чем в зоне каркаса.

1.4 Влияние катализаторов на горение нитроцеллюлозы (НЦ)

Механизм горения нитроцеллюлозы не отличается от механизма горения порохов. Исследование о влиянии катализатора на скорость горения нитроцеллюлозы проводилось в основном для выяснения механизма действия катализаторов на горение порохов.

В результате работы [29] было установлено, что влияние PbO , PbO_2 , CuO и их смеси на скорость горения НЦ и порохов имеют существенные количественные и качественные различия. PbO_2 в малых количествах (1 – 4%) оказывает меньшее влияние на скорость горения для нитроцеллюлозы, чем для порохов; так при одном и том же давлении 2% добавка для пороха Н увеличивает скорость горения в 2,2 раза, а для НЦ лишь в 1,2 – 1,4. Окись меди (1 – 4%) для НЦ в области умеренно повышенных давлений (5 – 100 ат) действует также, как и PbO_2 . Так же было указано, что для нитроцеллюлозы не происходит увеличение влияния свинецсодержащих катализаторов при введении CuO .

В [30] было выяснено то, как влияют оксиды свинца IV и II на скорость горения и разложения НЦ. При термическом распаде на поверхности окислов происходит более глубокое превращение нитроэфиров с выделением повышенного количества CO_2 , обладающего наибольшей теплотой образования среди продуктов горения, и N_2O ,

реакционная способность которой при горении превосходит NO и NO₂. При горении окислы свинца приводят к увеличению скорости тепловыделения горения. При горении порохов соединения свинца способствуют образованию углеродистого каркаса. Механизм действия CuO был исследован в [31]. При термическом разложении и горении окись меди катализирует окисление CO до CO₂ с оксидами азота.

В [31-33] исследовано влияние различных катализаторов на скорость горения коллоксилина, пироксилина №1 и пироксилина №2: Фталат меди свинца, салицилаты меди и никеля в сочетании с углеродных материалов, а также свинцовая, медная и никелевая соль ферроцендикарбоновой кислоты (МФДК, СФДК, НФДК) в индивидуальном виде и совместно с углеродных материалов. Все эти катализаторы в количестве 3 – 4 % на горение НЦ оказывают существенно меньшее влияние, чем на горение порохов. Например, даже 17% МФДК повышают скорость горения коллоксилина в ~ 2,4 раза при давлении 2 МПа, и также, как и для порохов, значение v снижает с 0,68 до 0,48. Для остальных добавок в количестве 3 -5 % значение Z_2 равно 1,2 – 1,7. Для порохов 3% катализатора повышают скорость горения в 3 – 4 раза.

Одной из причин такого различия может быть то, что при изготовлении порохов при вальцевании и проходном прессовании происходит существенно лучшее равномерное распределение частиц катализатора без их агломерации.

1.5 Горение индивидуальных взрывчатых веществ (ВВ)

Детальное изучение горения ВВ проведены К. К. Андреевым [34] и А. П. Глазковой [35,36] в широком интервале давлении (до 100 МПа). Исследовались ВВ различного химического строения: нитросоединения (тринитробензол, тротил, пикриновая кислота и др.), нитромины (тетрил, гексоген, дина, нитрогуанидин), и нитроэфиры (ТЭН, НЦ). Во всем изученном интервале давлении горение происходило без ускорения по одному и тому же закону ($U = A + Bp^y$).

Отметим, что для ароматических нитросоединении скорость горения увеличивается в ряду ТНТ <ТНБ <ТНФ, при этом только горение тринитрофенола не сопровождается обильным выделением сажи.

Горение моно-, ди-, три- и гексанитросоединений в интервале давлений до 40 МПа было изучено в [37]. Показано, что увеличение числа нитрогрупп приводит к росту скорости горения.

Неожиданный результат был получен в [37] по горению тринитрорезорцина (ТНР). Было установлено, что при давлениях ниже 15 – 17 МПа данное вещество не способно к устойчивому горению. Горение возникало, но при удалении накаливаемой проволоки от поверхности горения затухало. В интервале высоких давлений тринитрорезорцин горит со значительной скоростью и высокой зависимостью от давления: при давлении 20 – 40 МПа значение величины $v = 1,6$. Данный эффект объясняется тем, что стифниновая кислота обладает очень большим температурным коэффициентом скорости горения, а это означает [38], что устойчивость горения данного ВВ мала.

Отметим, что ароматические нитросоединения горят с меньшей скоростью, чем гексогена и ТЭН. Это также показано в [35,36]. Отметим также необычную зависимость скорости горения от давления для нитрогуанидина: скорость его горения повышается с увеличением давления выше 60 МПа, при этом значение v снизилось до 0,15. Это снижение значения v может быть связано с переходом ведущей стадии горения в конденсированную фазу [35,36].

Горение диэтанолнитраминдинитрата (ДИНА) изучалось в стеклянных трубках [35,36], поскольку существует опасность ее прессования. Вещество в трубки заливалось порционно. При давлениях выше 10 МПа скорость горения ДИНА начинает возрастать с ростом давления быстрее, чем линейно. Это может быть связано с тем, что горение начало проникать в поры, поскольку плотность заливки вещества была невелика. Однако это могла произойти в результате смены ведущей стадии в механизме горения, и также за счёт низкой температуры плавления.

В работе [39] исследовано горение жидких нитроэфиров. Показано, что горение нитрогликоля (НГЛ) в поликарбонатных трубках ($d \sim 7$ мм) при давлении $\sim 0,4$ МПа происходит на пульсирующем режиме, а при давлении 0,69 МПа начинается устойчивое

горение. В других работах [40,41] горение НГЛ в стеклянных трубках с диаметром (3 – 4 мм) начинается при атмосферном давлении. Автор работы [39] объяснили это тем, что возникновение первичного пламени происходит при поджигании НГЛ накаленной проволокой, а затем образуется дополнительное пламя за счет окисления кислородом воздуха продуктов первичного пламени. Первичное пламя с низкой скоростью горения ($\sim 0,3$ мм/с) нагревает стенки трубки значительно ниже фронта горения до высокой температуры и за счёт этого, происходит подогрев слоя НГЛ. Скорости горения жидких нитроэфиров (нитроглицерин(НГЦ), динитродиэтиленгликоль (ДНДЭГ) и НГЛ), которые определили в работе [39] совпадают с данными [34], и для каждого вещества наблюдается переход на турбулентный режим при определенном давлении, при этом значения “ ν ” в законе скорости горения ($U = Br^\nu$) в нормальном режиме горения для НГЦ, ДНДЭГ и НГЛ составляет 0,8, 1,02 и 1,05, соответственно.

1.6 Влияние катализаторов на горение взрывчатых веществ (ВВ)

Возможность катализа горения различных ВВ, в том числе ароматических нитросоединений и нитроминов, была показана в [35,36]. Установлено, что наибольший каталитический эффект достигается при добавлении к тротилу и пикриновой кислоте 5% бихромата калия (БХК), например, Z при 5 МПа равно 1,4 и 2,4, соответственно. Однако, эта добавка не влияла на скорость горения тринитробензола. Это явление связывалось с тем, что пикриновая кислота содержит активную группировку -ОН, и возможно образует быстро горящий пикрат калия. Данные утверждения были проверены в работах [42,43].

БХК также катализирует горение к диэтанолнитраминдинитрата (дина) – $Z = 2$ при давлении 5 МПа [35,36]. Позднее в работе [44] показано, что при горении дины с катализаторами ($PbO + Cu(CH_3COO)_2 +$ сажа) при атмосферном давлении на поверхности горения формируются конденсированные образования, на которых идут экзотермические реакции, в результате чего они имеют высокую температуру (1273 – 1473 К). Скорость горения увеличивается за счёт дополнительного теплового потока от этих образований. Это важный результат, но он получен в особых условиях

исследования. Скорость горения определялась на образцах, помещенных в стеклянные трубки диаметром 18 мм, на воздухе. В этом случае распространение горения дини во многом обусловлено теплопередачей через стенки трубки, прогретые ниже поверхности горения до высокой температуры ($\geq 200^\circ\text{C}$). Дина не горит даже в трубках диаметром 50 мм, помещенных в воду. Поэтому такие эксперименты могут только предположительно говорить о ведущей стадии горения и механизме действия катализаторов. Тем более, что коэффициент теплопроводности образований не определялся и тепловой баланс к-фазы не рассчитывался.

В работе [35,36] также показано, что различные добавки (хлорид меди, фторид натрия, нитрат калия, перхлорат калия, аммоний фосфорномолибденовокислый и оксинат кобальта) не влияют на скорость горения гексогена в области давлений 0,1 – 30 МПа, салицилат натрия и оксинат меди снижают скорость его горения в интервале давлений 5 – 10 МПа. 3% бихромата аммония и БХК при атмосферном давлении увеличивают скорость горения гексогена очень слабо (в 1,17 и 1,21 раза, соответственно). Отсутствие каталитического эффекта при давлениях выше атмосферного можно объяснить тем, что гексоген имеет высокую температуру горения, что затрудняет образование каркаса.

В [25] изучено влияние катализаторов на скорость горения нитроминов (этилендинитрамин (ЭДНА), гексоген и октоген). В качестве катализатора использовалась комбинированная добавка (1,5% РbО + 3% ацетата меди + 0,8% сажи). Показано, что этот катализатор существенно повышает скорость горения этих ВВ, особенно, ЭДНА при низких давлениях до $\sim 0,5 - 1$ МПа; например, при давлении 0,5 МПа для ЭДНА $Z \sim 4$, для гексогена $Z \sim 2,5$ и для октогена $Z \sim 1,5$.

Для катализа горения нитрогуанидина в [35,36] были сделаны следующие выводы: при низких давлениях, когда ведущая стадия горения протекает в к-фазе, медь и хромат свинца увеличивают скорость его горения. При более высоких давлениях, когда ведущей стадией является газовая, наиболее эффективными катализаторами оказались хлорид меди и свинца.

Таким образом, поскольку исследованные катализаторы могли оказаться малоэффективными, было принято решение провести изучение влияния эффективных катализаторов горения порохов на скорость горения тринитробензола и его производных, а также исследовать влияние углеродных материалов на катализ данных соединений.

1.7 Термический распад ароматических нитросоединений

Термический распад ароматических нитросоединений изучен во многих работах. Отметим, в основном, эти результаты, которые необходимы для обсуждения данных по влиянию катализаторов на горение указанных веществ, представленных в диссертации.

1) Однозначно показано, что использованные ароматические нитросоединения (ТНБ, ТНТ, ТНФ и ТНР) несравненно более устойчивы, чем нитроэфир.

2) Разложение этих веществ носит сложный характер [34]. Например, для ТНФ на кривых газовыделениях имеется 5 этапов с различной скоростью, что затрудняет использовать эти данные применительно к горению. Автокатализ при распаде ТНФ практически не наблюдается в отличие от распада ТНТ.

Основные этапы:

- 1) Индукционный период, проявляется в области низких температур и требует для отчётливости большие m/v ;
- 2) Ускорение газовыделения;
- 3) Быстрая реакция с уменьшающейся во времени скоростью. К концу этого этапа в области температур 453 – 543 К газообразных продуктов выделяется 5-20% от максимального количества;
- 4) Этап с малой (меньшей в 3 – 9 раз по сравнению с третьим этапом), но слабо растущей скоростью газовыделения, скорость роста тем больше, чем больше m/v и меньше температура опыта;
- 5) Этап падения скорости в результате израсходования исходного вещества.

Исходя из значений средней интенсивности газовыделения на четвёртом этапе в различных температурных условиях и принимая закон реакции первого порядка, по

аппроксимированной прямой зависимости логарифма интенсивности газовыделения от обратной температуры была рассчитана энергия активации распада $E = 161$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $\lg(K_0) = 11,7$.

В [45] уточнено, что разложение ТНФ в расплаве описывается системой из двух параллельных реакций моно- и бимолекулярной, суммарная константа скорости процесса ($K_{эфф}$) равна $K_{эфф} = K_1 + K_2 [c]$, где $K_{эфф}$ – эффективная константа скорости, равная отношению начальной скорости к общему количеству газов, выделяющихся при распаде 1 г вещества; k_1 и k_2 – константы скорости моно- и бимолекулярной реакций; c – концентрация вещества в растворе в моль/л. Значения энергии активации E для мономолекулярной реакции ($132,8 \pm 1,3$ кДж/моль) оказалось меньше, чем для бимолекулярной реакции ($163,8 \pm 1,7$ кДж/моль), что отличает ТНФ от большинства ароматических нитросоединений, у которых $E_1 > E_2$. Предэкспоненциальные множители $K_{0(1)}$ и $K_{0(2)}$ получились равными $10^{8,2} \text{ с}^{-1}$ и $10^{11,2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, соответственно.

При распаде ТНР наблюдается 4 этапа. В среднем интенсивность распада ТНР в ~ 10 раз выше, чем ТНФ и, соответственно, в ~ 100 раз выше, чем ТНБ.

Термический распад тротила в интервале значений температуры 493 – 543 К сопровождается самоускорением, вероятно, за счёт образования и накопления промежуточных конденсированных автокатализирующих продуктов [46]. В [47] установлено, что константа ускорения $K = 10^{14} \cdot e^{(-34400/RT)}$. В зоне уменьшения интенсивности газовыделения энергия активации $E = 143$ кДж/моль и логарифм предэкспоненциального множителя $\lg K_0 = 11$.

3) В отличие от большинства ВВ скорость распада указанных ВВ в газообразном состоянии меньше, чем в жидком; например, для ТНФ – в ~ 10 раз.

1.8 Механизм возникновения вспышки

Согласно классическим представлениям [48] температура вспышки взрывчатых веществ рассматривается как та минимальная температура, при которой скорость термического распада становится столь большой, что теплоприход за счёт идущей реакции разложения превышает теплоотдачу. Это ведёт к быстрому саморазогреву

взрывчатого вещества, а, следовательно, и к самоускорению реакции до возможного для данного вещества и условий опыта максимума, что и приводит к вспышке.

При этом известно, что масса взрывчатого вещества во многом определяет температуру вспышки. Так как тепловыделение за счёт внутренних экзотермических реакций пропорционально объёму навески, а теплоотдача в воздух (конвективная) или в стенки пробирки пропорциональна площади поверхности навески, то при увеличении массы навески объём растёт в кубической прогрессии, а поверхность в квадратичной, происходит рост отношения объёма к площади поверхности. Это обстоятельство, а именно непостоянность результатов опытов в зависимости от массы навески, вынуждает проводить опыты по определению температуры и времени задержки вспышки в строго определённых условиях и с точно отмеренными массами вещества, для обеспечения воспроизводимости и сходимости, и чтобы была возможность сравнивать наши результаты с другими, также стандартизованными [34].

Температура вспышки зависит не только от размеров и массы заряда, но и от скорости нагрева. При уменьшении скорости нагрева вещество большее время остаётся при каждой температуре и дольше нагревается до заданной температуры, следовательно, степень разложения вещества будет выше, концентрация промежуточных, в т.ч. автокаталитических, продуктов распада будет больше, ускорение распада будет всё сильнее, а исходного вещества будет оставаться всё меньше, из-за чего, в итоге вспышки может и не быть, так как большая часть исходного вещества успеет израсходоваться на разложении при низких температурах, а концентрация ВВ будет недостаточна для взрыва [49].

Для обеспечения правильности и точности опыта необходимо, чтобы факторы, влияющие на температуру вспышки, в каждом опыте были насколько это возможно одинаковы и, желательно, стандартизованы. К ним относятся: факторы теплоприхода и теплоотвода (теплопроводность, толщина оболочки, форма пробирки, форма заряда и его масса, температуры плавления и кипения, давление насыщенных паров); факторы реакции распада (условия развития автокаталитической реакции, присутствие

окислителя и каталитических добавок, возможность образования и концентрация горючих паров). Причём К. К. Андреев в работе [50] отмечал также, что возможно испарение части ВВ до достижения температуры самовоспламенения, что также может вносить некоторую неопределённость при определении параметров вспышки.

Если поместить навеску или заряд ВВ в некую нагретую до постоянной и достаточно высокой температуры область, то вспышка произойдёт лишь через некоторый промежуток времени, называемый индукционный период вспышки или время задержки вспышки. Механизм задержки вспышки достаточно сложен, и его нельзя объяснить с помощью только теории теплового самоускорения, так как, обычно, длительность индукционного периода больше прогнозируемой по теории. Как правило, время задержки определяется развитием и ускорением системы реакций распада вещества с параллельным накоплением для некоторых ВВ промежуточных продуктов, в т.ч. каталитических [51].

1.9 Постановка задач работы

Как следует из литературного обзора, катализ горения баллистических порохов происходит лишь при выполнении двух условий: первое – образование на поверхности горения развитого углеродного каркаса, на котором происходит интенсивное накопление частиц катализатора без их агломерации; и второе - коэффициент теплопроводности этого каркаса ($\lambda_{\text{каркас}}$) должен быть значительно (в 3 или более раз) выше, чем коэффициент газовой зоны ($\lambda_{\text{газ}}$) над поверхностью горения пороха без катализаторов. В этом случае происходит увеличение теплового потока из зоны каркаса в конденсированную фазу (к-фазу), приводящее к росту скорости горения. Таким образом, ведущей стадией процесса горения является зона каркаса, из которой в к-фазу поступает основное ($\geq 70\%$) количество тепла, необходимое для распространения горения. Образование каркаса, его структура зависят от состава пороха и давления, при котором происходит горение. Сажистый каркас образуется из нитроцеллюлозы при наличии в составе пороха большого ($> 5-10\%$) количества динитротолуола, дибутилфталата, их смесей и других подобных добавок.

При горении высококалорийных порохов, не содержащих указанные компоненты, каркас не образуется и катализ не происходит. Для таких составов катализаторы оказывают влияние лишь в сочетании с сажей, которая формирует каркас. В [28, 52-55] показано, что такую же роль выполняют углеродные нанотрубки (УНТ), при этом более эффективно.

Указанный подход к катализу горения (есть каркас – есть катализ) позволил объяснить причины снижения зависимости скорости горения от давления, в том числе получать эффекты «плато» ($v = 0$) и «мезо» ($v < 0$): с ростом давления возможность образования каркаса уменьшается в результате чего эффективность действия катализаторов падает и происходит снижение значения „ v ”.

На основании изложенного можно полагать, что катализ горения многих других энергетических материалов будет происходить по такому же механизму, как для баллиститных порохов. Действительно, эффективный катализ экзотермических реакций в к-фазе вряд ли возможен при небольшой (3 – 4%) массовой доле катализатора. Его объёмная доля будет ещё ниже (в 2 – 5 раз), а накопление частиц катализатора в реакционном слое к-фазы почти невозможно. Кроме того, коэффициент диффузии реагентов к частицам катализатора в к-фазе будет меньше, чем в зоне каркаса.

Ранее в работе [35,36] было показано, что целый ряд добавок (в количестве 5%) увеличивают скорость горения различных ВВ (в том числе ароматических нитросоединений и нитраминов). Механизм катализа горения экспериментально не исследовался, а лишь высказывались отдельные предположения общего характера о катализе химических реакций. При горении ВВ не изучался ключевой вопрос о роли сажи в катализе горения, а также влияние катализаторов на параметры волны горения ВВ, что не позволяло определить тепловой баланс к-фазы и ведущую зону горения катализированных ВВ. Позднее в работах ИХК и ГСО АН СССР показано, что при горении диэтанолнитраминдинитрата (ДИНА) с катализаторами при атмосферном давлении на поверхности горения формируются конденсированные образования, на которых идут экзотермические реакции, в результате чего они имеют высокую

температуру (1273 – 1473 К). Скорость горения увеличивается за счёт дополнительного теплового потока от этих образований. Это важный результат, но он получен в особых условиях исследования. Скорость горения определялась на образцах, помещенных в стеклянные трубки диаметром 18 мм, на воздухе. В этом случае распространение горения дины во многом обусловлено теплопередачей через стенки трубки, прогретые ниже поверхности горения до высокой температуры ($\geq 200^\circ\text{C}$). Дина не горит даже в трубках диаметром 50 мм, помещенных в воду. Поэтому такие эксперименты могут только предположительно говорить о ведущей стадии горения и механизме действия катализаторов. Тем более, что коэффициент теплопроводности образований не определялся и тепловой баланс к-фазы не рассчитывался. Таким образом, не были сформулированы условия, при которых может происходить горение различных ЭМ.

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства ВВ

ВВ	p = 2 МПа			T _{всп} , К
	T _{пл} , К	T _{кип} , К	T _г , К	
Динитрофенол	-	-	1514	467
Тринитробензол	477	822	2365	673
Тринитротолуол	477	823	2016	563
Тринитрофенол	470	810	2496	583
Тринитрорезорцин	458	789	2708	587
Нитрогуанидин	-	-	1836	-
Октоген	437	753	3195	573
Пентаэритриттетранитрат	-	-	3203	493 - 498
Коллоксилин	-	-	2272	453
Пироксилин №1	-	-	2780	433 - 443

*Примечания: Температура горения (T_г) рассчитано с помощью по программы "REAL for Windows" [56,57]. Температуры кипения для ТНБ [58], ТНТ [59], ТНФ [45], для ТНР [расчёт см. стр. 111] и для НМХ [60] рассчитаны по зависимости упругости паров от температуры.

Поэтому в данной работе проведены систематические исследования влияния высокоэффективных катализаторов горения баллистических порохов на скорость горения различных нитросоединений, при горении которых окислителями в различных реакциях, как и для двухосновных топлив, являются NO₂ и NO. Отметим, что эти

соединения существенно отличаются по температуре горения, по термической устойчивости и по другим свойствам (табл. 1.2).

Ключевые вопросы исследования работы заключались в следующем:

- 1) необходимо ли для катализа горения этих ВВ образование каркаса на поверхности горения?
- 2) будет ли сажа или УНТ способствовать его формированию и значительно усиливать влияние катализаторов?
- 3) будет ли это зависеть от их соотношения?
- 4) будут ли катализаторы снижать зависимость скорости горения от давления? и
- 5) в каких зонах горения будут влиять катализаторы?
- 6) имеется ли взаимосвязь между влиянием катализаторов на горение и на термическое разложение различных ВВ?

Для выяснения этих вопросов необходимо было выполнить следующие исследования:

- Экспериментально исследовать зависимость скорости горения от различных факторов: давления, соотношения между катализаторами и углеродными материалами.
- Исследовать температурный профиль в волне горения ВВ в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными материалами для выяснения механизма горения.
- Определить структуру поверхности горения погашенных образцов ВВ;
- Определить термическую устойчивость ВВ в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными материалами.

2. Методическая часть

2.1 Характеристика используемых веществ

Тринитробензол (1,3,5 - тринитробензол, ТНБ) $C_6H_3(NO_2)_3$ - бризантное взрывчатое вещество. Представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Плотность: 1,688 г/см³. Температура плавления: 123 – 123,5 °С. Температура кипения: 315°С. Температура вспышки: 400 °С. Чувствительность к удару: 24%. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 37,7 кДж/моль.

Тринитротолуол (2,4,6 - тринитрометилбензол, тротил, ТНТ) $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ - бризантное взрывчатое вещество. Представляет собой бесцветное или желтоватое кристаллическое вещество. Плотность: 1,663 г/см³. Температура плавления: 80,8 °С. Температура кипения: 335 °С. Температура вспышки: 290 °С. Чувствительность к удару: 4 – 8%. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 62,7 кДж/моль.

Тринитрофенол (2,4,6 - тринитрофенол, пикриновая кислота, ТНФ) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ - бризантное взрывчатое вещество. Представляет собой желтое кристаллическое вещество. Плотность: 1,763 г/см³. Температура плавления: 122,5 °С. Температура кипения: 320 °С. Температура вспышки: 310 °С. Чувствительность к удару: 24 – 32 %. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 541 кДж/моль.

Тринитрорезорцин (2,4,6 - тринитро - 1,3 - диоксибензол, стифниновая кислота, ТНР) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ - бризантное взрывчатое вещество. Представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество. Плотность: 1,829 г/см³. Температура плавления: 180 °С. Температура кипения: 388,06 °С. Температура вспышки: 314 °С. Чувствительность к удару: 76 – 80 %. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 357 кДж/моль.

Динитрофенол (2,4 – динитрофенол, ДНФ) $C_6H_3(NO_2)_2OH$ – представляет собой желтое твёрдое вещество. Плотность: 1,68 г/см³. Температура плавления: 108 °С. Температура кипения: 113 °С. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 232,21 кДж/моль.

Тетранитрат пентаэритрит (Пентрит, ТЭН) $(CH_2ONO_2)_4C$ – мощное бризантное взрывчатое вещество. Представляет собой белый кристаллический порошок.

Плотность: 1,773 г/см³. Температура плавления: 141,3°C. Температура кипения: 180 °С. Температура вспышки: 220 – 225 °С. Чувствительность к удару: 100 %. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 514,98 кДж/моль.

Октоген (1, 3, 5, 7 – тетранитро - 1, 3, 5, 7 - тетраазациклооктан, циклотетраметилентетранитрамин, НМХ) $(CH_2)_4N_4(NO_2)_4$ – мощное бризантное взрывчатое вещество. Представляет собой белый кристаллический порошок. Плотность: 1,96 г/см³. Температура плавления: 278,5 – 280 °С (с разложением). Температура кипения: 437,77°C. Температура вспышки: 300 °С. Чувствительность к удару: 84 %. Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 92,4 кДж/моль.

Нитрогуанидин $((NH_2)_2C = NNO_2)$ – чрезвычайно нечувствительное, но мощное взрывчатое вещество. Представляет собой бесцветное кристаллическое твердое вещество. Плотность: 1,775 г/см³. Температура плавления: 232 – 250°C (с разложением). Энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$): – 92,9 кДж/моль.

Коллоксилин – Рыхлая, белая волокнистая масса, сохраняющая структуру исходной целлюлозы. Растворим в ацетоне, сложных эфирах, камфоре. Содержание азота: 11,8–12,2 %. Условная вязкость: 1,9–3°Э. Плотность: 1,58–1,65 г/см³. Влажность: ~ 30 %.

Пироксилин №1 – нитрат целлюлозы с содержанием азота 13,0 ÷ 13,5% (207,5 – 215 мл NO на 1 г). Условная вязкость 8,0 – 12 °Э, растворяется в смеси спирта и эфира на 5 – 10%. Полностью растворяется в ацетоне.

Фталат меди-свинца (основной фталат меди-свинца, медь (II) свинец (II) оксид-фталат «чистый») $C_6H_4(CO)_2PbO_2CuO$ – мелкодисперсный порошок бирюзового или зеленого цвета, нерастворим в воде, спирте, бензоле, ацетоне, хлороформе; растворим в уксусной кислоте, в разбавленных минеральных кислотах. Плотность $\rho_{кр} = 3000$ кг/м³, средний размер частиц используемой партии $d_{ср} = 1$ мкм, массовая доля меди (Cu): 13,5 - 14,5%, массовая доля свинца (Pb): 45 – 46%.

Салицилат меди $Cu(C_7H_5O_3)_2$ – мелкодисперсный порошок светло-зелёного цвета. Растворим в воде и этаноле. Плотность $\rho_{кр} = 2960 \text{ кг/м}^3$, средний размер частиц используемой партии $d_{ср} = 3 \text{ мкм}$.

Салицилат никеля $Ni(C_7H_5O_3)_2$ – мелкодисперсный порошок зелёного цвета. Нерастворим в воде и этаноле. Разлагается минеральными кислотами при нагревании. Плотность $\rho_{кр} = 2960 \text{ кг/м}^3$, средний размер частиц используемой партии $d_{ср} = 3 \text{ мкм}$.

Продукт №42-1 – вещество, представляющее собой смесь совместно высаженных салицилата меди ($C_7H_8O_6Cu_2$) и салицилата никеля ($C_7H_6O_5Ni_2$) в соотношении 1:2,3.

Бихромат калия (БХК), $K_2Cr_2O_7$ – оранжевые кристаллы триклинной решетки (до 257°C). Растворимость в воде (г в 100 г): 4,6 (0°C), 15,1 (25°C), 37,7 (50°C). В этаноле растворяется незначительно. БХК является высокотоксичным веществом. $T_{пл} = 396^\circ\text{C}$, выше 500°C разлагается на K_2CrO_4 , Cr_2O_3 и O_2 ; плотность $2,69 \text{ г/см}^3$; $\Delta H^0_{обр} = 2061,9 \text{ кДж/моль}$.

Углерод технический (УМ-76) – Высокодисперсный продукт термического или термо- окислительного разложения углеводородов, содержащихся в природных и промышленных газах, нефтяных и каменноугольных маслах.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства УМ-76

Наименование показателей	Значение показателей
Плотность, г/см^3	1,76-1,95
Удельная внешняя поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	170
Йодное число, мг/г	320
Абсорбция ДБФ, $\text{см}^3/100\text{г}$	105
рН водной суспензии	5,5
Насыпная плотность гранулированного тех. углерода, кг/м^3	330
Зольность, %	0,38

Углеродные нанотрубки (Таунит-МД, Т-МД) – протяженные цилиндрические структуры, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных (геометрически похожих на пчелиные соты) графитовых плоскостей. Многослойные

углеродные нанотрубки представляют собой углеродные квазиодномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом. Теплопроводность нанотрубок в восемь - семнадцать раз выше (в зависимости от количества слоев в трубках), чем у меди, а электропроводность не подчиняется закону Ома. Плотность тока в трубках может в тысячу раз превышать плотность, при которой медный провод взрывается. Удельная поверхность нанотрубок, определенная методом BET, 97 м²/г.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства УНТ

Показатель	Значение	Единица измерения
Содержание углерода	> 95	%
Свободный аморфный углерод	Не обнаружен	-
Число стен	3-15	нм
Внешний диаметр	13-16	нм
Внешнее распределение диаметра	5-20	нм
Внутренний диаметр	4	нм
Внутреннее распределение диаметра	2-6	нм
Длина	1->10	мкм
Размер агломератов	0,1-1	мм

2.2 Изготовление зарядов

Смешение компонентов

Смешение исследуемых взрывчатых веществ с катализаторами и углеродными материалами проводилось в тефлоновой ступке при помощи тефлонового песта. Тем самым обеспечивалось безопасное измельчение, а также смешение компонентов до однородной массы.

Глухое прессование

Заряды из твёрдого вещества готовят методом глухого прессования в прозрачные трубки из поликарбоната внутренним диаметром 7,5 мм, наружным – 11 мм, или же без них.

Исследуемое твёрдое вещество должно быть тщательно измельчено (размер частиц ~ 10 мкм), поскольку послойное горение заряда, спрессованного из крупных частиц (более 50 – 100 мкм) легко, особенно при высоких давлениях, переходит в объёмное горение.

Матрицу и пуансон протирают ацетоном. Массу взвешивают с точностью до 0,01 г и переносят её в матрицу (0,8 – 1 г) (рис. 2.1), подпрессовывая вручную пуансоном. Матрицу ставят на стальной пуансон и прессуют на прессе с защитой при давлении 200 – 450 МПа. Высота зарядов при навеске 0,8 – 1 г составляет 12 – 14 мм. Заряды взвешивают с точностью до 0,01 г, с помощью штангенциркуля измеряют их высоту.

Из полученных данных рассчитывают плотность ρ каждого заряда.

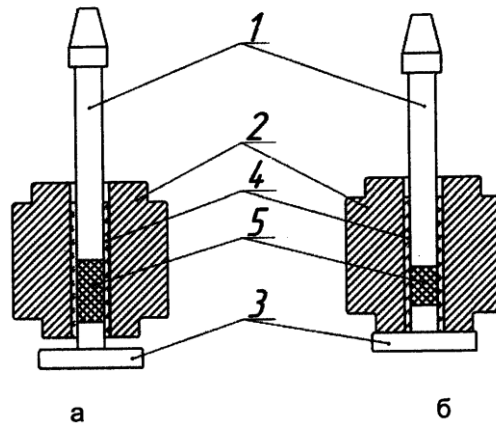


Рисунок 2.1 – Матрица для прессования зарядов из порошкообразных веществ:
а – до прессования; **б** – после прессования; **1** – пуансон, **2** – матрица; **3** – поддон;
4 – трубка из поликарбоната; **5** – навеска вещества.

2.3 Определение скорости горения образцов в ППД

Устройство бомбы постоянного давления

Основной частью лабораторной установки для определения скорости горения образцов при умеренно-повышенных давлениях является прибор постоянного давления (ППД), который показан на рисунке 2.2.

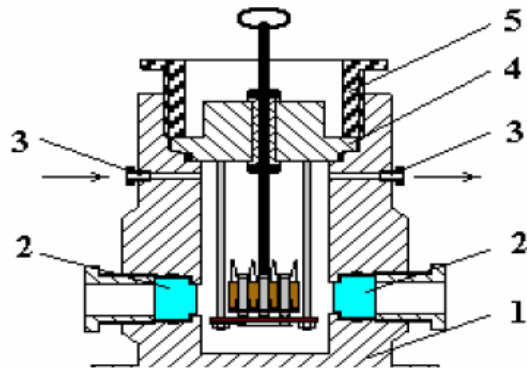


Рисунок 2.2 – Прибор постоянного давления

Прибор представляет собой толстостенный металлический сосуд (1) из легированной стали объемом 2 – 3 литра, рассчитанный на давление 30 МПа. В нижней части корпуса расположены два окна, герметически закрытые шлифованными блоками из органического стекла (2). В средней части корпуса имеются отверстия (3), предназначенные для подачи и сброса газа. В корпус прибора вставляется пробка (4), на которой собраны устройства для крепления и воспламенения 8-ми образцов. В пробке имеется несколько изолированных электрических выводов для подключения внешних электрических цепей. Закрепление пробки в корпусе осуществляется с помощью накидной гайки (5). Требуемое давление создается подачей в ППД сжатого инертного газа, в качестве которого чаще всего используются азот.

Подготовка образцов

Эксперимент проводится на цилиндрических (без канала) шашках исследуемых веществ диаметром 7,5 мм и заданной высотой $h = 10 - 15$ мм. Заряды бронируются по боковой поверхности для того, чтобы обеспечить горение заряда параллельными слоями в осевом направлении. К бронирующему покрытию предъявляются следующие требования: плотное и надежное прилегание к поверхности заряда и отсутствие взаимодействия с исследуемыми веществами, поэтому для этой цели используются поливинилхлоридные (ПВХ) трубки.

Бронирование образцов

При использовании ПВХ трубок, выбирается трубка диаметром равным или чуть больше, чем шашка исследуемого вещества. Трубка заполняется литолом или другой смазкой. Шашка исследуемого вещества вдавливается в трубку, при этом за счет наличия смазки достигается отсутствие всевозможных отслоений, пузырей воздуха и т.д.

Проведение эксперимента

Скорость горения определяется по приросту давления методом угловых точек. При этом используются датчик давления "Карат-ДИ" и цифровой осциллограф "ADC В-480", подключенный к компьютеру.

Для проведения эксперимента в корпус ППД вставляется пробка, на которой собраны устройства для крепления и воспламенения 8-ми образцов заданной длины. Пробка крепится в корпусе с помощью накидной гайки. К контактам пробки подводятся провода системы воспламенения. При помощи компрессора в бомбу подается азот до необходимого давления. Осциллограф подключается к датчику давления через BNC-разъем. Производится настройка осциллографа: устанавливается временное разрешение, в зависимости от скорости горения образца и параметры старта записи (задержка по времени и уровень входящего сигнала). Осциллограф переводится в режим ожидания и осуществляется воспламенение одного из зарядов. Процесс горения образца фиксируется в виде осциллограммы $p = f(\tau)$, на которой видны две угловые точки: первая соответствует началу горения заряда, вторая - концу горения. Зная длину сгоревшего образца, вычисляется средняя скорость горения при среднем давлении. Далее производится сброс давления до необходимого при проведении следующего опыта. Таким образом, получается 8 точек для зависимости $U_{гор} = f(p)$. Для обеспечения надежных результатов при определении скорости горения по приросту давления необходимо: (1) Обеспечить мгновенное и одновременное воспламенение по поверхности и погасание заряда. Практически это может быть достигнуто при помощи

быстрогорящих прокладок под обе торцевые поверхности заряда (например, из черного пороха); (2) Точно (до 0,1 мм) измерять длину сжигаемых образцов.

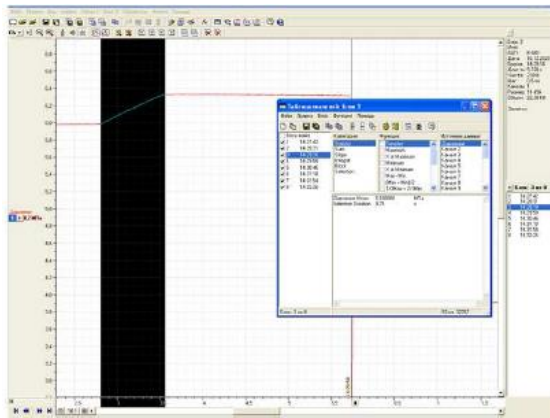


Рисунок 2.3 – Типичная осциллограмма зависимости давления от времени горения образцов

2.4 Определение температурного профиля волны горения образцов

Изготовление термопары

Температурный профиль в волне горения образцов определяли с помощью термопар, состоящих из сплавов W с содержанием Re 5% и 20%. Рабочий спай термопары получали дуговой сваркой проволоочки диаметром 25 мкм на металлической пластине с помощью вольфрамового стержня. Полученные термопары диаметром 25 мкм распрямляются и прокатываются на ручных вальцах. В результате получают ленточные термопары толщиной 5-7 мкм и шириной ~ 70 мм для определения температурного профиля.

Подготовка образцов

В плексигласовую трубку внутренним диаметром 7 мм засыпали примерно половину навески вещества и фигурным пуансоном делали трапецевидное углубление с величиной площадки у вершины, равной плечу термопары 1 мм). В полученное углубление вставляли термопару так, чтобы её плечо лежало на площадке, после чего помещали вторую половину навески и слегка подпрессовывали её пуансоном. Собранный заряд с термопарой прессовали на гидравлическом прессе при давлении 450 МПа до надежной плотности, близкой удельному весу вещества.

Проведение эксперимента

Сжигание зарядов проводили в ППД. К пробке с помощью двух полых трубок крепиться столик, на котором размещается образец с системой поджигания и контакты для подсоединения термопары (рис. 2.4).

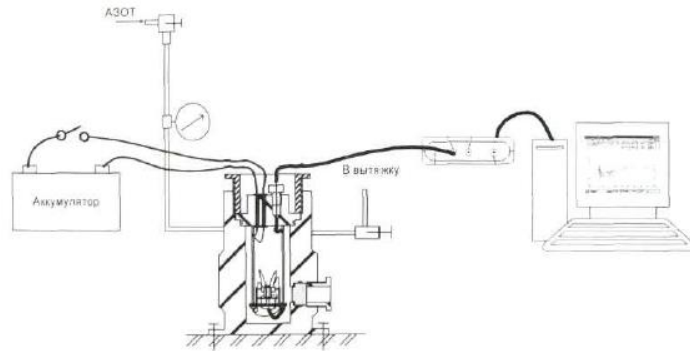


Рисунок 2.4 – Блок схемы измерения температурного профиля

Осциллограф “ADC В-480”, подключается с помощью коаксиального кабеля через разъем BNC, расположенный на крышке. Азот подается из баллона с высоким давлением в ППД для создания необходимого давления. В результате исследования получается осциллограмма зависимости термо-ЭДС (в милливольтках) от времени (в секундах), далее с помощью преобразований и формул получаем конечную зависимость температуры горения заряда от расстояния (или от времени) (рис. 2.5).

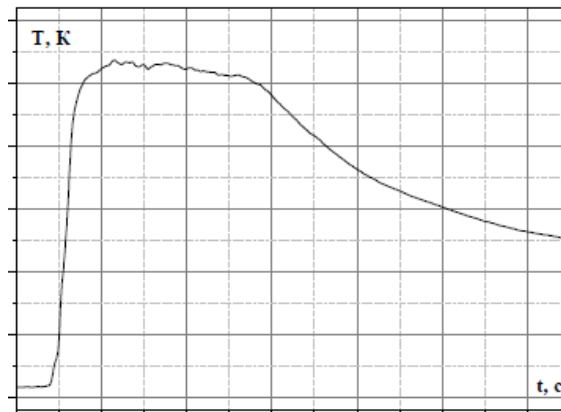


Рисунок 2.5 – Типичная осциллограмма $T(\tau)$

2.5 Электронно-микроскопическое исследование ЭМ

К тепловому и механическому воздействию, на кафедре ХТВМС для электронно-микроскопических исследований была обработана специальная методика подготовки

образцов и проведения эксперимента. Для исследований использовали сканирующий микроскоп “Tescan”, оснащенный энергодисперсионным анализатором «INCA – energy 450» английской фирмы “Oxford Instruments”.

При нагреве вольфрамового катода до высоких температур происходит эмиссия электронов. В нижней части имеется кольцеобразный анод. При подаче ускоряющие напряжения (2 – 40 кВ) между катодом и анодом возникает поток электронов, который с помощью лизы и диафрагма преобразуется в электронный зонд диаметром около 10 нм. Образец помещается на столик, имеющий 5 независимых осей перемещения: две горизонтальные, вертикальная, вращение и наклон. В колонне прибора создается глубокий вакуум. В результате взаимодействия электронного зонда с приповерхностным участком образца возникают многочисленные сигналы: вторичные электроны, обратно-рассеянные (отраженные) электроны, поглощенные электроны, Оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение (первичное), тормозное рентгеновское излучение, рентгеновское излучение вторичной флуоресценции, видимый свет, нагрев в зоне взаимодействия.

Объем зоны, который взаимодействует с пучком электронов, определяет пространственное разрешение и глубину, на которой можно выполнить анализ. Он составляет от 2 до 10 мкм³ в зависимости от плотности материала образца и ускоряющего напряжения.

Для изучения структуры поверхности горения ЭМ получали изображение во вторичных электронах, а для исследования состава каркаса на поверхности горения использовали спектр характеристического рентгеновского излучения.

Вторичные электроны представляет собой электроны внешней оболочки атомов, которые имеют незначительную энергию до 50 эВ и могут выходить только из слоя глубиной 5 – 50 нм. Вторичные электроны оказывают максимальную по сравнению с другими сигналами разрешающую способность (~ 10 нм).

При взаимодействии электрона высокой энергии с атомом он выбит один из электронов внутренней оболочки и атом превращает в ионизированное, или

возбужденное состояние. При возврате атома в исходное состояние он испускает характеристическое рентгеновское излучение.

В спектре возникают линии K, L и M – серий, которые зависят от перехода электронов между внутренними и внешними оболочками атома. По этим линиям делают выводы об элементах, содержащихся в образце. Измеряя их интенсивность, выполняют количественный анализ.

РЭМ создан на основании сравнения интенсивностей рентгеновских линий образца с соответствующими линиями в эталонном образце известного состава при равных условиях проведения эксперимента. Для учета различий в составах эталона и образца включаются поправки на матричные эффекты.

Система энергодисперсионного микроанализа «INCA – energy 450», поставляющаяся со встроенной базой данных, в которой описаны стандартные данные всех элементов. Она позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий. С помощью энергодисперсионного спектрометра можно сделать анализ одновременно всех элементов, возбуждаемых в образце, в широком диапазоне энергий.

Подготовка образцов и условия проведения эксперимента

Для электронно-микроскопических исследований структуры и состава поверхности горения ЭМ проводят их гашение при определенном давлении. Для эксперимента образец ЭМ, полученный глухим прессованием с диаметром 7,5 мм и высотой ~ 12 мм. Образец прижимается на ~ 5 мин в тисках к тщательно отполированной медной подложке – столику. Гашение проводили при давлении 2 МПа в приборе постоянного давления (ППД). При этом медный столик с образцом крепится к крышке прибора ППД, чтобы уносимые частицы с газом не попадали на загашенную поверхность, т.е. с оттоком газов вниз. Для воспламенения применяли нихромовую проволоку диаметром 0,1 мм, на которую подавали напряжение 25 В. Образец ЭМ загасили в результате оттока тепла из зоны горения в медную подложку, которая имеет высокий коэффициент теплопроводности. В зависимости от состава ЭМ и давления, при

котором происходит горение, высота загашенных образцов составляет от нескольких до нескольких десятков микром.

Для исследований электронно-микроскопических поверхность ЭМ должна быть электропроводной. Для этого образцы ЭМ покрывают проводящим слоем из металла (алюминий, медь, серебро, золото и др.) толщиной до 10 – 20 нм. Без такого слоя из-за большого электрического сопротивления поверхности ЭМ накапливают заряды, которые искажают изображение на микроскопе. В качестве металлов нельзя использовать углерод и те металлы, которые входят в состав ЭМ. Напыление образцов ЭМ проводили в вакууме на установке ВУП-5.

Для изучения структуры образцов ЭМ предварительно просматривают поверхность при небольшом увеличении ($150^{\times} - 300^{\times}$) для выявления образца структуры. На одном из участков поверхности подбирают ускоряющее напряжение и ток электронного пучка так, чтобы не было вспучивания на поверхности, в результате разложения ЭМ даже при повышении $\sim 10000^{\times} - 50000^{\times}$. При использовании более низких ускоряющих напряжений электроны проникают не так глубоко в образец, что дает возможность достигать качественного изображения поверхности даже в случае очень чувствительных к внешнему воздействию ЭМ. Необходимые значения тока и напряжения зависят от состава ЭМ. Для более чувствительных к электронному зонду ЭМ необходимо более низкие значения энергии электронного пучка. Участок поверхности, на котором подбирают напряжение и ток электронного пучка, дальше не используется для анализа. Затем с увеличением от 100^{\times} до $\sim 50000^{\times}$ анализируется структура одного или более характерного участка. Просмотр характерной структуры для данного образца ЭМ проводили с увеличением СЭМ $\sim 150^{\times} - 500^{\times}$. При увеличении 1000^{\times} и более исследуются различные элементы этой структуры.

Для определения элементного состава поверхности горения образца проводят как “точечный” РЭМ, когда диаметр электронного пучка равно 1 мкм, так и РЭМ на участке прямоугольной формы любой площади. Для каждого выделенного участка

регистрируется рентгеновский спектр. После обработки полученных результатов элементный состав образца представляет в массовых и атомных процентах.

2.6 Определение термического разложения

Термический распад нитросоединений ароматического ряда протекает с образованием значительного количества газообразных продуктов. Поэтому за процессом пиролиза вещества можно следить по росту давления при термостатировании его при заданной температуре в замкнутом пространстве.

Опыт по исследованию кинетики термического распада энергонасыщенных составов проводится по манометрической методике в стеклянном приборчике – дифференциальном манометре типа Бурдона (рис. 2.6).

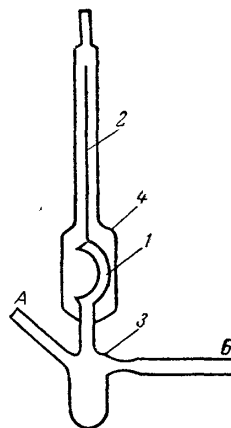


Рисунок 2.6 – Дифференциальный манометр типа Бурдона.

1 – мембрана; 2 – стрелка; 3 – реакционный сосуд двумя отводами; 4 – для соединения с вакуумной установкой; А – для введения навески ВВ; Б – компенсационный сосуд.

Манометр представляет собой стеклянный сосуд, разделённый на две части - реакционную и измерительную, между которыми находится перегородка, к которой припаян полая серповидная мембрана со стрелкой. Реакционная часть манометра соединена с серпиком и имеет два отвода для внесения навески и её эвакуации.

Для эвакуации образцов используется вакуумная установка. Установка представляет собой совокупность соединительных трубок, шлангов, кранов, поршневого вакуумного насоса и диффузионного масляного вакуумного насоса и используется для эвакуации воздуха из системы и подготовки образцов к проведению

опыта. Измерительная и реакционная часть Бурдона могут быть соединены или изолированы друг от друга с помощью соответствующих вакуумных кранов.

Газовая горелка с подачей природного газа и воздуха через компрессор создаёт направленное пламя достаточной температуры, необходимое для припайки бурдона к вакуумной установке, а также запайки отвода после внесения навески.

Термостат, обеспечивающий поддержание постоянной температуры, наполнен сплавом оловяно-свинцовым сплавом Розе. Термостат представляет собою стальной сварной цилиндрический сосуд диаметром 80 мм с нагревательной обмоткой из вольфрамового сплава поверх слоя электроизолятора – слюды. Стакан с обмоткой обмазывается огнеупорным материалом – глиной и окружается толстым слоем асбестового волокна, выступающего в качестве теплоизоляции. Постоянная температура в термостате поддерживалась с помощью двухпозиционного электронного регулятора температуры с датчиком-термопарой и электро-магнитным реле. При выполнении экспериментов использовался поршневой вакуумный насос, обеспечивающий остаточное давление в системе порядка 1,33 Па (10^{-2} мм рт. ст.).

Для измерения давления в системе использовался вакууметр образцовый с подстройкой (не больше 1 амт.) В процессе измерения для натекания воздуха использовалась шлюзовая система из двух последовательно соединённых вакуумных кранов: открывается первый кран, воздух заходит в пространство между первым и вторым кранами, закрывается первый кран, после этого медленно открывается второй кран и воздух попадает в измерительную часть системы, увеличивая давление в ней. Для медленной эвакуации используется тот же принцип, только система из двух кранов находится на линии вакуумирования.

Подготовка к проведению опыта по термическому распаду

Перед проведением опыта проводится измерение объема реакционной части бурдона, для этого взвешивают сухой бурдон. Далее аккуратно заполняют нижнюю часть вместе с серпиком дистиллированной водой и взвешивают заполненный бурдон.

По разнице масс сухого и заполненного водой Бурдона находят объем реакционной части, после чего воду сливают и аппарат отправляют сушиться.

Стрелку бурдона окрашивают в черный цвет (чернилами для шариковых ручек). По линии стрелки с двух сторон наклеивают две бумажки с метками в виде прямых линий так, чтобы эти три линии оказались на одной плоскости со стрелкой бурдона. Это необходимо для фиксации положения равновесия стрелки бурдона, а соответственно давлений в реакционном и компенсационном сосудах.

Для проведения опыта выбираются параметры: отношение массы навески к объему реакционной части (m/V) и температура опыта (T). Эти параметры записываются в лабораторный журнал. Исходя из объема бурдона, полученного после обмеривания, на аналитических весах берут навеску состава, равную произведению m/V и объема или близко к ней. Добавки вводили в состав образцов в числе 100% и тщательно перемешивали с ВВ.

Образцы получали методом глухого прессования при давлении 450 МПа в виде шашек диаметром 7,5 мм от которых откалывали навеску в виде грубого порошка и помещали в бурдон.

Проведение опыта

После обмеривания и взвешивания навески бурдон припаивается к установке для эвакуации с помощью специального отвода в реакционной части. Компенсационная часть бурдона соединяется с установкой при помощи вакуумного шланга. После этого взятая навеска вносится в реакционную часть через второй отвод с помощью воронки, частицы образца, оставшиеся в отводе, аккуратно сметают туда же. Бурдон погружается в холодную воду, чтобы при запайке образец ВВ не перегрелся. Вторым отвод запаивается по метке, сделанной при измерении объема. Далее происходит вакуумирование обеих частей бурдона до 10^{-2} мм рт. ст. В конце вакуумирования запаивается шейка отвода, идущего к установке на реакционной части бурдона, а шланг пережимается зажимом.

Бурдон переносят к термостату, закрепляют на штативе, шланг соединяют с компенсационно-измерительной системой, в которую включен вакуумный насос и вакуумметр. Производят измерение P_0 , для этого систему с пережатым шлангом, ведущим к бурдону, эвакуируют и записывают разрежение. Далее снимают со шланга зажим, бурдон погружают в предварительно разогретый термостат и записывают время погружения.

Показания вакуумметра пересчитываются в давление по следующей формуле: $P = 1,88 \cdot p$ мм.рт.ст; где P – давление, p – разница показаний вакуумметра при P_0 и текущем давлении. 1,88 – эмпирически установленный коэффициент.

Наблюдают за отклонением стрелки от положения равновесия. Когда давление в реакционной части становится выше, чем в компенсационной, стрелка отклоняется от положения равновесия вправо. Тогда в систему напускают воздух, тем самым увеличивая давление в компенсационной части бурдона и измерительной системе, до тех пор, пока давление не выровняется и стрелка не встанет в равновесное положение. По достижении равновесия, записывают показания вакуумметра и время. По показаниям вакуумметра и P_0 находят давление внутри реакционной части бурдона и пересчитывают количество н.см³, выделившихся с грамма состава по формуле:

$$V = \frac{133,33 \cdot P \cdot 22,4}{10^3 \cdot \left(\frac{m}{V}\right) \cdot R \cdot T} \text{ н.см}^3/\text{г}_{\text{обр}},$$

где, P – давление при температуре опыта (мм.рт.ст), m/V – параметр загрузки реакционной части (г/см³), R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К), T – температура опыта (К).

Опыт обычно проводят в течении 5 часов (300 мин). В случае если скорость разложения весьма мала продолжительность опыта может быть увеличена.

В конце опыта при помощи вакуумного насоса из системы отбирается немного давления, тем самым отклоняя стрелку вправо, поскольку при извлечении бурдона из термостата, будет происходить конденсация продуктов распада, давление начнет резко

падать, стрелка резко пойдёт влево, что может привести к её поломке. Далее бурдон погружают в воду, предварительно перемешанную со льдом, температурой от 273К до 275К, и фиксируя установившееся положение равновесия, находят разницу давлений и вычисляют объем конденсирующихся газов.

По полученным данным строят кинетическую кривую в координатах $V(t)$, где V – объем выделившихся газов в реакционной части, t – время эксперимента. Рассматривают начальный линейный участок - его принимают за начало процесса термического разложения. Данный участок линейно аппроксимируют по методу наименьших квадратов, а полученный угловой коэффициент принимают за скорость начального этапа термического распада при данной температуре.

Получив таким образом скорости при разных температурах, рассчитывают предэкспоненциальные множители для уравнения Аррениуса при соответствующих температурах (принимая V_{∞} за 400 н.см³). По полученным данным строят график в координатах линеаризованного уравнения Аррениуса: $\ln[K](1/T)$. Аппроксимируют его по МНК, исходя из полученных коэффициентов находят энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

2.7 Определение температуры вспышки и времени её задержки

В условиях, когда небольшая навеска ВВ помещена в термостат, где нагревается достаточно медленно и потому равномерно, механизм её самовоспламенения близок к механизму теплового взрыва. Тогда температурой вспышки называют минимальную температуру термостата, при которой в определённых условиях наступает нарушение баланса теплоприхода и теплоотвода и возникает воспламенение. Температура вспышки является одним из показателей, характеризующих чувствительность ВВ к действию тепла.

Методика определения сводится к тому, что навеску ВВ помещают в термостат, температуру которого поднимают с заданной скоростью (обычно 5 или 20°/мин). Температуру термостата в момент, когда произойдёт самовоспламенение ВВ, считают его температурой вспышки.

Временем задержки вспышки считают время, прошедшее от начала нагрева навески ВВ (времени помещения навески в термостат) до её самовоспламенения при постоянной заданной температуре термостата.

Наряду с температурой и задержкой, важной характеристикой вспышки ВВ является её интенсивность. Для разных ВВ и различных условий самовоспламенения характер вспышки может меняться очень сильно – от беззвучного спокойного сгорания до взрыва с сильным звуком и заметным дробящим действием.

Добавки тщательно перемешивали с ВВ. Образцы для проведения опытов получали методом глухого прессования при давлении 450 МПа в виде таблеток диаметром 7,5 мм, высотой 0,07 мм и массой 0,05 г для ТНР, и таблеток диаметром 7,5 мм, высотой 0,14 мм и массой 0,1 г для ТНФ.

Увеличенную массу навески для тринитрофенола применяли для обеспечения возникновения именно вспышки, а не быстрого термического разложения, сопровождающегося выделением плотных паров вещества без пламени и звука хлопка, что не позволяет чётко определить температуру и время задержки вспышки.

Проведение опыта

В качестве термостата применяли железную баню диаметром 14 см и высотой 7 см, наполненную сплавом Вуда. Уровень сплава должен быть на 2 см ниже краёв бани. Баня имеет крышку с двумя отверстиями для пробирок и двумя для термометров, симметрично расположенных относительно центра крышки. Термометры погружают в отверстия бани на 50 мм. Используемый термометр дополнительно теплоизолирован с помощью базальтовых листов и алюминиевой фольги для обеспечения постоянной скорости нагрева.

Навески испытуемого ВВ в виде таблеток помещают в сухие стеклянные пробирки. Для каждого из испытуемых составов проводят не менее двух опытов.

Баню нагревают до 373К. При этой температуре в неё вставляют 2 пробирки с пробами ВВ на такую глубину, чтобы дно пробирок находилось на уровне шарика термометра. С этого момента температуру бани повышают со скоростью 20°/мин,

скорость нагрева регулируют с помощью автотрансформатора. Нагревание ведут до момента вспышки, но не выше 633К. Отмечают температуру бани, при которой возникает вспышка в каждой из пробирок. Одновременно тщательно фиксируют все наблюдения за характером явления (характер и интенсивность звука, окраска и величина пламени, появление дыма или паров перед вспышкой, образование гари, сажи и т.д.)

По окончании опыта вынимают термометр из бани до момента затвердевания сплава Вуда, чтобы исключить поломку термометра.

Проведение опыта по определению задержки вспышки и её зависимости от температуры

Для определения времени задержки вспышки применяют такой же термостат со сплавом Вуда, как и для определения температуры вспышки, но без дополнительной теплоизоляции и с поддержанием температуры с точностью до 1° с помощью электроконтактного термометра, соединённого с реле и автотрансформатором. Электроконтактный термометр помещают в отверстие для термометра,

Предварительно готовят навеску ВВ в виде таблеток. После того как в термостате устанавливается нужная температура, в его гнёзда вставляют 2 чистые сухие стеклянные пробирки и выжидают 1-2 мин, чтобы они приняли температуру термостата. Затем в пробирку помещают с помощью воронки или щипцов приготовленные навески ВВ. Одновременно с всыпанием каждой навески пускают в ход отдельный секундомер, который останавливают в момент вспышки. При данной температуре проводят 2-3 параллельных опыта, а затем изменяют температуру термостата на 5 – 10° и опыты повторяют. В каждом опыте фиксируют не только температуру и время задержки вспышки, но также все наблюдения за характером вспышки и явлениями, предшествующими ей. По результатам опытов, методом наименьших квадратов находят коэффициенты прямой: $\ln(\tau) = \ln(B) + E/RT$ и рассчитывают энергию активации вспышки и предэкспоненциальный множитель.

3. Экспериментальная часть

3.1 Горение взрывчатых веществ без катализаторов

Скорость горения ВВ определяли в интервале давления 0,1 – 18 МПа. Использовали заряды ВВ с диаметром 7 мм, полученные глухим прессованием при давлении 450 МПа.

3.1.1 Ароматические нитросоединения

Из табл. 3.1 видно, что исследованные ароматические нитросоединения (ДНФ, ТНБ, ТНТ, ТНФ и ТНР) по расчётной температуре горения существенно отличаются. Например, при давлении 2 МПа – в ~ 1,8 раза (от 2708 К до 1514 К). Результаты экспериментов представлены на рис. 3.1 и в табл. 3.1. Анализ полученных результатов показывает, что:

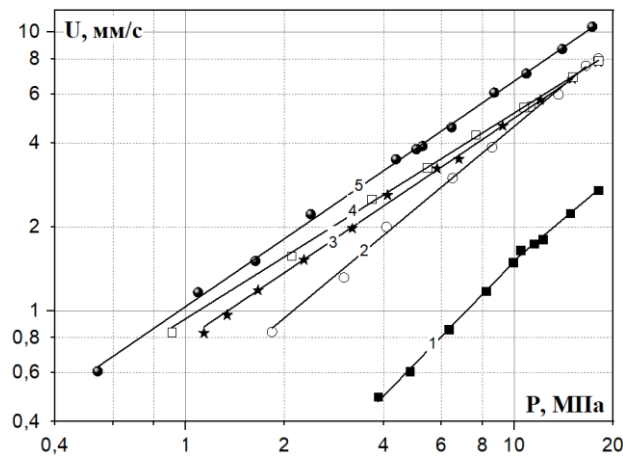


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости горения ароматических нитросоединений от давления:

1 – ДНФ; **2** – ТНБ; **3** – ТНТ; **4** – ТНФ; **5** – ТНР.

(При $P = 1,8$ МПа скорость горения ТНБ и $P = 1$ МПа скорость горения ТНФ определяли на заряде диаметром $d = 11$ мм)

Таблица 3.1 – Значения параметров горения исследованных ароматических нитросоединений

ВВ	$U = Bp^v$			T_r, K (2 МПа)	$P_{min},$ МПа	$U_{min},$ мм/с	$U_2,$ мм/с
	B	v	$\Delta P, МПа$				
ДНФ	0,09 0,19	1,25 0,92	4 – 10 10 - 18	1514	4	0,51	0,51 (4 МПа)
ТНБ	0,46	0,99	1,8 - 18	2365	1,8	0,82	0,91
ТНТ	0,82	0,78	1 - 18	2016	1	0,82	1,41
ТНФ	0,96	0,73	1 - 18	2496	1	0,96	1,59
ТНР	0,99	0,84	0.5 - 18	2708	0,5	0,55	1,77

- по минимальному давлению (P_{\min}) вещества значительно отличаются (до 8 раз) (от 0,5 МПа (ТНР) до 4 МПа (ДНФ)).
- по скорости горения вещества (без ДНФ) при давлении 2 МПа отличаются незначительно (в $\sim 1,3$ раза), а при 18 МПа – в 4,1 раза. С наибольшей скоростью горит ТНР, а с наименьшей – ДНФ.

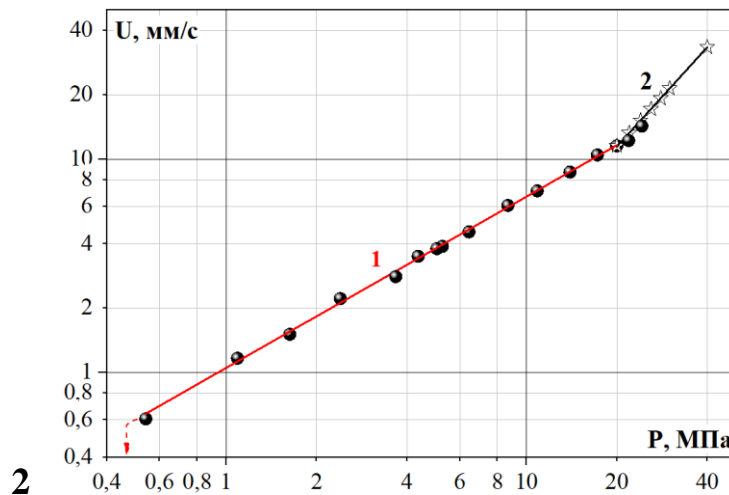


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости горения ТНР от давления:

1 – Данные автора ($P = 0,5 - 24$ МПа); **2** – Данные в [41] ($P = 19 - 40$ МПа)

Полученные скорости горения для ТНТ, ТНБ и ТНФ практически совпадают с результатами работ [35-37,61,62] и для ДНФ с [63]. Однако, данные для ТНР чрезвычайно сильно отличаются от данных работы [37], в которой ТНР начинает гореть только при давлении 19 МПа, а в данной работе горение ТНР начинается уже при давлении 0,5 МПа (рис. 3.2). Примечательно, что при давлении 19 МПа и выше скорости горения совпадают с [37]. Для выяснения причин такого разногласия были проведены опыты, в которых воспламенение зарядов ТНР проводилось накаливаемой П-образной нихромовой проволокой толщиной $\sim 0,3$ мм и двумя скрученными проволоками. При использовании проволоки толщиной $\sim 0,3$ мм на поверхности горения при давлении от 2 до 15 МПа возникали отдельные очаги, которые затухали, и горение не распространялось. При использовании двух скрученных проволок устойчивое горение возникало, начиная с 0,5 МПа. Таким образом, очевидно, что горение ТНР при давлении <19 МПа в [37] не происходило из-за низкого воспламенительного импульса.

3.1.2 Нитромины и нитроэферы

В табл. 3.2 показано, что исследованные вещества (НГУ, НМХ, ТЭН, коллоксилин и пироксилин №1) существенно отличаются по расчётной температуре горения. Так, при давлении 2 МПа – в $\sim 1,7$ раза (от 3203 К до 1836 К). Результаты по горению этих веществ представлены на рис. 3.3 и в табл. 3.2, из которых следует, что:

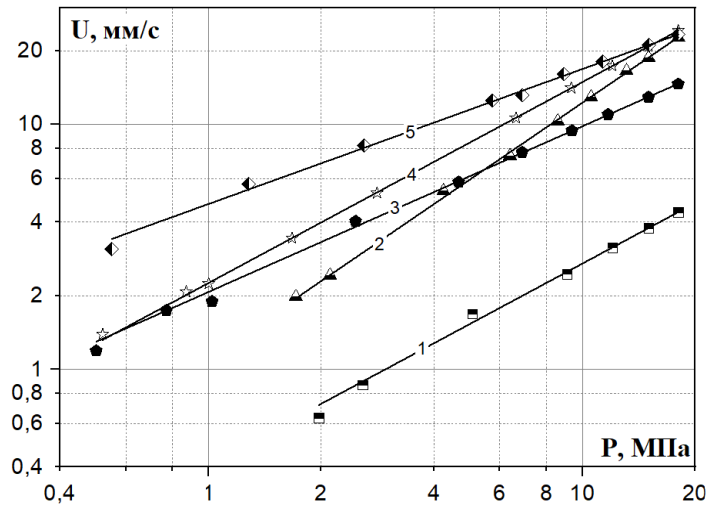


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости горения нитроминов и нитроэфиров от давления:

1 – НГУ; 2 – ТЭН; 3 – Коллоксилин; 4 – НМХ; 5 – Пироксилин №1.

(Скорость горения НГУ определяли на заряде диаметром $d = 15$ мм)

Таблица 3.2 – Значения параметров горения исследованных нитроминов и нитроэфиров

ВВ	$U = Bp^v$			T_r, K (2 МПа)	$P_{min},$ МПа	$U_{min},$ мм/с	$U_2,$ мм/с
	B	v	$\Delta P, МПа$				
НГУ	0,41	0,82	2 - 18	1836	2	0,72	0,72
НМХ	2,26	0,82	0,5 - 18	3195	0,5	1,28	3,99
ТЭН	1,09	1,05	1,8 - 18	3203	1,8	2,02	2,26
К-н	2,05	0,68	0,5 - 18	2272	0,5	1,28	3,28
П-н №1	4,76	0,55	0,1 - 18	2780	0,1	1,34	6,97

- по минимальному давлению (P_{min}) вещества существенно отличаются до 20 раз (от 0,1 МПа (пироксилин №1) до 2 МПа (НГУ)).
- по скорости горения при давлении 2 и 18 МПа вещества отличаются в $\sim 5,5$ раза. С наибольшей скоростью горит пироксилин №1, а с наименьшей – НГУ.

Полученные скорости горения для ТЭН практически совпадают с результатами работы [35], для НМХ с [60], для НГУ с [64], и для коллоксилина и пироксилина №1 с [32.33].

3.2 Влияние катализаторов на скорость горения ароматических нитросоединений

3.2.1 Тринитробензол (ТНБ)

Результаты исследований представлены на рис (3.4 – 3.9) и табл. (3.3 – 3.5). Влияние катализаторов на минимальное давление (P_{\min}) всех ВВ не изучалось, так как скорость горения при пониженном давлении для образцов без катализатора существенно зависит от диаметра заряда [65].

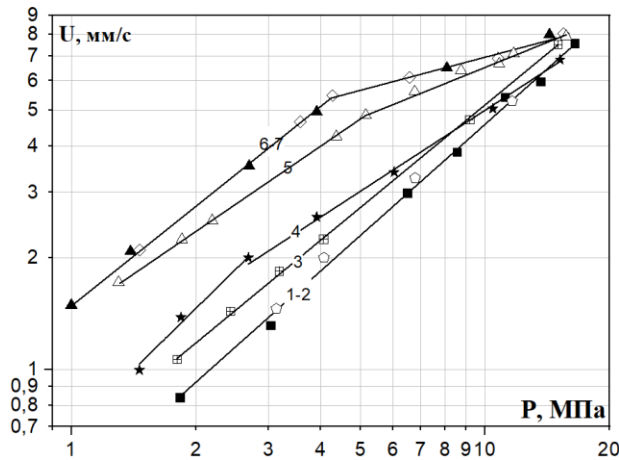


Рисунок 3.4 – Влияние катализаторов (комбинированная добавка (СМ+СН) и СН) на скорость горения ТНБ:

- 1 – без добавок; 2 – 0,9%СМ+2,1%СН;
- 3 – 3%СН;
- 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
- 5 – 3%СН+1%УМ-76;
- 6 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
- 7 – 3%СН+1%УНТ.

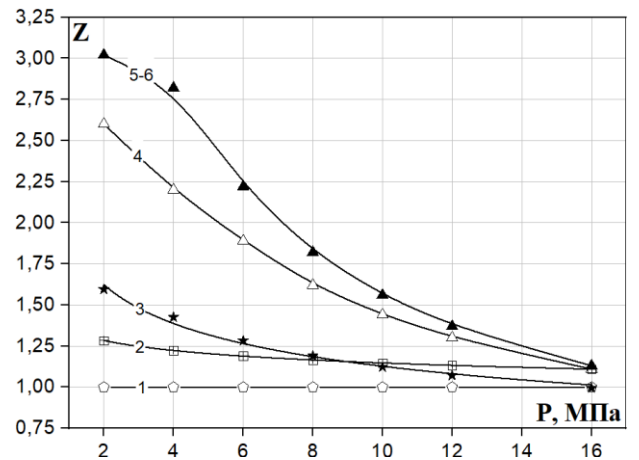


Рисунок 3.5 – Зависимость эффективности действия катализаторов (комбинированная добавка (СМ+СН) и СН) от давления при горении ТНБ:

- 1 – 0,9%СМ+2,1%СН; 2 – 3%СН;
- 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
- 4 – 3%СН+1%УМ-76;
- 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
- 6 – 3%СН+1%УНТ.

Таблица 3.3 – Параметры горения ТНБ с катализаторами ((СМ+СН) и СН)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,46	0,99	1,8 - 15	0,91	-
2	0,9%СМ+2,1%СН	0,46	0,99	1,5 - 15	0,91	1
3	0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76	0,68	1,10	1,5 - 3	1,46	1,60
		0,94	0,73	3 - 15		
4	0,9%СМ+2,1% СН+1%УНТ	1,49	0,89	1 - 4	2,76	3,03
		3,51	0,30	4 - 15		
5	3%СН	0,62	0,92	1,5 - 15	1,17	1,29
6	3%СН+1%УМ-76	1,41	0,75	1,3 - 4	2,37	2,60
		2,29	0,45	4 - 15		
7	3%СН+1%УНТ	1,49	0,89	1 - 4	2,76	3,03
		3,51	0,30	4 - 15		

3% СН в индивидуальном виде оказывает незначительное влияние ($Z_2 = 1,3$), которое усиливается при введении сажи и УНТ ($Z_2 = 2,6$ с сажей и $Z_2 = 3$ с УНТ). Значение Z уменьшается с ростом давления (рис. 3.5), в результате чего значение „ v ” значительно снижается с 0,99 до 0,45 – 0,30. Комбинированная добавка (СМ + СН) влияет только при введении с сажей или УНТ: $Z_2 = 1,6$ с сажей и $Z_2 = 3$ с УНТ (табл. 3.3).

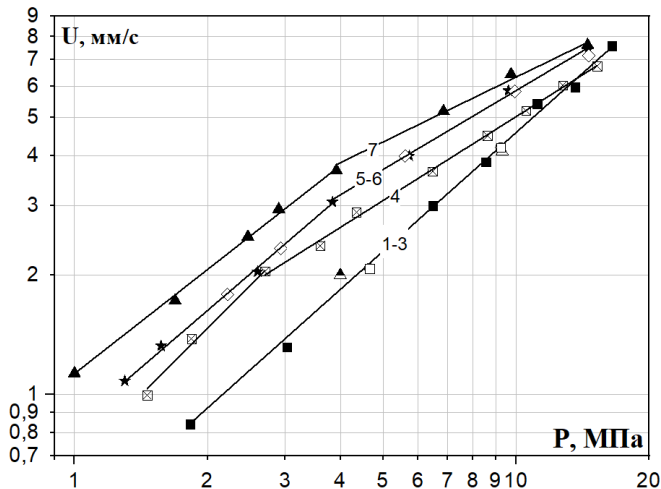


Рисунок 3.6 – Влияние катализаторов (ФМС и СМ) на скорость горения ТНБ:
1 – без добавок; **2** - 3%ФМС; **3** – 3%СМ;
4 – 3%СМ+1%УМ-76;
5 – 3%СМ+1%УНТ;
6 – 3%ФМС+1%УМ-76;
7 – 3%ФМС+1%УНТ.

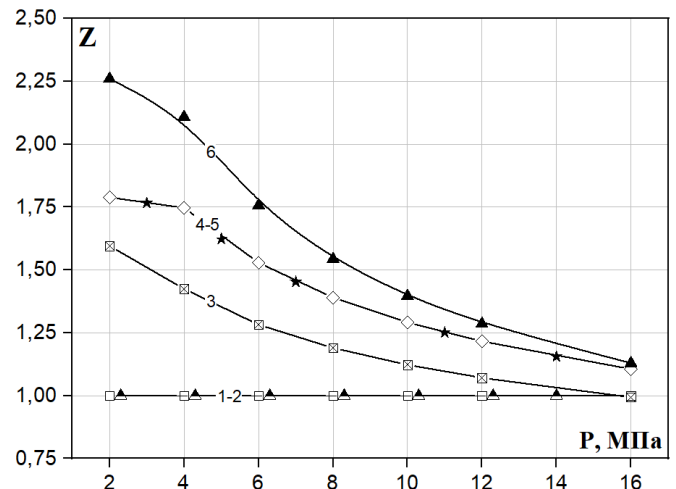
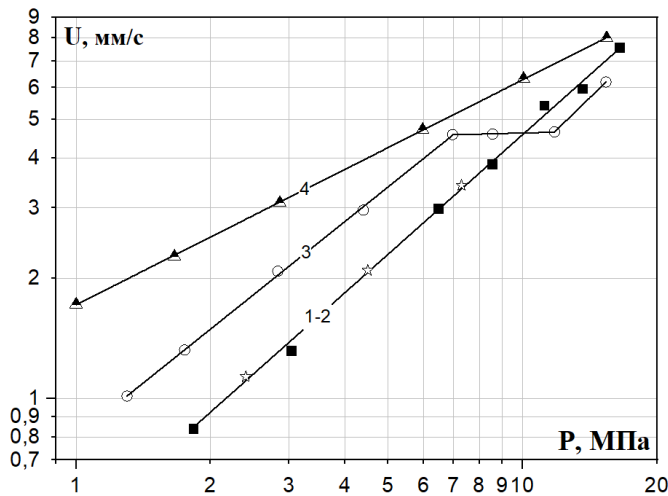


Рисунок 3.7 – Зависимость эффективности действия катализаторов (ФМС и СМ) от давления при горении ТНБ:
1 - 3%ФМС; **2** – 3%СМ;
3 – 3%СМ+1%УМ-76; **4** – 3%СМ+1%УНТ;
5 – 3%ФМС+1%УМ-76;
6 – 3%ФМС+1%УНТ.

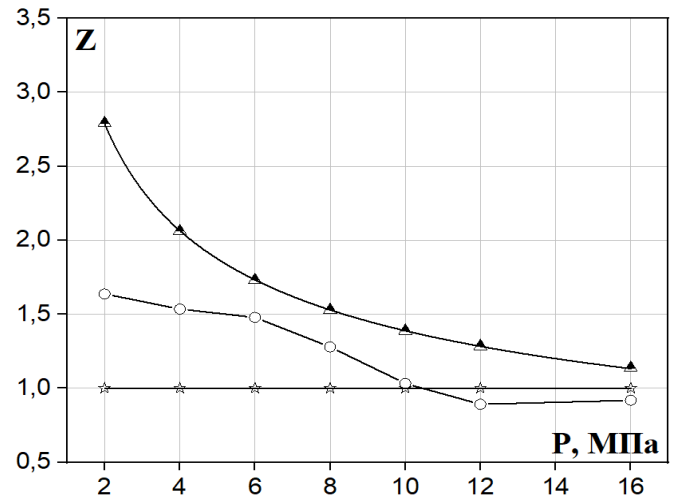
Таблица 3.4 – Параметры горения ТНБ с катализаторами (СМ и ФМС)

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,46	0,99	1,8 - 15	0,91	-
2	3%СМ	0,46	0,99	1,5 - 15	0,91	1
3	3%СМ+1%УМ-76	0,68	1,10	1,5 - 3	1,46	1,60
		0,94	0,73	3 - 15		
4	3%СМ+1%УНТ	0,84	0,96	1,5 - 4	1,63	1,79
		1,27	0,66	4 - 15		
5	3%ФМС	0,46	0,99	1,5 - 15	0,91	1
6	3%ФМС+1%УМ-76	0,84	0,96	1,3 - 4	1,63	1,79
		1,27	0,66	4 - 15		
7	3%ФМС+1%УНТ	1,13	0,87	1 - 4	2,07	2,27
		1,81	0,54	4 - 15		

СМ и ФМС влияют на скорость горения ТНБ также только совместно с сажей и УНТ, при этом каталитический эффект с УНТ выше, чем с сажей: для СМ с УНТ $Z_2 = 1,8$, а с сажей – $Z_2 = 1,6$; для ФМС с УНТ $Z_2 = 2,27$, а с сажей – $Z_2 = 1,8$, при этом значение „v” уменьшается с 0,99 до 0,66 – 0,54 (табл. 3.4).

**Рисунок 3.8** – Влияние катализатора (БХК) на скорость горения ТНБ:

- 1 – без добавок; 2 - 3%БХК;
 3 – 3%БХК+1%УМ-76;
 4 – 3%БХК+1%УНТ.

**Рисунок 3.9** – Зависимость эффективности действия БХК от давления при горении ТНБ:

- 1 - 3%БХК; 2 – 3%БХК+1%УМ-76;
 3 – 3%БХК+1%УНТ.

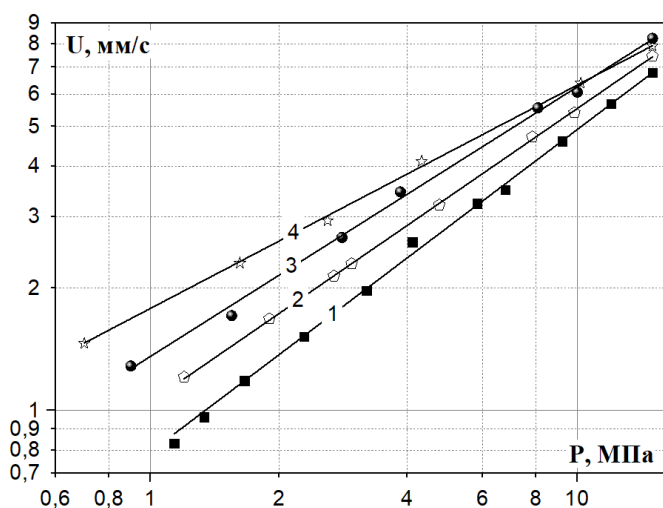
Таблица 3.5 – Параметры горения ТНБ с катализатором (БХК)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,46	0,99	1,8 - 15	0,91	-
2	3%БХК	0,46	0,99	1,8 - 15	0,91	1
3	3%БХК+1%УМ-76	0,80	0,90	1,3 - 7	1,49	1,64
		4,33	0,03	7 - 12		
4	3%БХК+1%УНТ	0,32	1,09	12 - 15	2,54	2,79
		1,72	0,56	1 - 15		

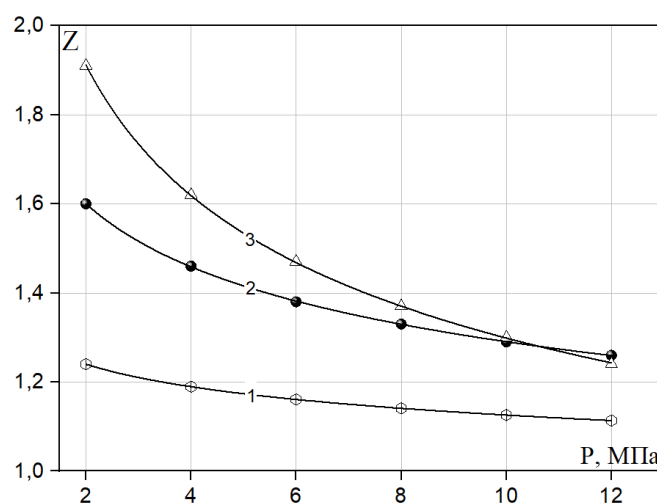
Такая же закономерность оказывает другой катализатор (БХК). Он влияет только в сочетании с УНТ ($Z_2 = 2,8$), а с сажой ($Z_2 = 1,6$), и уменьшает значение „ v ” с 0,99 до 0,56 – 0,03.

3.2.2 Тринитротолуол (ТНТ)

Результаты исследований представлены на рис (3.10 – 3.17) и табл. (3.6 – 3.9), из которых видно, что:

**Рисунок 3.10** – Влияние катализатора (СН) на скорость горения ТНТ:

- 1 – без добавок; 2 – 3%СН;
3 – 3%СН+1%УМ-76;
4 – 3%СН+1%УНТ.

**Рисунок 3.11** – Зависимость эффективности действия катализатора (СН) от давления при горении ТНТ:

- 1 – 3%СН; 2 – 3%СН+1%УМ-76;
3 – 3%СН+1%УНТ.

Таблица 3.6 – Параметры горения ТНТ с катализатором (СН)

№	Катализатор	$U=Vp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,82	0,78	1,1 - 15	1,41	-
2	3%СН	1,06	0,72	1,2 - 15	1,75	1,24
3	3%СН+1%УМ-76	1,38	0,66	0,9 - 15	2,18	1,55
4	3%СН+1%УНТ	1,78	0,55	0,7 - 15	2,61	1,85

СН в индивидуальном виде оказывает слабое влияние на горение ТНТ ($Z_2 = 1,24$). В присутствии углеродных материалов скорость горения увеличивается: с УНТ $Z_2 = 1,85$, а с сажей $Z_2 = 1,55$. Эффективность действия катализаторов с ростом давления уменьшается, и соответственно, снижается значение „ v ” с 0,78 до 0,66 – 0,55.

Остальные катализаторы в сочетании с УНТ или с сажей оказывают очень слабое влияние на горение этого вещества ($Z_2 = 1,1 - 1,3$), и соответственно, почти не изменяют значение „ v ” (рис. 3.12 – 3.15 и табл. 3.7 – 3.8).

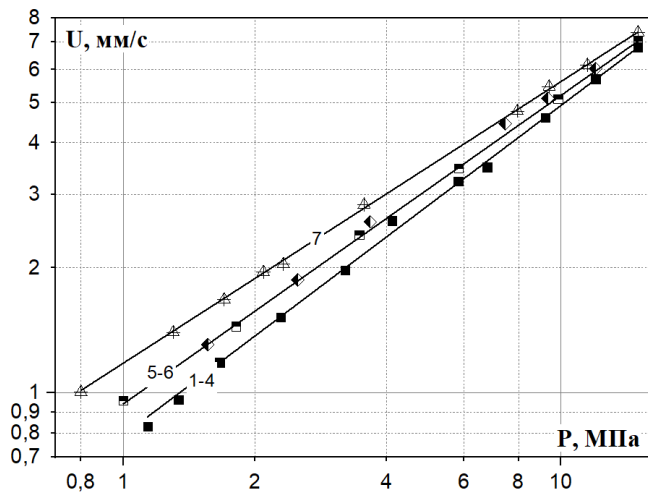


Рисунок 3.12 – Влияние катализаторов (СМ и ФМС) на скорость горения ТНТ:
1 – без добавок; **2** – 3%СМ; **3** – 3%ФМС;
4 – 3%СМ+1%УМ-76;
5 – 3%СМ+1%УНТ;
6 – 3%ФМС+1%УМ-76;
7 – 3%ФМС+1%УНТ.

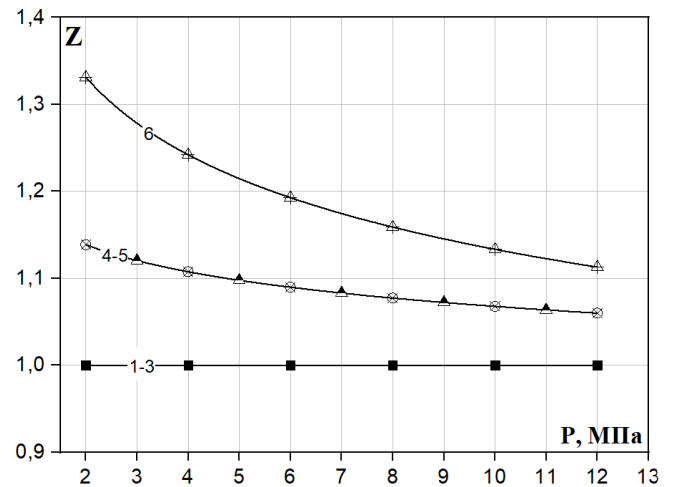


Рисунок 3.13 – Зависимость эффективности действия катализаторов (СМ и ФМС) от давления при горении ТНТ:
1 – 3%СМ; **2** – 3%ФМС;
3 – 3%СМ+1%УМ-76;
4 – 3%СМ+1%УНТ;
5 – 3%ФМС+1%УМ-76;
6 – 3%ФМС+1%УНТ.

Таблица 3.7 – Параметры горения ТНТ с добавками (СМ и ФМС)

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,82	0,78	1,1 – 15	1,41	-
2	3%СМ	0,82	0,78	1,1 – 15	1,41	1
3	3%СМ+1%УМ-76	0,82	0,78	1,1 – 15	1,41	1
4	3%СМ+1%УНТ	0,96	0,74	1,1 – 15	1,60	1,13
5	3%ФМС	0,82	0,78	0,9 – 15	1,41	1
6	3%ФМС+1%УМ-76	0,96	0,74	0,9 – 15	1,60	1,13
7	3%ФМС+1%УНТ	1,17	0,68	0,7 - 15	1,87	1,33

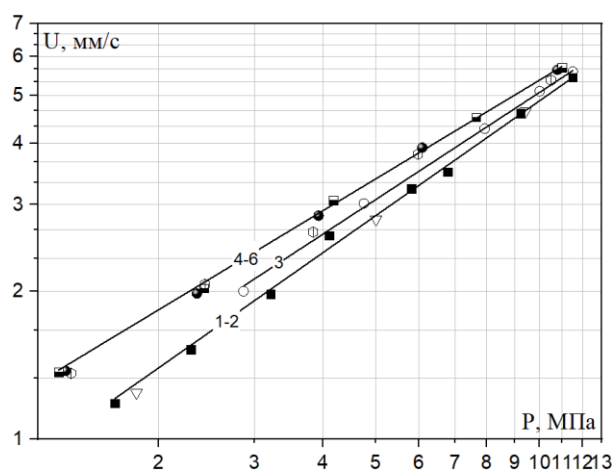


Рисунок 3.14 – Влияние комбинированной добавки (СМ + СН) на скорость горения ТНТ:

- 1 – без добавок; 2 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ;
 6 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ.

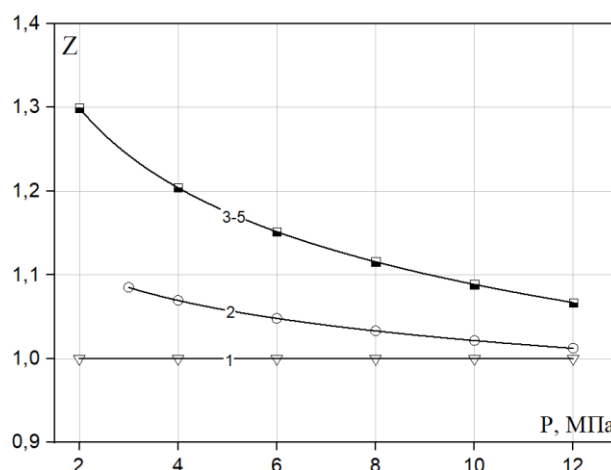


Рисунок 3.15 – Зависимость эффективности действия комбинированной добавки (СМ + СН) от давления при горении ТНТ:

- 1 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 2 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ.

Таблица 3.8 – Параметры горения ТНТ с комбинированной добавкой (СМ+СН)

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,82	0,78	1,1 – 15	1,41	-
2	0,9%СМ+2,1%СН	0,82	0,78	1,1 – 15	1,41	1
3	0,9% СМ+2,1%СН+1%УМ-76	0,94	0,73	3 – 15	1,56	1,11
4	0,9%СМ+2,1%СН+1% УНТ	1,15	0,67	0,7 – 15	1,83	1,30
5	0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ	1,15	0,67	0,7 – 15	1,83	1,30
6	0,9% СМ+2,1%СН+1,7%УНТ	1,15	0,67	0,7 – 15	1,83	1,30

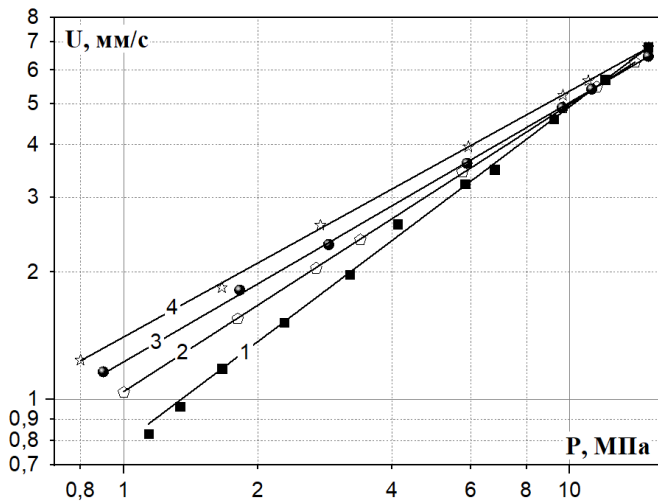


Рисунок 3.16 – Влияние катализатора (БХК) на скорость горения ТНТ:
1 – без добавок; **2** – 3%БХК;
3 – 3%БХК+1%УМ-76;
4 – 3%БХК+1%УНТ.

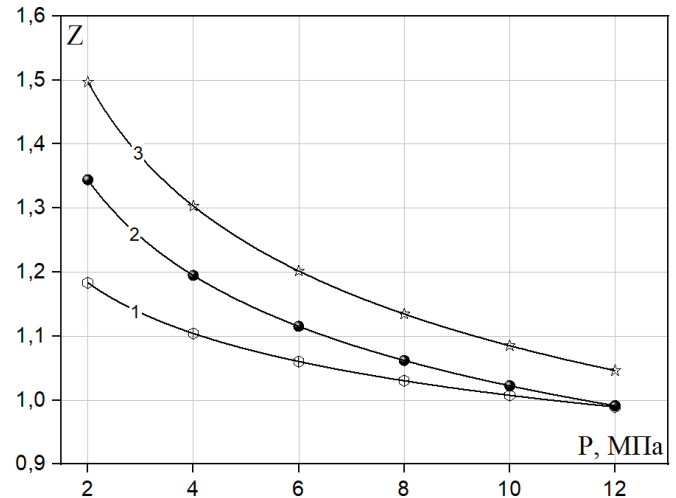


Рисунок 3.17 – Зависимость эффективности действия катализатора (БХК) от давления при горении ТНТ:
1 – 3%БХК; **2** – 3%БХК+1%УМ-76;
3 – 3%БХК+1%УНТ.

Таблица 3.9 – Параметры горения ТНТ с катализатором (БХК)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,82	0,78	1,1 – 15	1,41	-
2	3%БХК	1,04	0,68	1 – 15	1,67	1,18
3	3%БХК + 1%УМ-76	1,24	0,61	0,9 – 15	1,89	1,34
4	3%БХК+1%УНТ	1,41	0,58	0,7 – 15	2,11	1,50

На горение ТНТ слабое влияние оказывает БХК, которое лишь незначительно повышает сажа ($Z_2 = 1,34$) и УНТ ($Z_2 = 1,5$), при этом значение „ v ” уменьшает с 0,78 до 0,58.

3.2.3 Тринитрофенол (ТНФ)

Результаты исследований представлены на рис (3.18 – 3.27) и табл. (3.10 – 3.14), из которых следует, что:

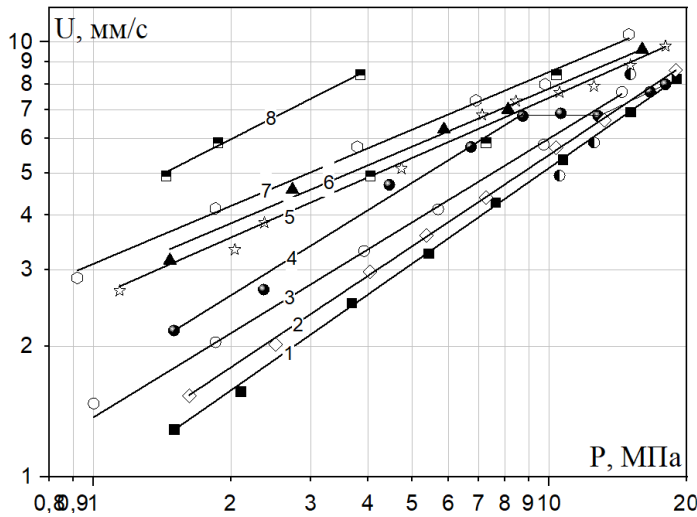


Рисунок 3.18 – Влияние катализатора (СН) на скорость горения ТНФ:

1 – без добавок; 2 – 3%СН; 3 – 20%СН;
4 – 3%СН+1%УМ-76; 5 – 3%СН+1%УНТ;
6 – 6%СН+2%УНТ; 7 – 9%СН+3%УНТ;
8 – 15%СН+5%УНТ.

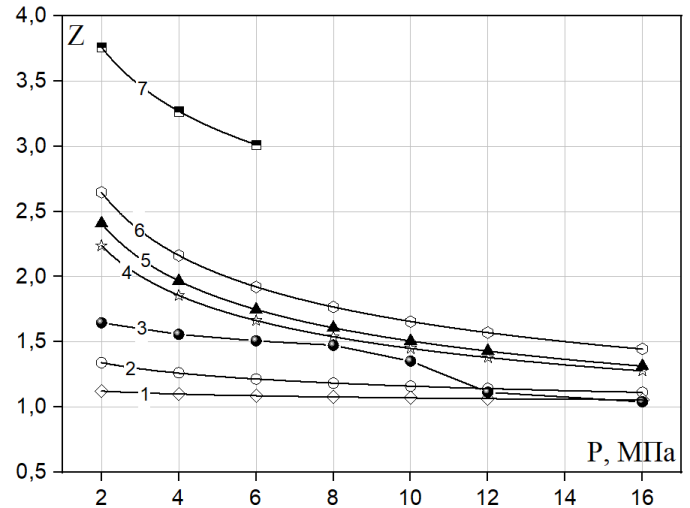


Рисунок 3.19 – Зависимость эффективности действия СН от давления при горении ТНФ:

1 – 3%СН; 2 – 20%СН;
3 – 3%СН+1%УМ-76; 4 – 3%СН+1%УНТ;
5 – 6%СН+2%УНТ; 6 – 9%СН+3%УНТ;
7 – 15%СН+5%УНТ.

Таблица 3.10 – Параметры горения ТНФ с катализатором (СН)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	-
2	3% СН	1,10	0,70	1,5 - 18	1,79	1,13
3	20%СН	1,37	0,64	1 - 15	2,13	1,34
4	3%СН+1%УМ-76	1,67	0,65	1,5 - 8	2,62	1,65
		6,81	0,01	8 - 12		
		1,94	0,49	12 - 18		
5	3%СН+1%УНТ	2,59	0,46	1,5 - 18	3,56	2,24
6	6%СН+2%УНТ	2,82	0,44	1,5 - 18	3,83	2,40
7	9%СН+3%УНТ	3,10	0,44	0,9 - 18	4,21	2,65
8	15%СН+5%УНТ	4,14	0,53	1,5 - 4	5,98	3,76

3%СН без сажи и УНТ также оказывает слабое влияние на горение ТНТ ($Z_2 = 1,13$), и даже при 20% – $Z_2 = 1,34$. В присутствии углеродных материалов влияние этого катализатора увеличивается: с УНТ $Z_2 = 2,24$, а с сажей $Z_2 = 1,65$, и снижается значение „ v ” с 0,73 до 0,46 (табл. 3.10).

С увеличением количества комбинированного катализатора (при том же соотношении 3:1) скорость горения повышается вплоть до 20% ($Z_2 = 3,76$).

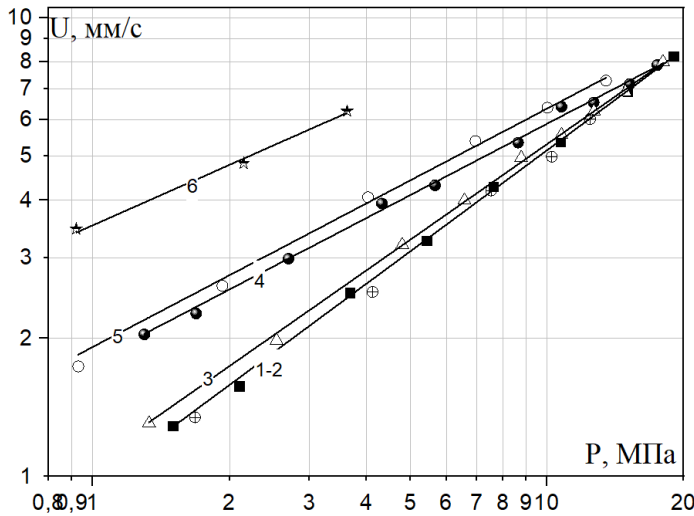


Рисунок 3.20 – Влияние катализатора (СМ) на скорость горения ТНФ:
 1 – без добавок; 2 – 3%СМ;
 3 – 3%СМ+1%УМ-76;
 4 – 3%СМ+1%УНТ; 5 – 9%СМ+3%УНТ;
 6 – 15%СМ+5%УНТ.

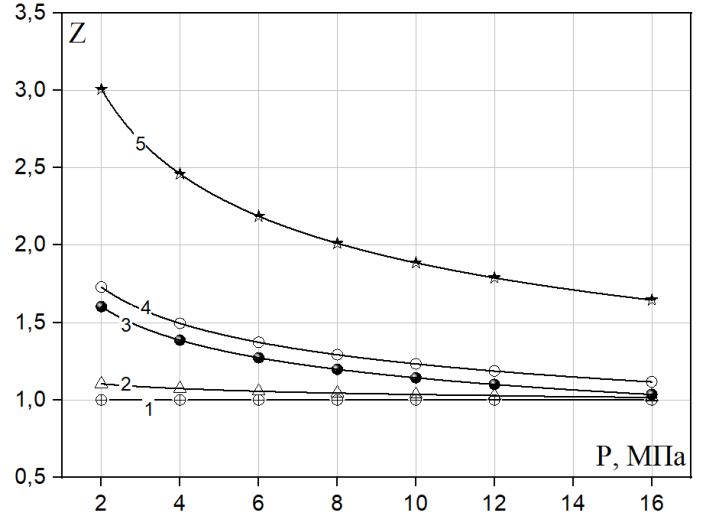


Рисунок 3.21 – Зависимость эффективности действия катализатора (СМ) от давления при горении ТНФ:
 1 – 3%СМ; 2 – 3%СМ+1%УМ-76;
 3 – 3%СМ+1%УНТ; 4 – 9%СМ+3%УНТ;
 5 – 15%СМ+5%УНТ.

Таблица 3.11 – Параметры горения ТНФ с катализатором (СМ)

№	Катализатор	$U=Vp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	-
2	3%СМ	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	1
3	3%СМ+1%УМ-76	1,09	0,69	1,5 - 18	1,76	1,11
4	3%СМ+1%УНТ	1,78	0,52	1,5 - 18	2,55	1,60
5	9%СМ+3%УНТ	1,92	0,52	0,9 - 15	2,75	1,73
6	15%СМ+5%УНТ	3,53	0,44	0,9 - 4	4,79	3

СМ влияет на горение ТНФ только при введении и совместно с сажей и УНТ, но эффективность действия комбинированного катализатора слабая: с УНТ – $Z_2 = 1,6$, а с сажей – $Z_2 = 1,1$, поэтому значение „ v ” уменьшается незначительно (с 0,73 до 0,69 – 0,52). С увеличением количества комбинированного катализатора влияние на скорость горения значительно увеличивается (табл. 3.11).

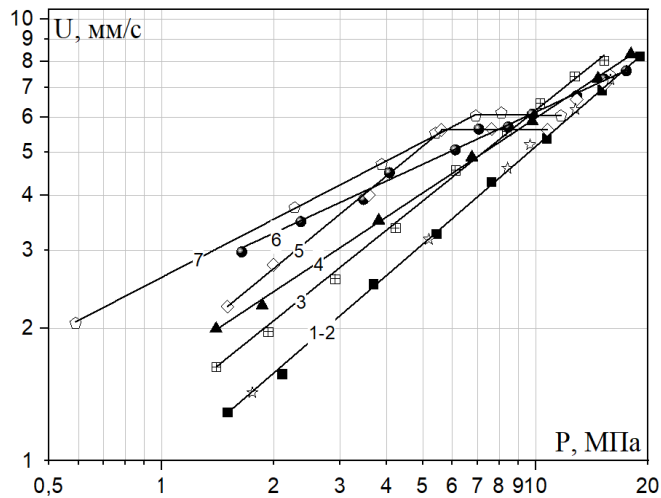


Рисунок 3.22 – Влияние комбинированной добавки (СМ+СН) на скорость горения ТНФ:

- 1 – без добавок; 2 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 6 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ;
 7 – 1,8%СМ+4,2%СН+2%УНТ.

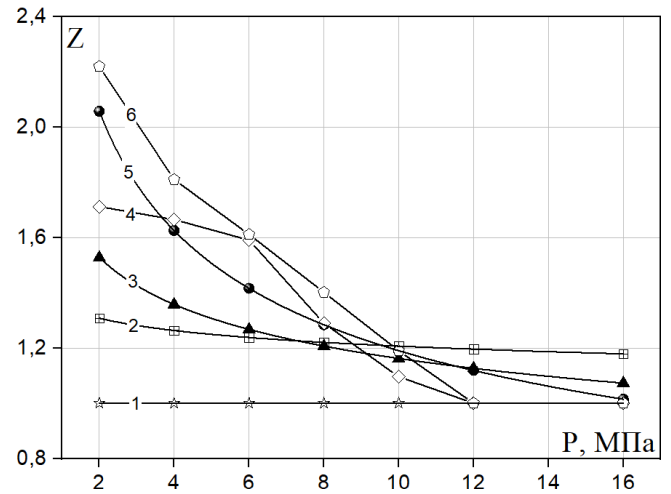


Рисунок 3.23 – Зависимость эффективности действия (СМ+СН) от давления при горении ТНФ:

- 1 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 2 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ;
 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ;
 6 – 1,8%СМ+4,2%СН+2%УНТ;

Таблица 3.12 – Параметры горения ТНФ с комбинированной добавкой (СМ+СН)

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	-
2	0,9%СМ+2,1%СН	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	1
3	0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76	1,30	0,68	1,5 - 18	2,08	1,31
4	0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ	1,69	0,69	1,5-5,6	2,73	1,72
		5,24	0,04	5,6 - 11		
5	0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ	0,96	0,73	11 - 18	3,28	2,06
		2,50	0,39	1,5 - 18		
6	0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ	1,65	0,56	1,5 - 18	2,43	1,53
7	1,8%СМ+4,2%СН+2%УНТ	2,60	0,44	0,5 - 7	3,53	2,22
		6,14	0,00	7 - 12		
		0,96	0,73	12 - 18		

Комбинированный катализатор (0,9%СМ + 2,1%СН) оказывает влияние на горение ТНФ только при введении его совместно с сажей и УНТ (с УНТ – $Z_2 = 1,72$, а с сажей – $Z_2 = 1,3$), и уменьшается значение „ ν ” с 0,73 до 0,68 – 0,04. При постоянном количестве катализатора (0,9%СМ + 2,1%СН) зависимость значения Z от содержания УНТ носит экстремальный характер; величина Z_{\max} находится при соотношении 3:1,5 (рис. 3.30). Минимальное значение „ ν ” достигается при соотношении 3:1 (табл. 3.12).

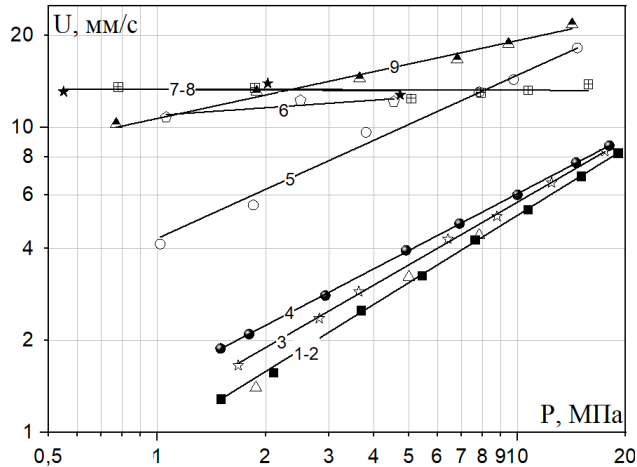


Рисунок 3.24 – Влияние катализатора (ФМС) на скорость горения ТНФ:

- 1 – без добавок; 2 – 3%ФМС;
- 3 – 3%ФМС+1%УМ-76;
- 4 – 3%ФМС+1%УНТ;
- 5 – 9%ФМС+3%УНТ; 6 – 15%ФМС;
- 7 – 25%ФМС; 8 – 35%ФМС;
- 9 – 15%ФМС+5%УНТ;

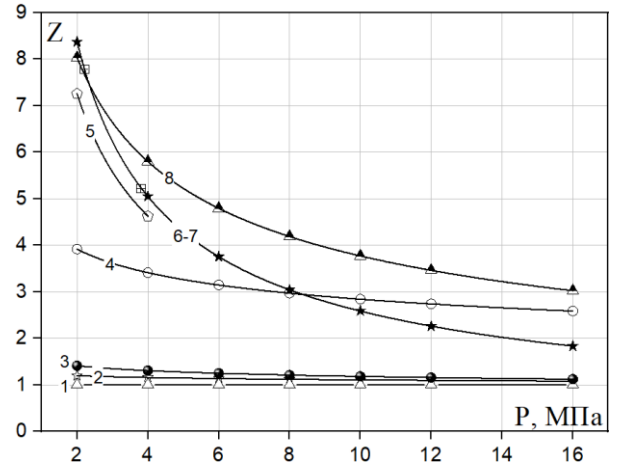


Рисунок 3.25 – Зависимость эффективности действия катализатора (ФМС) от давления при горении ТНФ:

- 1 – 3%ФМС; 2 – 3%ФМС+1%УМ-76;
- 3 – 3%ФМС+1%УНТ;
- 4 – 9%ФМС+3%УНТ; 5 – 15%ФМС;
- 6 – 25%ФМС; 7 – 35%ФМС;
- 8 – 15%ФМС+5%УНТ;

Таблица 3.13 – Параметры горения ТНФ с катализатором (ФМС)

№	Катализатор	$U=Vp^\nu$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	ν	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	-
2	3%ФМС	0,96	0,73	1,5 - 18	1,59	1
3	15%ФМС	10,93	0,08	1 - 5	11,55	7,26
4	25%ФМС	13,33	0,00	0,8 - 16	13,33	8,38
5	35%ФМС	13,29	0,00	0,5 - 5	13,33	8,38
6	3%ФМС+1%УМ-76	1,19	0,68	1,5 - 18	1,91	1,20
7	3%ФМС+1%УНТ	1,46	0,62	1,5 - 18	2,24	1,41
8	9%ФМС+3%УНТ	4,32	0,53	1 - 15	6,24	4
9	15%ФМС+5%УНТ	10,68	0,26	0,8 - 15	12,79	8

3% ФМС в индивидуальном виде не оказывает влияния на скорость горения ТНФ, а большое количество ФМС (25%) без УНТ значительно повышает скорость горения в изученном интервале давления 0,8 – 16 МПа, при этом значение $\nu = 0$. Для этого образца скорость горения значительно уменьшается ($U_{0,2} = 3,33$ мм/с) с уменьшением давления. В присутствии углеродных материалов скорость горения увеличивается: с УНТ $Z_2 = 1,4$, а с сажей $Z_2 = 1,2$. Эффективность действия катализаторов с ростом давления уменьшается, и соответственно, снижает значение „ ν ” с 0,73 до 0,68 – 0,62. С увеличением количества катализатора совместно с УНТ скорость горения повышается, при этом тем больше, чем выше.

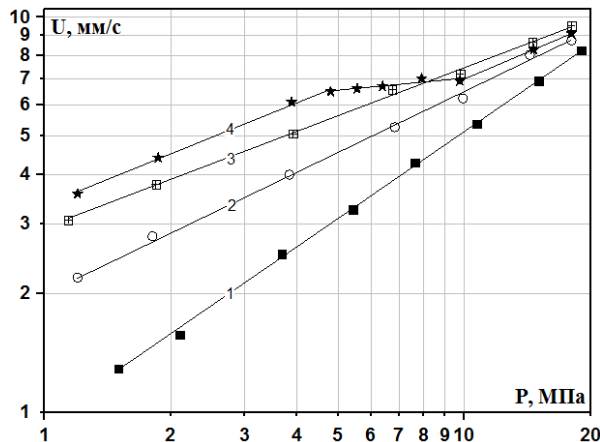


Рисунок 3.26 – Влияние катализатора (БХК) на скорость горения ТНФ:
 1 – без добавок; 2 – 3% БХК;
 3 – 3% БХК+1% УМ-76;
 4 – 3% БХК+1% УНТ.

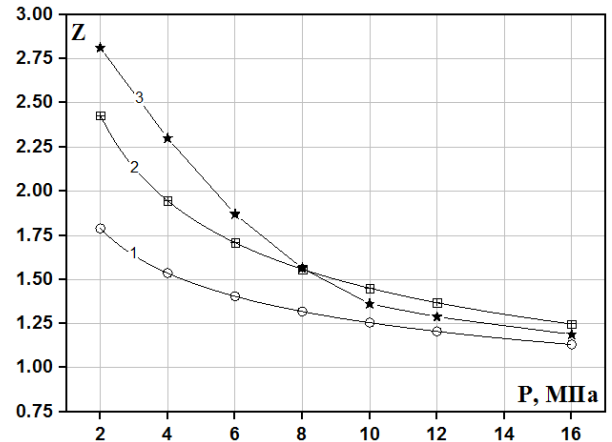


Рисунок 3.27 – Зависимость эффективности действия катализатора (БХК) от давления при горении ТНФ:
 1 – 3% БХК; 2 – 3% БХК+1% УМ-76;
 3 – 3% БХК+1% УНТ.

Таблица 3.14 – Параметры горения ТНФ с катализатором (БХК)

№	Катализатор	$U=Vp^\nu$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	ν	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,96	0,73	1- 18	1,59	-
2	3% БХК	2,00	0,51	1- 18	2,85	1,79
3	3% БХК+1% УМ-76	2,91	0,41	1- 18	3,87	2,43
4	3% БХК+1% УНТ	3,30	0,44	1,5 - 5	4,48	2,82
		5,45	0,11	5 - 10		
		2,48	0,45	10 - 18		

На горение ТНФ несколько более влияние оказывает БХК, особенно, в сочетании с УНТ ($Z_2 = 2,82$), при этом значение „ ν ” уменьшает с 0,73 до 0,11.

3.2.4 Тринитрозорезорцин (ТНР)

Результаты исследований представлены на рис (3.28 – 3.39) и табл. (3.15 – 3.19).

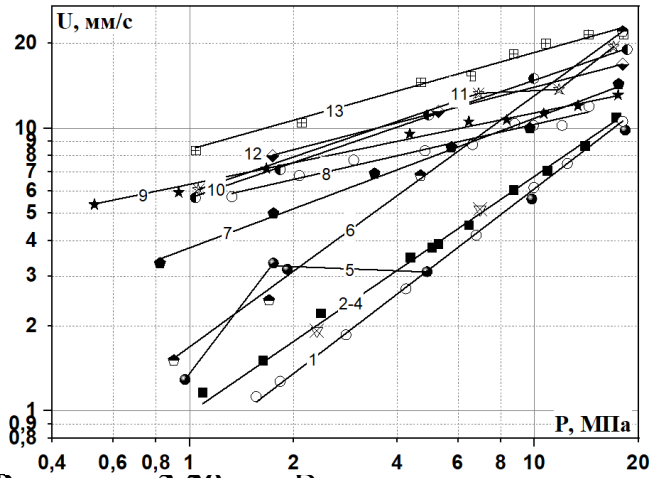


Рисунок 3.28 – Влияние катализатора (СН) на скорость горения ТНР:
 1 – 3%СН; 2 – без добавок; 3 – 6%СН;
 4 – 3%СН+0,5%УНТ; 5 – 15%СН;
 6 – 6%СН+1%УНТ; 7 – 3%СН+1,5%УНТ;
 8 – 3%СН+1%УМ-76; 9 – 3%СН+1%УНТ;
 10 – 15%СН+5%УНТ;
 11 – 9%СН+3%УНТ;
 12 – 6%СН+3%УНТ; 13 – 6%СН+2%УНТ.

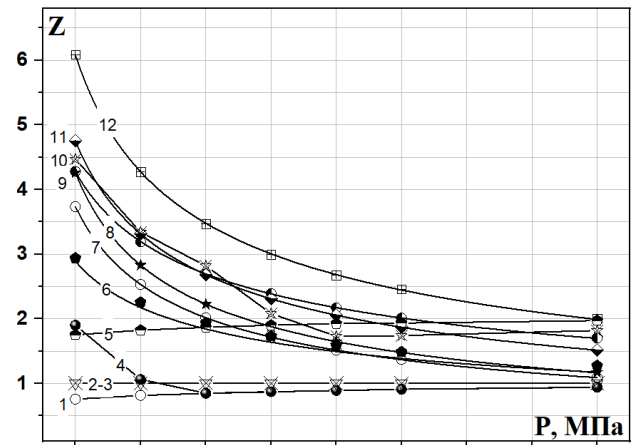


Рисунок 3.29 – Зависимость эффективности действия СН от давления при горении ТНР:
 1 – 3%СН; 2 – 6%СН;
 3 – 3%СН+0,5%УНТ; 4 – 15%СН;
 5 – 6%СН+1%УНТ; 6 – 3%СН+1,5%УНТ;
 7 – 3%СН+1%УМ-76; 8 – 3%СН+1%УНТ;
 9 – 15%СН+5%УНТ;
 10 – 9%СН+3%УНТ;
 11 – 6%СН+3%УНТ; 12 – 6%СН+2%УНТ.

Таблица 3.15 – Параметры горения ТНР с катализатором (СН)

№	Катализатор	U=Br ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δр, МПа		
1	Без добавок	0,99	0,84	1 - 18	1,77	-
2	3%СН	0,70	0,94	1 - 18	1,34	0,76
3	3%СН+1%УМ-76	5,44	0,28	1 - 18	6,61	3,73
4	3%СН+0,5%УНТ	0,99	0,84	1 - 18	1,77	1
5	3%СН+1%УНТ	6,35	0,25	0,5 - 18	7,55	4,26
6	3%СН+1,5%УНТ	3,78	0,46	1 - 18	5,20	2,94
7	6%СН	0,99	0,84	1 - 18	1,77	1
8	6%СН+1%УНТ	1,66	0,90	1 - 18	3,10	1,75
9	6%СН+2%УНТ	8,29	0,35	1 - 18	10,57	5,94
10	6%СН+3%УНТ	6,74	0,32	1 - 18	8,41	4,75
11	9%СН+3%УНТ	5,92	0,42	1 - 7	7,92	4,47
		11,82	0,00	7 - 12		
		1,31	0,95	12 - 18		
12	15%СН	1,36	0,61	1 - 1,8	3,35	1,90
		3,35	0,00	1,8 - 5		
		0,70	0,94	5 - 18		
13	15%СН+5%УНТ	5,66	0,42	1 - 18	7,57	4,28

3% СН без сажи или УНТ несколько снижают скорость горения ТНР, однако в присутствии углеродных материалов она значительно увеличивается: с УНТ $Z_2 = 4,26$, а с сажей $Z_2 = 3,73$, в результате чего значение „ v ” существенно снижает с 0,84 до 0,28 – 0,25. С увеличением количества катализатора с УНТ в 2 раза (с 4% до 8%) значение Z_2 повышается с 4,26 до 6, т.е. скорость горения в $\sim 1,4$ раза увеличивается, а при увеличении в 5 раз (20%) (соотношение 3:1) каталитический эффект снижается ($Z_2 = 4,28$), вероятно, за счет значительного уменьшения теплоты горения: так, максимальная температура уменьшается на 1042 К (с 2708 К (ТНР без катализатора) до 1666 К (ТНР+15%СН+5%УНТ)).

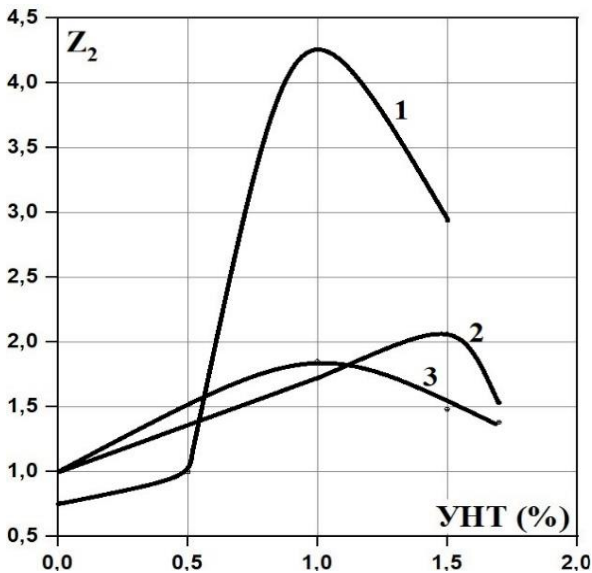


Рисунок 3.30 – Эффективность действия катализаторов при различном его соотношении с УНТ на скорость горения ВВ при давлении 2 МПа:
1 – ТНР+3%СН;
2 – ТНФ+0,9%СМ+2,1%СН;
3 – ТЭН+3%СН;

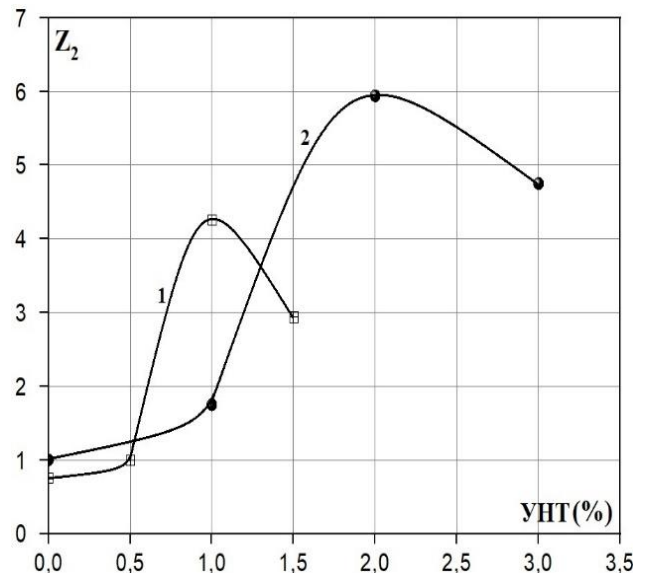


Рисунок 3.31 – Эффективность действия СН при различном его соотношении с УНТ на скорость горения ТНР при давлении 2 МПа:
1 – 3%СН; **2** – 6%СН.

Зависимость эффективности комбинированного катализатора от соотношения катализатора и УНТ имеет экстремальный характер: величина Z_{\max} находится при соотношении 3:1 (рис. 3.30). При вводе 3% катализатора это соотношение равно 3:1. Такое же соотношение (3:1) наблюдается и при 6% катализатора (6%СН + 2%УНТ) (рис. 3.31), при котором каталитический эффект выше, чем при 3%СН + 1%УНТ. Поэтому не

удивительно, что 3%СН + 1%УНТ оказывают существенное большее влияние на скорость горения ТНР, чем 6%СН + 1%УНТ (рис. 3.28 и табл. 3.15). Это обусловлено тем, что при небольшом количестве УНТ, образующийся каркас не способен удержать повышенное количество СН.

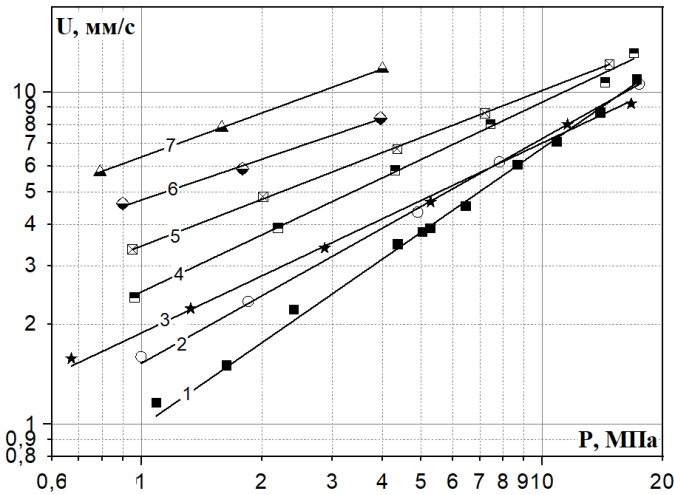


Рисунок 3.32 – Влияние катализаторов (СМ и SalPb) на скорость горения ТНР:

- 1 – без добавок; 2 – 3%СМ;
3 – 3%СМ+1%УМ-76; 4 – 3%SalPb;
5 – 3%СМ+1%УНТ;
6 – 3%SalPb+1%УНТ;
7 – 6%SalPb+2%УНТ.

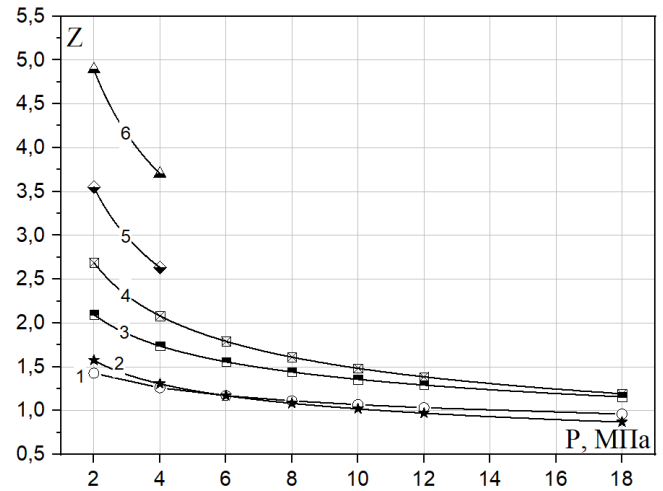


Рисунок 3.33 – Зависимость эффективности действия катализаторов (СМ и SalPb) от давления при горении ТНР:

- 1 – 3%СМ; 2 – 3%СМ+1%УМ-76;
3 – 3%SalPb; 4 – 3%СМ+1%УНТ;
5 – 3%SalPb+1%УНТ;
6 – 6%SalPb+2%УНТ.

Таблица 3.16 – Параметры горения ТНР с катализаторами (СМ и SalPb)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,99	0,84	1 - 18	1,77	-
2	3%СМ	1,60	0,66	1 - 18	2,53	1,43
3	3%СМ+1%УМ-76	1,88	0,57	1 - 18	2,79	1,58
4	3%СМ+1%УНТ	3,44	0,47	1 - 18	4,76	2,69
5	3%SalPb	2,50	0,57	1 - 18	3,71	2,10
6	3%SalPb+1%УНТ	4,73	0,41	0,9 - 4	6,28	3,55
7	6%SalPb+2%УНТ	6,38	0,44	0,9 - 4	8,66	4,89

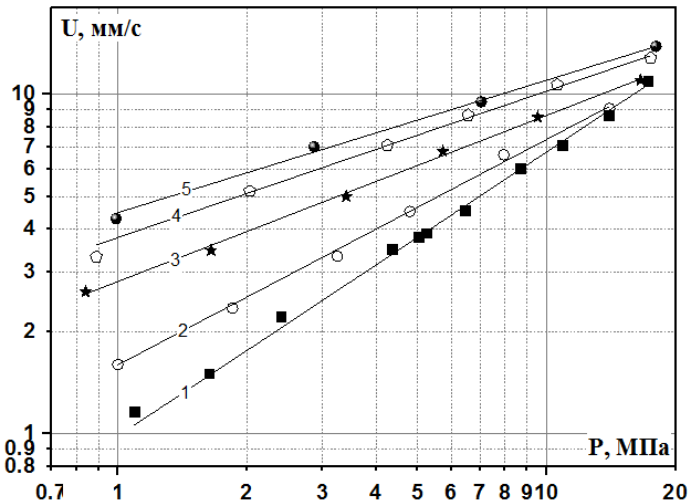


Рисунок 3.34 – Влияние комбинированной добавки (СМ+СН) на скорость горения ТНР:

- 1 – без добавок; 2 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ.

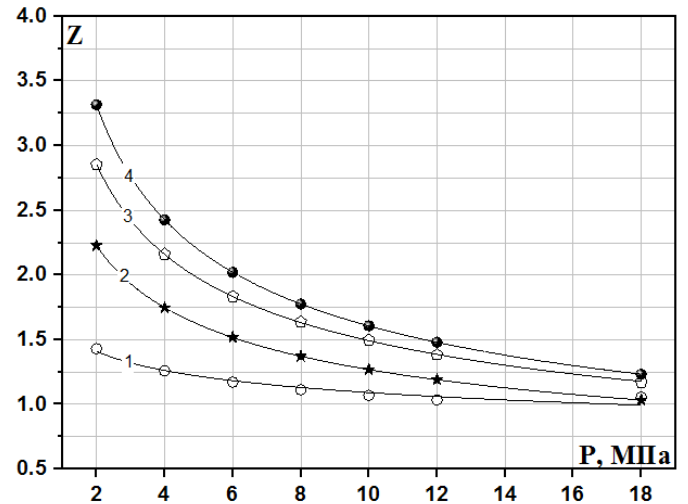


Рисунок 3.35 – Зависимость эффективности действия (СМ+СН) от давления при горении ТНР:

- 1 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 2 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ.

Таблица 3.17 – Параметры горения ТНР с комбинированной добавки (СМ+СН)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,99	0,84	1 - 18	1,77	-
2	0,9%СМ+2,1% СН	1,60	0,66	1 - 18	2,53	1,43
3	0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76	2,81	0,49	1 - 18	3,95	2,23
4	0,9% СМ+2,1%СН+1%УНТ	3,79	0,43	1 – 18	5,11	2,89
5	0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ	4,48	0,39	1 – 18	5,87	3,32

3%СМ и комбинированный катализатор (0,9%СМ + 2,1%СН) в индивидуальном виде влияют на горение ТНР ($Z_2 = 1,43$). В присутствии углеродных материалов эффективность действия катализаторов повышается: для СМ с УНТ $Z_2 = 2,7$, а с сажей $Z_2 = 1,6$; для комбинированной добавки с УНТ $Z_2 = 2,9$, а с сажей $Z_2 = 2,2$. Значение Z с ростом давления уменьшается, и соответственно, снижает значение „ v ” с 0,84 до 0,57 – 0,43.

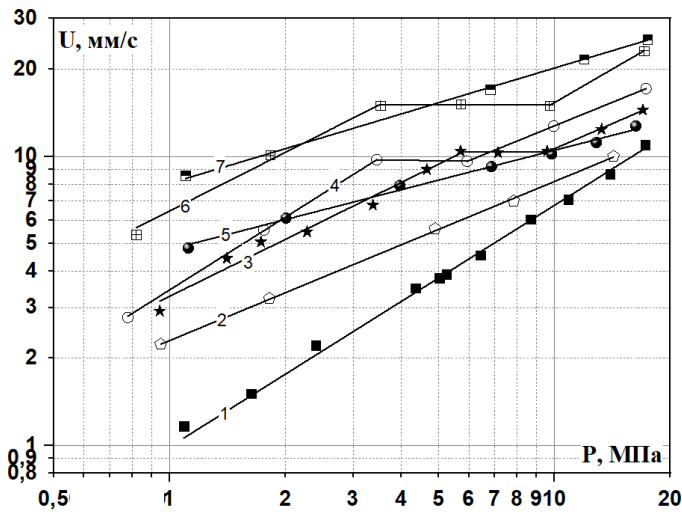


Рисунок 3.36 – Влияние катализатора (ФМС) на скорость горения ТНР:

- 1 – без добавок; 2 – 3%ФМС;
- 3 – 3%ФМС+1%УМ-76;
- 4 – 3%ФМС+1%УНТ;
- 5 – 3%ФМС+1,5%УНТ;
- 6 – 6%ФМС+2%УНТ;
- 7 – 15%ФМС+5%УНТ.

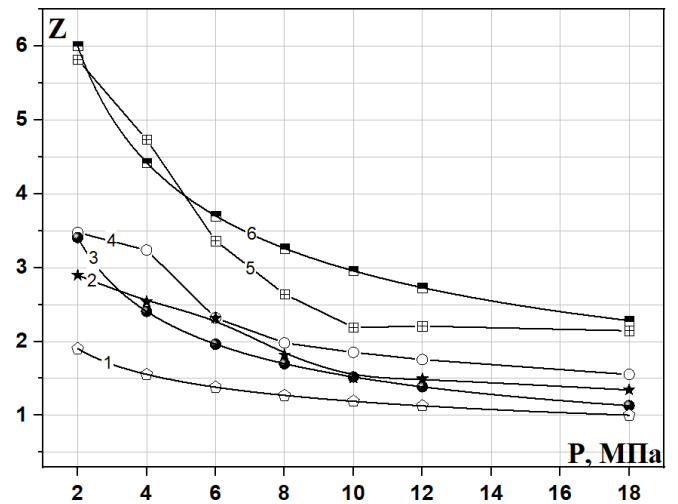


Рисунок 3.37 – Зависимость эффективности действия катализатора (ФМС) от давления при горении ТНР:

- 1 – 3%ФМС; 2 – 3%ФМС+1%УМ-76;
- 3 – 3%ФМС+1%УНТ;
- 4 – 3%ФМС+1,5%УНТ;
- 5 – 6%ФМС+2%УНТ.
- 6 – 15%ФМС+5%УНТ.

Таблица 3.18 – Параметры горения ТНР с катализатором (ФМС)

№	Катализатор	$U=Vp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,99	0,84	1 - 18	1,77	-
2	3%ФМС	2,30	0,55	1 - 18	3,37	1,90
3	3%ФМС+1%УМ-76	3,27	0,65	1 - 6	5,13	2,90
		10,33	0,00	6 - 10		
		2,82	0,58	10 - 18		
4	3%ФМС+1%УНТ	4,76	0,34	1 - 18	6,03	3,41
5	3%ФМС+1,5%УНТ	3,45	0,84	1 - 3,5	6,18	3,49
		9,98	0,00	3,5 - 6		
		3,66	0,54	6 - 18		
6	6%ФМС+2%УНТ	6,47	0,67	1 - 3,5	10,29	5,81
		15,06	0,00	3,5 - 10		
		2,60	0,77	10 - 18		
7	15%ФМС+5%УНТ	8,06	0,40	1 - 18	10,64	6

3%ФМС в индивидуальном виде оказывает значительное влияние на скорость горения ТНР ($Z_2 = 1,9$), а в присутствии сажи и УНТ достигается наибольший

каталитический эффект: с УНТ $Z_2 = 3,4$, а с сажей $Z_2 = 2,9$, и значение „ v ” снижается с 0,84 до 0,34 – 0,00. С увеличением количества катализатора совместно с УНТ скорость горения повышается, при этом тем больше, чем выше.

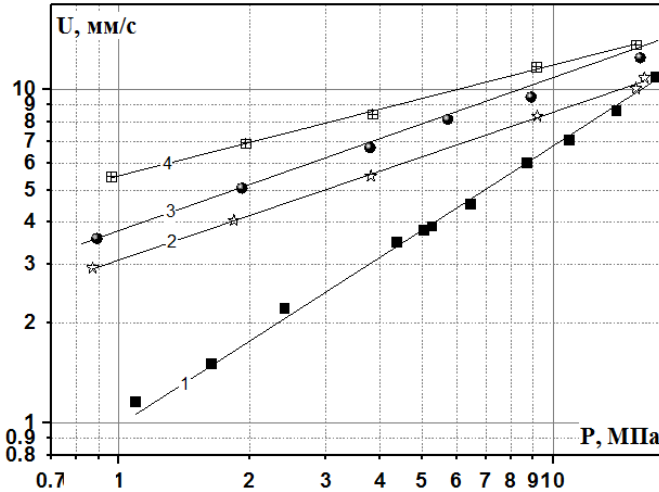


Рисунок 3.38 – Влияние катализатора (БХК) на скорость горения ТНР:

- 1 – без добавок; 2 – 3% БХК;
3 – 3% БХК+1% УМ-76;
4 – 3% БХК+1% УНТ.

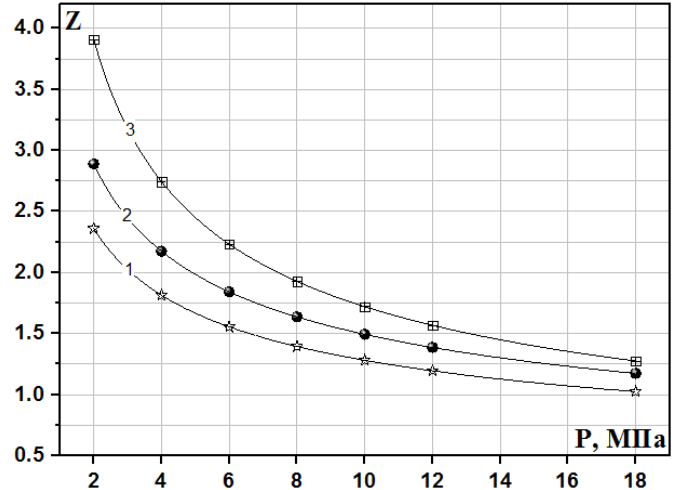


Рисунок 3.39 – Зависимость эффективности действия БХК от давления при горении ТНР:

- 1 – 3% БХК; 2 – 3% БХК+1% УМ-76;
3 – 3% БХК+1% УНТ.

Таблица 3.19 – Параметры горения ТНР с катализатором (БХК)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,99	0,84	1 - 18	1,77	-
2	3% БХК	3,04	0,46	1 - 18	4,18	2,36
3	3% БХК+1% УМ-76	3,80	0,43	1 - 18	5,12	2,89
4	3% БХК+1% УНТ	5,51	0,33	1 - 18	6,93	3,92

На горение ТНР несколько более влияние оказывает БХК, особенно, в сочетании с УНТ ($Z_2 = 3,92$), при этом значение „ v ” уменьшает с 0,84 до 0,33.

3.2.5 Динитрофенол (ДНФ)

Результаты исследований представлены на рис (3.40 – 3.43) и табл. (3.20 – 3.21), из которых следует, что:

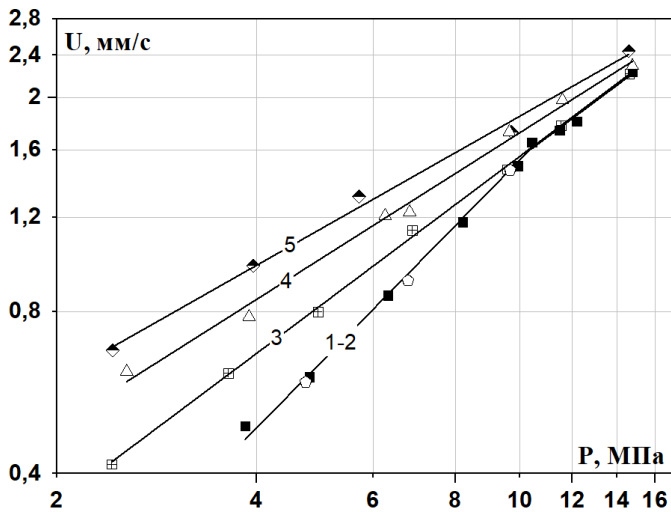


Рисунок 3.40 – Влияние катализаторов на скорость горения ДНФ:
1 – без добавок; **2** – 3%СН;
3 – 3%СН+1%УМ-76;
4 – 3%СН+1%УНТ; **5** – 3%СН+1,5%УНТ.

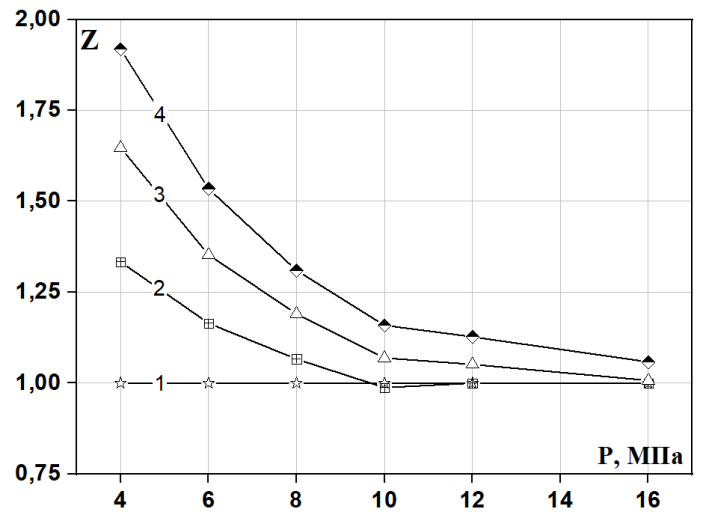


Рисунок 3.41 – Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении ДНФ:
1 – 3%СН; **2** – 3%СН+1%УМ-76;
3 – 3%СН+1%УНТ; **4** – 3%СН+1,5%УНТ.

Таблица 3.20 – Параметры горения ДНФ с катализатором (СН)

№	Катализатор	$U=Bp^\nu$			U_4 , мм/с	Z_4
		B , [мм/(с·МПа)]	ν	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,09	1,25	4 – 10	0,51	-
		0,19	0,92	10 - 15		
2	3%СН	0,09	1,25	4 – 10	0,51	1
		0,19	0,92	10 - 15		
3	3%СН+1%УМ-76	0,19	0,92	4 - 15	0,68	1,33
4	3%СН+1%УНТ	0,29	0,77	4 - 15	0,84	1,65
5	3%СН+1,5%УНТ	0,37	0,70	4 - 15	0,98	1,92

СН влияет на скорость горения ДНФ только при введении и совместно с сажей и УНТ, при этом каталитический эффект с УНТ выше, чем с сажей: с УНТ $Z_2 = 1,65$, а с сажей – $Z_2 = 1,33$, и значение „ ν ” уменьшается с 1,25 до 0,92 – 0,77.

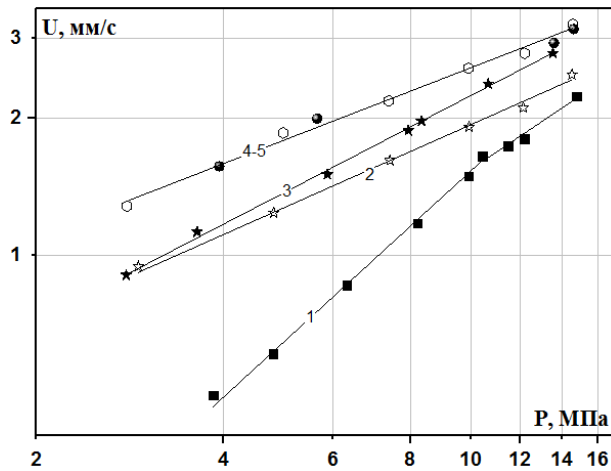


Рисунок 3.42 – Влияние катализатора (БХК) на скорость горения ДНФ:
1 – без добавок; **2** – 3% БХК;
3 – 3% БХК+1% УМ-76;
4 – 3% БХК+1% УНТ;
5 – 3% БХК+1,5% УНТ.

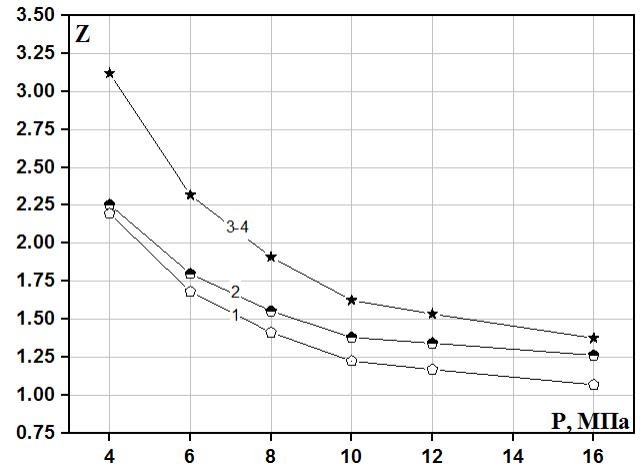


Рисунок 3.43 – Зависимость эффективности действия БХК от давления при горении ДНФ:
1 – 3% БХК; **2** – 3% БХК+1% УМ-76;
3 – 3% БХК+1% УНТ;
4 – 3% БХК+1,5% УНТ.

Таблица 3.21 – Параметры горения ДНФ с катализатором (БХК)

№	Катализатор	$U=Bp^v$			U_4 , мм/с	Z_4
		B , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	0,09	1,25	4 – 10	0,51	-
		0,19	0,92	10 - 15		
2	3% БХК	0,48	0,61	3 - 15	1,12	2,20
3	3% БХК+1% УМ-76	0,43	0,71	3 - 15	1,15	2,25
4	3% БХК+1% УНТ	0,75	0,54	3 - 15	1,59	3,12
5	3% БХК+1,5% УНТ	0,75	0,54	3 - 15	1,59	3,12

На горение ДНФ несколько более влияние оказывает БХК, особенно, в сочетании с УНТ ($Z_2 = 3,12$), при этом значение „ v ” уменьшает с 1,25 до 0,54.

3.3 Влияние катализаторов на скорость горения нитроминов и твёрдых нитроэфиров

3.3.1 Октоген (НМХ)

Результаты исследований представлены на рис (3.44 – 3.49) и табл. (3.22 – 3.24), из которых следует, что:

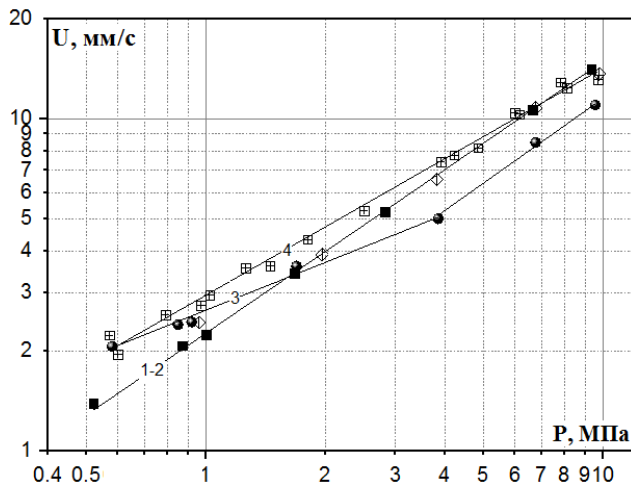


Рисунок 3.44 – Влияние комбинированной добавки (СМ+СН) на скорость горения НМХ:
1 – без добавок; **2** – 0,9%СМ+2,1%СН;
3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
4 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ.

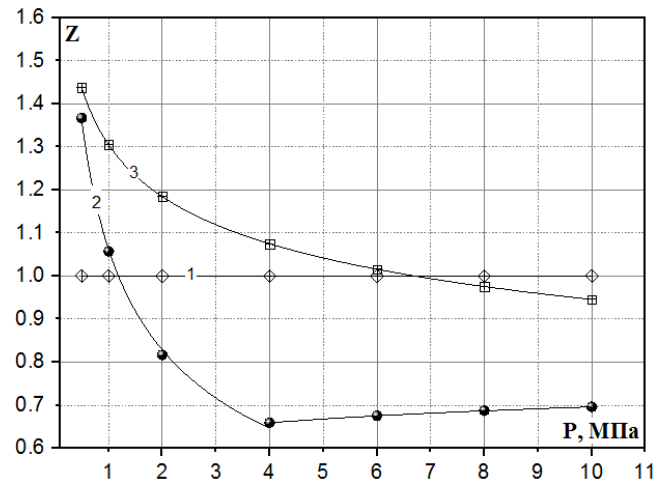


Рисунок 3.45 – Зависимость эффективности действия добавки (СМ+СН) от давления при горении НМХ:
1 – 0,9%СМ+2,1%СН;
2 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76;
3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ.

Таблица 3.22 – Параметры горения НМХ с комбинированной добавкой (СМ+СН)

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	2,26	0,82	0,5 - 10	3,99	-
2	0,9%СМ+2,1%СН	2,26	0,82	0,5 - 10	3,99	1
3	0,9%СМ+2,1%СН+1%УМ-76	2,65	0,48	0,5 - 4	3,26	0,82
		1,64	0,85	4 - 10		
4	0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ	2,95	0,68	0,5 - 10	4,73	1,20

Комбинированный катализатор (0,9%СМ + 2,1%СН) оказывает слабое влияние на горение НМХ только при введении и совместно с УНТ ($Z_2 = 1,2$), поэтому значение „v” уменьшается незначительно (с 0,82 до 0,68).

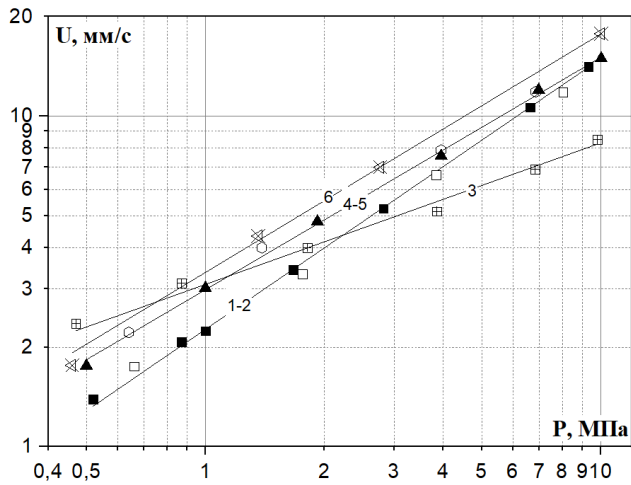


Рисунок 3.46 – Влияние различных добавок в сочетании с УНТ на скорость горения НМХ:

- 1 – без добавок; 2 – 3%СМ;
 3 – 3%СМ+2,5%УНТ;
 4 – 3%СН+2,5%УНТ;
 5 – 3%NiCO₃+2,5%УНТ;
 6 – 3%CuO+2,5%УНТ.

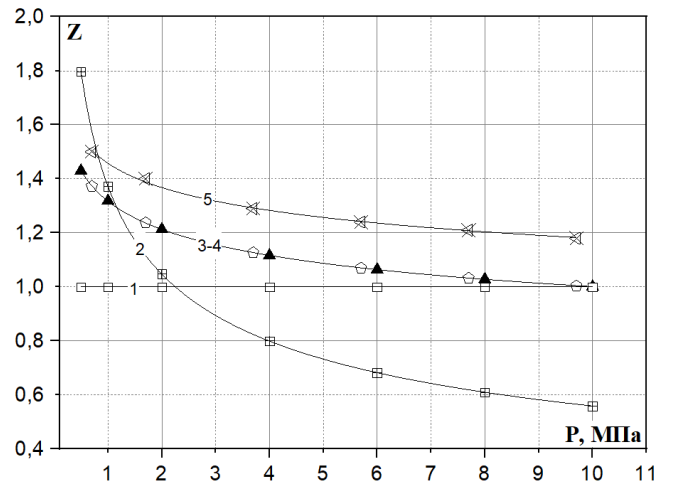


Рисунок 3.47 – Зависимость эффективности действия различных добавок в сочетании с УНТ от давления при горении НМХ:

- 1 – 3%СМ; 2 – 3%СМ+2,5%УНТ;
 3 – 3%СН+2,5%УНТ;
 4 – 3%NiCO₃+2,5%УНТ;
 5 – 3%CuO+2,5%УНТ.

Таблица 3.23 – Параметры горения НМХ с различными катализаторами

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	2,26	0,82	0,5 - 10	3,99	-
2	3%СМ	2,26	0,82	0,5 - 10	3,99	1
3	3%СМ+2,5%УНТ	3,10	0,43	0,5 - 10	4,18	1,05
4	3%CuO+2,5%УНТ	3,36	0,72	0,5 - 10	5,53	1,40
5	3%СН+2,5%УНТ	2,98	0,70	0,5 - 10	4,84	1,21
6	3%NiCO ₃ +2,5%УНТ	2,98	0,70	0,5 - 10	4,84	1,21

3% СМ в чистом виде совсем не оказывает влияния на горение НМХ, но в сочетании с 2,5%УНТ скорость горения повышается, особенно, при низком давлении ($Z_{0,5} = 1,8$), и значение „v” уменьшается с 0,82 до 0,43. СН в сочетании с УНТ также незначительно увеличивает скорость горения НМХ ($Z_2 = 1,2$), при этом значение „v” снижает с 0,82 до 0,70.

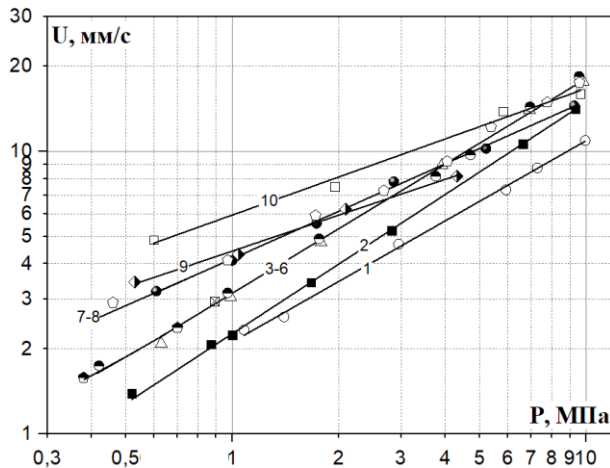


Рисунок 3.48 – Влияние ФМС в сочетании с сажей на скорость горения НМХ:

- 1 – 3%ФМС; 2 – без добавок;
 3 – 3%ФМС+1,5%УМ-76; 4 – 6%ФМС;
 5 – 3%ФМС+3,5%УМ-76; 6 – 5%УНТ;
 7 – 3%ФМС+2,5%УМ-76;
 8 – 3%ФМС+2,5%УНТ;
 9 – 6%ФМС+3%УНТ;
 10 – 6%ФМС+5%УНТ.

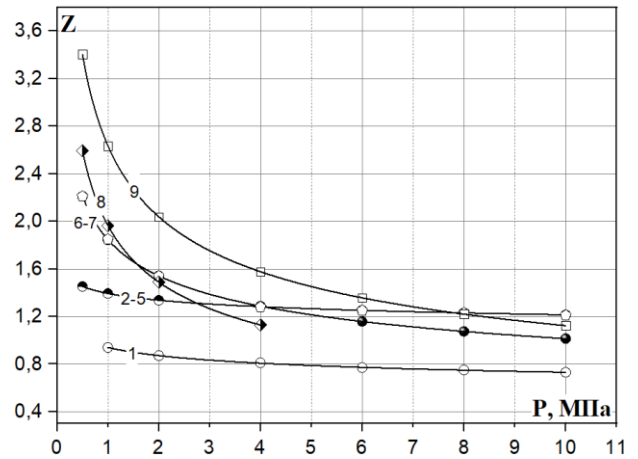


Рисунок 3.49 – Зависимость эффективности действия ФМС в сочетании с сажей от давления при горении НМХ:

- 1 – 3%ФМС; 2 – 3%ФМС+1,5%УМ-76;
 3 – 6%ФМС; 4 – 3%ФМС+3,5%УМ-76;
 5 – 5%УНТ; 6 – 3%ФМС+2,5%УМ-76;
 7 – 3%ФМС+2,5%УНТ;
 8 – 6%ФМС+3%УНТ;
 9 – 6%ФМС+5%УНТ.

Таблица 3.24 – Параметры горения НМХ с катализатором (ФМС)

№	Катализатор	$U=Vp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	2,26	0,82	0,5 - 10	3,99	-
2	3%ФМС	2,12	0,71	1 - 10	3,47	0,87
3	3%ФМС+1,5%УМ-76	3,15	0,76	0,5 - 10	5,33	1,34
4	3%ФМС+2,5%УМ-76	4,17	0,56	0,5 - 10	6,15	1,54
5	3%ФМС+3,5%УМ-76	3,15	0,76	0,5 - 10	5,33	1,34
6	3%ФМС+2,5%УНТ	4,33	0,54	0,5 - 4	6,30	1,58
		3,15	0,76	4 - 10		
7	6%ФМС+3%УНТ	4,44	0,42	0,5 - 5	5,94	1,50
8	6%ФМС	3,15	0,76	0,5 - 5	5,33	1,34
9	5%УНТ	3,15	0,76	0,5 - 5	5,33	1,34
10	6%ФМС+5%УНТ	5,95	0,45	0,5 - 10	8,13	2,04

3%ФМС в индивидуальном виде несколько снижается скорость горения НМХ, но введение 2,5% сажи и УНТ приводит к повышению действия катализатора ФМС ($Z_2 \sim 1,5 - 1,6$), в результате чего значение „ v ” снижается с 0,82 до 0,56 – 0,54. С увеличением

количества катализатора совместно с УНТ в 2 раза скорость горения повышается в ~ 2 раза при давлении 2 МПа и значение „ v ” уменьшается с 0,82 до 0,45.

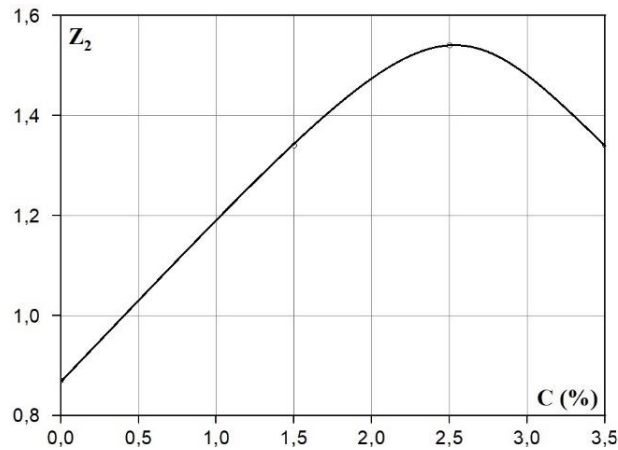


Рисунок 3.50 – Эффективность действия ФМС при различном его соотношении с сажей на скорость горения НМХ при давлении 2 МПа.

При постоянном количестве катализатора (3%ФМС) зависимость значения Z от содержания сажи носит экстремальный характер; величина Z_{\max} находится при соотношении 3:2,5.

3.3.2 Нитрогуанидин (НГУ)

Результаты исследований представлены на рис (3.51 – 3.52) и табл. 3.25.

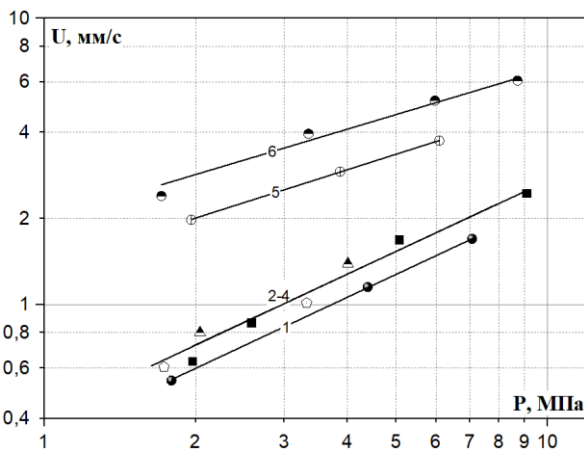


Рисунок 3.51 – Влияние различных добавок в сочетании с УНТ на скорость горения НГУ:

- 1 – 3%СН+1%УНТ; 2 – без добавок;
- 3 – 3%СН; 4 – 3%ФМС;
- 5 – 6%ФМС+2%УНТ;
- 6 – 3%ФМС+1%УНТ.

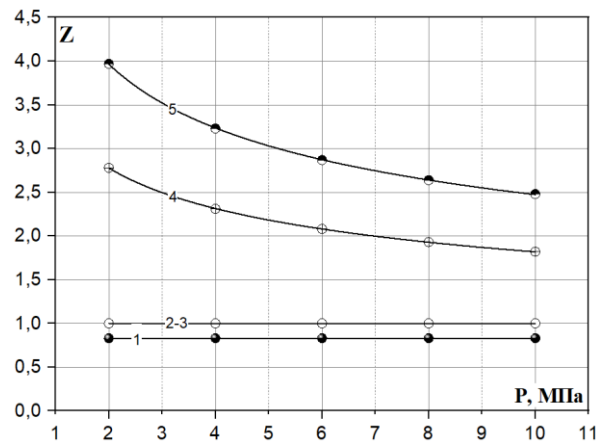


Рисунок 3.52 – Зависимость эффективности действия различных добавок в сочетании с УНТ от давления при горении НГУ:

- 1 – 3%СН+1%УНТ; 2 – 3%СН;
- 3 – 3%ФМС; 4 – 6%ФМС+2%УНТ;
- 5 – 3%ФМС+1%УНТ.

Таблица 3.25 – Параметры горения НГУ с катализаторами

№	Катализатор	U=Br ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,41	0,82	2 - 10	0,72	-
2	3%СН	0,41	0,82	2 - 10	0,72	1
3	3%СН +1%УНТ	0,34	0,82	2 - 7	0,60	0,83
4	3%ФМС	0,41	0,82	2 - 10	0,72	1
5	3%ФМС +1%УНТ	1,98	0,53	2 - 10	2,86	3,97
6	6%ФМС +2%УНТ	1,36	0,56	2 - 6	2,00	2,78

СН и ФМС не влияют на скорость горения НГУ, а в сочетании с УНТ значительное влияние на скорость горения оказывает только ФМС (Z₂ = 4), при этом значение „v” снижает с 0,82 до 0,53. С увеличением количества катализатора в сочетании с УНТ в 2 раза каталитический эффект уменьшается с 4 до 2,78.

3.3.3 Пентаэритриттетранитрат (ТЭН)

Результаты исследований представлены на рис (3.53 – 3.54) и табл. 3.26, из которых видно, что:

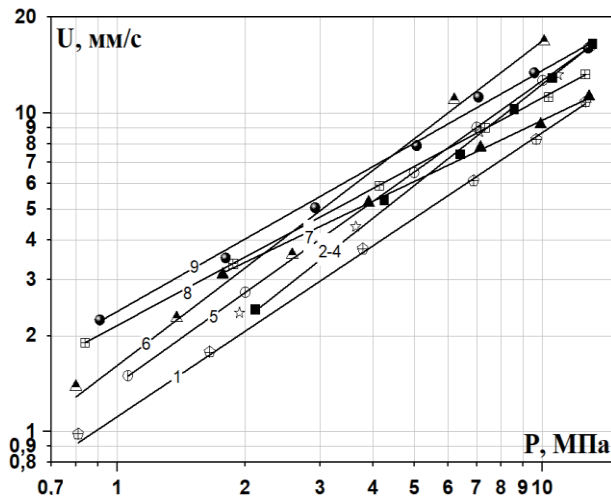


Рисунок 3.53 – Влияние различных добавок в сочетании с УНТ на скорость горения ТЭН:
1 – 3%СМ+1%УНТ; **2** – без добавок;
3 – 0,9%СМ+2,1%СН;
4 – 3%СН+1%УНТ; **5** – 3%ФМС;
6 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ;
7 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ;
8 – 3%ФМС+1%УНТ;
9 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ.

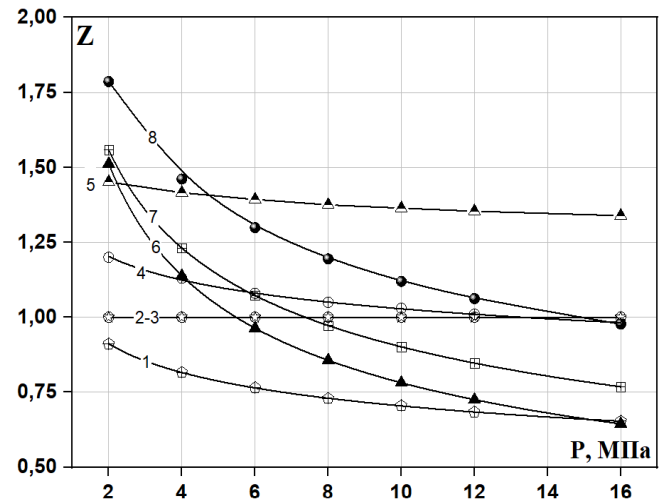


Рисунок 3.54 – Зависимость эффективности действия различных добавок в сочетании с УНТ от давления при горении ТЭН:
1 – 3%СМ+1%УНТ;
2 – 0,9%СМ+2,1%СН; **3** – 3%СН+1%УНТ;
4 – 3%ФМС;
5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ;
6 – 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ;
7 – 3%ФМС+1%УНТ;
8 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ.

Таблица 3.26 – Параметры горения ТЭН с катализаторами

№	Катализатор	U=Br ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	1,09	1,05	1,8 - 15	2,26	-
2	3%ФМС	1,41	0,95	1 - 15	2,72	1,20
2	3%СМ+1%УНТ	1,11	0,89	1 - 15	2,06	0,91
3	3%ФМС+1%УНТ	2,15	0,71	1 - 15	3,52	1,56
4	3%СН+1%УНТ	1,09	1,05	1 - 15	2,26	1
5	0,9%СМ+2,1%СН	1,09	1,05	1 - 15	2,26	1
6	0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ	2,38	0,76	1 - 15	4,03	1,79
7	0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ	2,19	0,64	1 - 15	3,41	1,51
8	0,9%СМ+2,1%СН+1,7%УНТ	1,63	1,01	1 - 15	3,28	1,45

Из всех катализаторов только ФМС оказывает слабое влияние на горения ТЭН ($Z_2 = 1,2$), а в сочетании с УНТ наибольший каталитический эффект достигается ФМС и комбинированный катализатор (0,9%СМ + 2,1%СН): для 3%ФМС + 1%УНТ – $Z_2 = 1,56$, для 0,9%СМ + 2,1%СН + 1%УНТ – $Z_2 = 1,8$, и значение „v” уменьшает с 1,05 до 0,76 – 0,71. Характерно также, что с увеличением количества УНТ с 1% до 1,7% значение Z_2 для этого катализатора снижается с 1,8 до 1,45.

3.3.4 Коллоксилин и пирооксилин №1

Результаты исследований представлены на рис (3.55 – 3.58) и табл. (3.27 – 3.28), из которых следует, что все катализаторы в индивидуальном виде и в сочетании с УНТ оказывают слабое влияние на скорость горения коллоксилина и пирооксилина №1: для коллоксилина – $Z_2 = 1,3$, а для пирооксилина №1 – $Z_2 = 1,2$, при этом значения „v” уменьшают значительно (с 0,68 - 0,55 до 0,56 – 0,45).

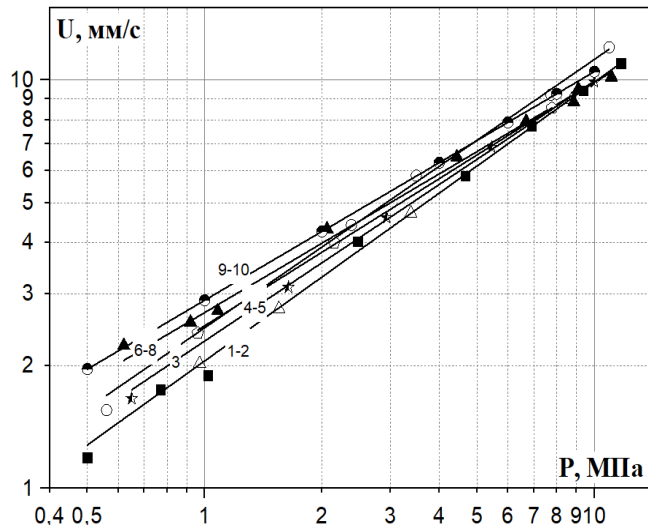


Рисунок 3.55 – Влияние катализаторов на скорость горения коллоксилина:

- 1** – без добавок; **2** – 0,9%СМ+2,1%СН;
3 – 3%СН; **4** – 3%СМ; **5** – 3%ФМС;
6 – 3%СН+1%УНТ;
7 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
8 – 1,8%СМ+4,2%СН+2%УНТ;
9 – 3%СМ+1%УНТ;
10 – 3%ФМС+1%УНТ.

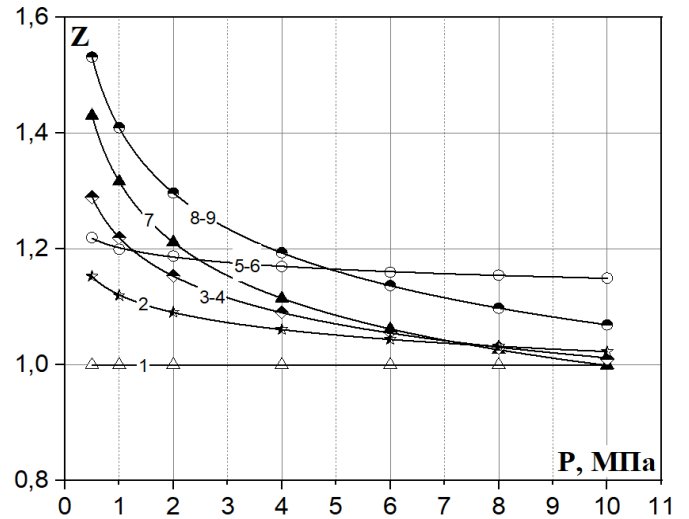


Рисунок 3.56 – Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении коллоксилина:

- 1** – 0,9%СМ+2,1%СН; **2** – 3%СН;
3 – 3%СМ; **4** – 3%ФМС;
5 – 3%СН+1%УНТ;
6 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
7 – 1,8%СМ+4,2%СН+2%УНТ;
8 – 3%СМ+1%УНТ;
9 – 3%ФМС+1%УНТ.

Таблица 3.27 – Параметры горения коллоксилина с различными катализаторами

№	Катализатор	$U=Vp^v$			U_2 , мм/с	Z_2
		V , [мм/(с·МПа)]	v	Δp , МПа		
1	Без добавок	2,05	0,68	0,5 - 11	3,28	-
2	0,9%СМ+2,1%СН	2,05	0,68	0,5 - 11	3,28	1
3	3%ФМС	2,50	0,60	0,5 - 11	3,79	1,15
4	3%СМ	2,50	0,60	0,5 - 11	3,79	1,15
5	3%СН	2,30	0,64	0,5 - 11	3,58	1,10
6	3%СН+1%УНТ	2,47	0,66	0,5 - 11	3,90	1,20
7	3%ФМС+1%УНТ	2,89	0,56	0,5 - 11	4,26	1,30
8	3%СМ+1%УНТ	2,89	0,56	0,5 - 11	4,26	1,30
9	0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ	2,47	0,66	0,5 - 11	3,90	1,20
10	1,8%СМ+4,2%СН+2%УНТ	2,81	0,53	0,5 - 11	4,06	1,24

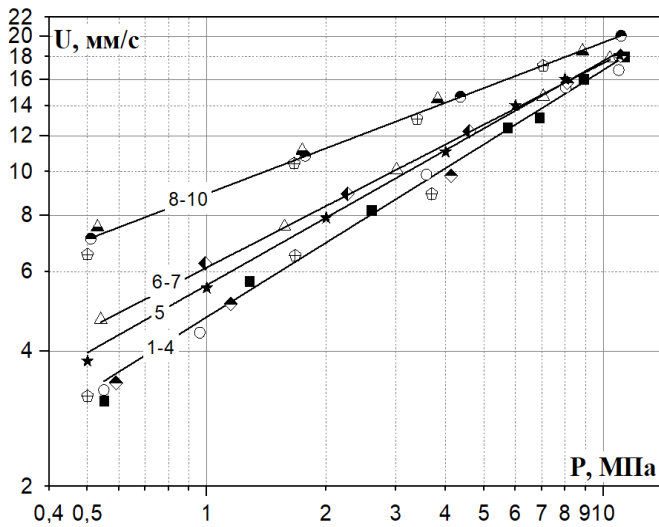


Рисунок 3.57 – Влияние катализаторов на скорость горения пироксилина №1:

- 1 – без добавок; 2 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 4 – 13%PbO₂; 5 – 3%СМ+1%УНТ;
 6 – 3%СН+1%УНТ;
 7 – 3%ФМС+1%УНТ;
 8 – 13%PbO₂+3%УНТ;
 9 – 13%PbO₂+4,5%УНТ;
 10 – 13%PbO₂+6%УНТ.

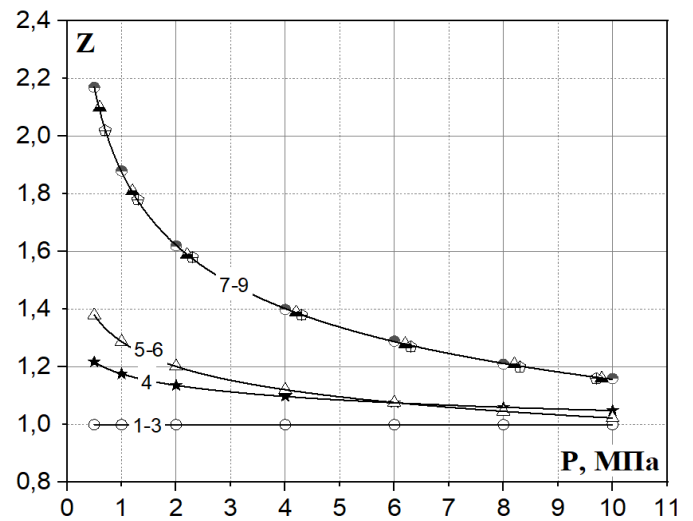


Рисунок 3.58 – Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении пироксилина №1:

- 1 – 0,9%СМ+2,1%СН;
 2 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 3 – 13%PbO₂; 4 – 3%СМ+1%УНТ;
 5 – 3%СН+1%УНТ; 6 – 3%ФМС+1%УНТ;
 7 – 13%PbO₂+3%УНТ;
 8 – 13%PbO₂+4,5%УНТ;
 9 – 13%PbO₂+6%УНТ.

Таблица 3.28 – Параметры горения пироксилина №1 с различными катализаторами

№	Катализатор	U=Bp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂
		B, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	4,76	0,55	0,1 - 11	6,97	-
2	0,9%СМ+2,1%СН	4,76	0,55	0,5 - 11	6,97	1
3	0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ	4,76	0,55	0,5 - 11	6,97	1
4	3%СМ+1%УНТ	5,60	0,50	0,5 - 11	7,92	1,14
5	3%СН+1%УНТ	6,13	0,45	0,5 - 11	8,37	1,20
6	3%ФМС+1%УНТ	6,13	0,45	0,5 - 11	8,37	1,20
7	13%PbO ₂	4,76	0,55	0,5 - 11	6,97	1
8	13%PbO ₂ +3%УНТ	8,93	0,34	0,5 - 11	11,30	1,62
9	13%PbO ₂ +4,5%УНТ	8,93	0,34	0,5 - 11	11,30	1,62
10	13%PbO ₂ +6%УНТ	8,93	0,34	0,5 - 11	11,30	1,62

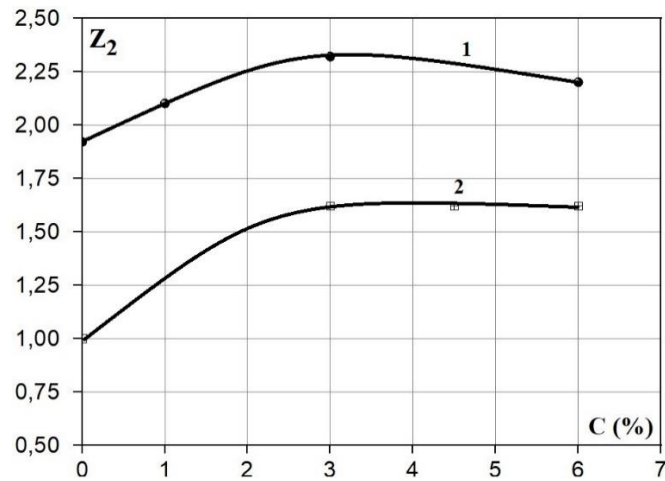


Рисунок 3.59 – Эффективность действия PbO₂ с углеродными материалами при различном соотношении на скорость горения НЦ при давлении 2 МПа:
1 – Коллоксилин+13%PbO₂+сажа [66]; **2** – Пироксилин №1+13%PbO₂+УНТ.

Характерно также, что для коллоксилина и пироксилина №1 при постоянном количестве PbO₂ (13%) зависимость значения Z от содержания сажи и УНТ носит экстремальный характер, при этом эффективность действия катализаторов на скорость горения пироксилина №1 (содержание азота ~ 13,5%) ниже, чем коллоксилина (содержание азота ~ 12%). Это связано с тем, что температура и скорость горения пироксилина №1 значительно выше, чем коллоксилина: температура на 508 К, а скорость горения в ~ 2,13 раза. Поэтому при горении пироксилина №1 возможность образования каркаса существенно ниже, чем при горения коллоксилина.

3.4 Влияние катализатора на температурный профиль в волне горения образцов ТНР, ТНФ и ТНТ

3.4.1 Тринитрорезорцин (ТНР)

Температурный профиль в волне горения образцов ТНР получали с использованием вольфрам-рениевых ленточных микротермопар толщиной 3-5 мкм [23,67]. Заряды порошкообразных ВВ с микротермопарами готовили следующим образом. В плексигласовую трубку внутренним диаметром 7 мм засыпали примерно половину навески вещества и фигурным пуансоном делали трапецевидное углубление с величиной площадки у вершины, равной плечу термопары (1 мм). В полученное углубление вставляли термопару так, чтобы её плечо лежало на площадке, после чего помещали вторую половину навески и слегка подпрессовывали её пуансоном. Собранный заряд с термопарой прессовали также, как для определения скорости горения. Сжигание образцов осуществляли в приборе постоянного давления в атмосфере азота. Для каждого образца проводили 4 - 5 опытов. В результате опытов получали осциллограммы зависимости температуры (T) от времени (τ), на которых определяли точку характерного перегиба при выходе спая термопары из реакционного слоя к-фазы в газовую зону. Температуру этой точки принимали за температуру поверхности ($T_{\text{п}}$). Затем, зная скорость горения образца, зависимость $T(\tau)$ перестраивали в зависимость $T(x)$, полагая, что при $x = 0$, $T = T_{\text{п}}$ [23,67].

Можно полагать, что значение $T_{\text{п}}$ для ТНР без добавок определено достаточно надежно. Это обусловлено тем, что на осциллограммах $T(\tau)$ при температуре ~ 600 К имеется участок различной протяженности почти с постоянной температурой. Это связано с налипаем на спай термопары жидкого ТНР. После его испарения (разложения) термопара попадает в область повышенной температуры, показывая завышенный градиент температуры. Кроме того, на термограммах выше $T_{\text{п}}$ имеются небольшие участки с постоянной температурой или даже с её падением, что вероятно, происходит при попадании капелек жидкого ТНР на спай термопары в результате диспергирования их из реакционного слоя. Для образца с катализатором это не

наблюдается. В этом случае для определения $T_{\text{п}}$ на кривой $T(\tau)$ выделяли точку, предполагаемую как $T_{\text{п}}$, строили зависимость $T(x)$ и определяли коэффициент температуропроводности (χ) к-фазы. Затем с использованием этого коэффициента по уравнению Михельсона ($T = T_0 + (T_{\text{п}} - T_0) e^{(-U/\chi) \cdot x}$), предложенного для распределения температуры в прогретом слое, в котором тепловыделение не происходит, строили профиль температуры от предполагаемого значения $T_{\text{п}}$ в зоне над поверхностью горения, в которой протекают экзотермические реакции и профиль температуры должен отличаться от профиля в к-фазе, в которой реакции с введением тепла не происходят. Если в точке, принятой за $T_{\text{п}}$, наблюдалось расхождение с экспериментальной зависимостью $T(x)$, то температуру этой точки принимали за $T_{\text{п}}$. Также для подтверждения правильного выбора $T_{\text{п}}$ рассчитывали степень распада (η) ВВ в реакционном слое к-фазы при принятом значении $T_{\text{п}}$. Полагали, что она должна быть $\sim 20\%$, как это характерно для баллистических топлив различного состава [1,39,68,69].

На рис. 3.60 – 3.62 представлены температурные профили волны горения для исследуемых образцов, из которых определяли следующие параметры волны горения: T_1 – максимальная температура первого пламени; градиент температуры над поверхностью – dT/dx (ϕ) от $T_{\text{п}}$ до T_1 , который использовали при расчете теплового баланса к-фазы при горении; T_2 – температура конца темной зоны, в которой температура почти не изменяет её ширину (l_2) от T_1 до T_2 ; T_{max} – максимальная (экспериментальная) температура горения; рассчитывали температуру (T^*) в конденсированной фазе, с которой разогрев падает в ϵ раз и на осциллограмме определяли её расстояние (l^*) от $T_{\text{п}}$; а затем рассчитывали коэффициент температуропроводности (χ) к-фазы: $\chi = l^* \cdot U$, см²/с. Также, по программе REAL [56,57] рассчитывали максимальную температуру горения и температуру первого пламени (T_{NO}), при условии полного восстановления NO_2 только до NO . Эти данные сравнивали с экспериментальными значениями.

Для образца без катализатора можно выделить несколько характерных зон (рис.

3.60 и табл. 3.29): прогретый слой – от T_0 до температуры поверхности ($T_{\text{п}}$). В этом слое от T_0 (293 К) до температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 453 \text{ К}$ [70]) ТНР находится в твердом состоянии, затем, от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{п}}$ – в жидком, в узком слое которого происходит частичное его разложение, а образовавшиеся газообразные продукты диспергируют жидкий ТНР. К поверхности горения примыкает смешанная зона (диспергированные капли, пары ТНР и продукты его разложения). В этой зоне (называемой первичным пламенем) тепло выделяется в основном за счет восстановления NO_2 до NO и температура возрастает от $T_{\text{п}}$ до $T_1 \sim 1200 \text{ К}$. После T_1 имеется узкая ($\sim 0,14 \text{ мм}$) зона, в которой температура остается постоянной или слабо повышается до T_2 ; она называется темной зоной, которая отделяет первичное пламя от вторичного, в котором происходит взаимодействие NO с H_2 и CO и достигается максимальная температура горения. Вторичное пламя состоит из двух участков, на которых наблюдаются пульсации: первый – от T_2 до $\sim 1600 \text{ К}$, и второй – от 1600 К до $\sim 2000 \text{ К}$.

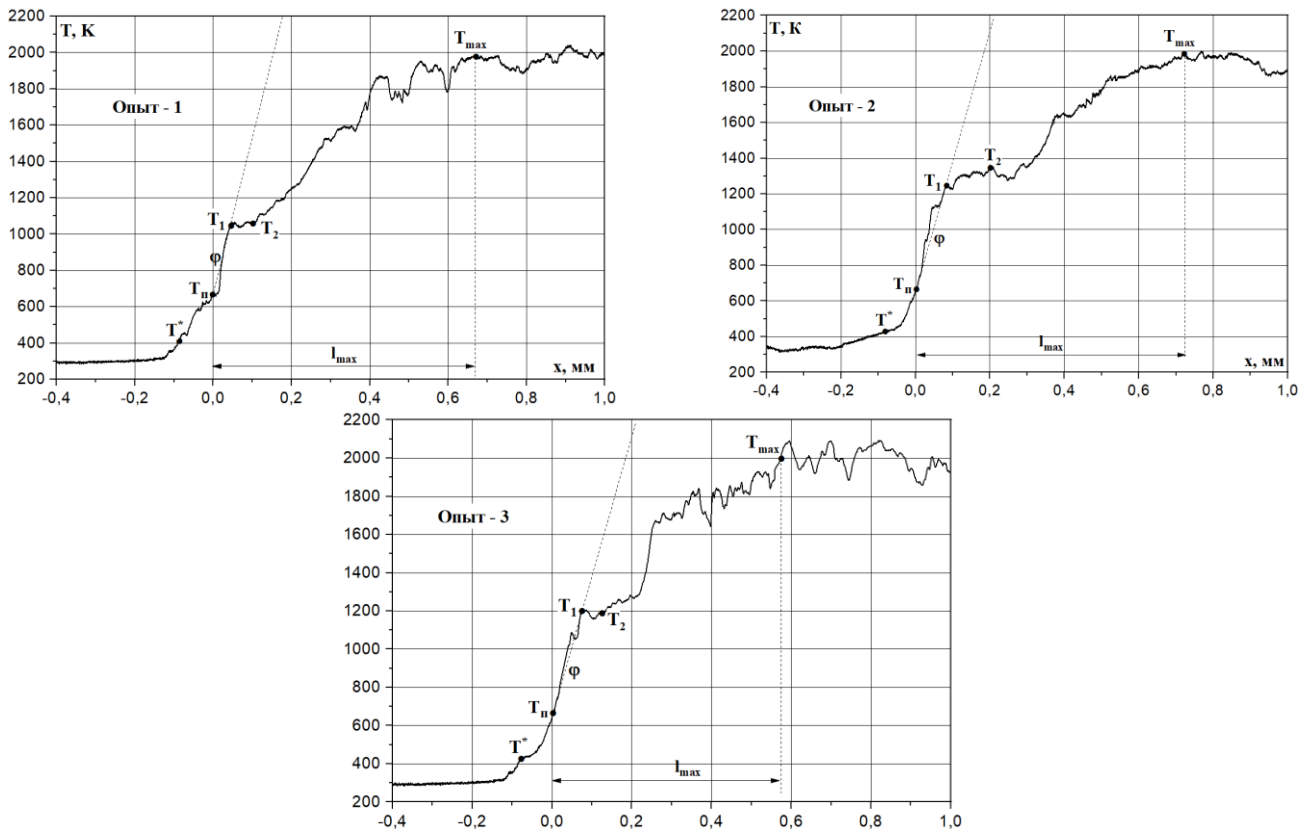


Рисунок 3.60 – Распределение температуры в волне горения ТНР без добавок при 2 МПа ($U = 1,77 \text{ мм/с}$)

Таблица 3.29 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНР без добавок при давлении 2 МПа

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	435	432	430	432	432 -2 +3
l^* , мм	0,083	0,080	0,080	0,081	0,081 -0,001 +0,002
T_{II} , К	693	684	669	685	683 -14 +10
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	8,89	8,33	7,85	8,97	8,50 -0,65 +0,47
T_{NO} , К (Расчёт)	1044				
l_{NO} , мм	0,038	0,035	0,038	0,044	0,038 -0,003 +0,006
T_1 , К	1080	1270	1200	1210	1200 -120 +80
l_1 , мм	0,045	0,072	0,068	0,060	0,060 -0,015 +0,012
T_2 , К	1056	1346	1165	1312	1220 -164 +126
l_2 , мм	0,103	0,200	0,108	0,134	0,136 -0,033 +0,064
T_r , К (Расчёт)	2708				
T_{max} , К	1980	1992	2000	2000	1993 -13 +7
l_{max} , мм	0,670	0,722	0,573	0,610	0,644 -0,071 +0,078
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,47	1,42	1,42	1,43	1,43 -0,01 +0,04

Кроме того, были проведены опыты ТНР с небольшим количеством сажи (0,3%), которая не влияет на скорость его горения, но устраняет пульсации температуры (рис. 3.61). На полученных осциллограммах четко определяется $T_{II} \sim 683$ К.

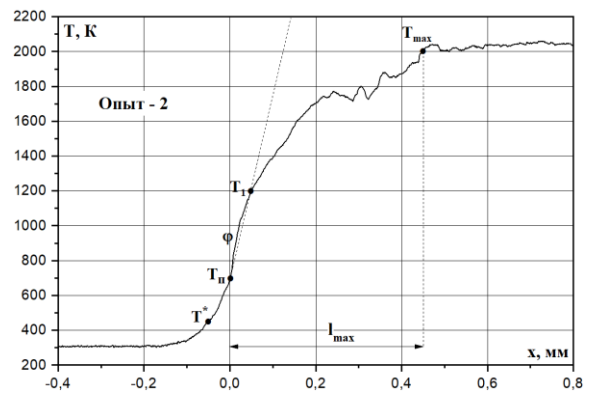
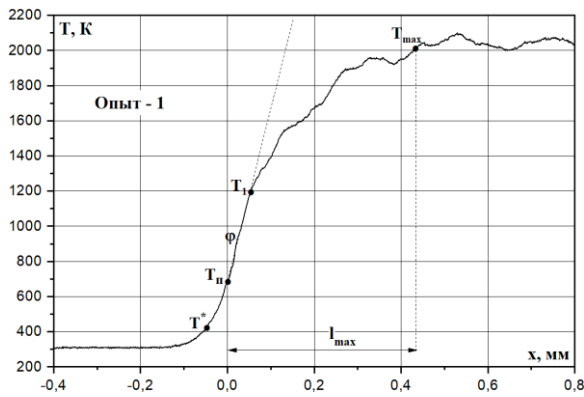


Рисунок 3.61 – Распределение температуры в волне горения ТНР + 0,3% УМ-76 при 2 МПа ($U = 1,77$ мм/с)

Таблица 3.30 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНР + 0,3% УМ-76 при давлении 2 МПа

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	439	437	437	438	438
l^* , мм	0,060	0,053	0,065	0,050	0,057
$T_{п}$, К	683	690	680	680	683
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	7,95	8,79	9,29	10,40	9,00
T_{NO} , К (расчёт)	1060				
l_{NO} , мм	0,030	0,028	0,025	0,022	0,026
T_1 , К	1200	1200	1200	1200	1200
l_1 , мм	0,065	0,058	0,056	0,050	0,057
T_{NO} , К (расчёт)	2680				
T_{max} , К	2000	2000	2000	2000	2000
l_{max} , мм	0,500	0,445	0,370	0,370	0,420
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,10	1,00	1,20	1,00	1,10

Для образца с катализатором и УНТ, зависимость $T(x)$ существенно отличается от рассмотренной ниже (рис. 3.62): на ней почти нет колебаний температуры в зонах горения. Они имеют меньшую ширину и между первичным и вторичным пламенем нет темной зоны. Влияние катализатора с УНТ на параметры волны горения ТНР показано в таблице 3.31. Отметим достаточно небольшое различие в значениях параметров волны горения, полученное в параллельных опытах.

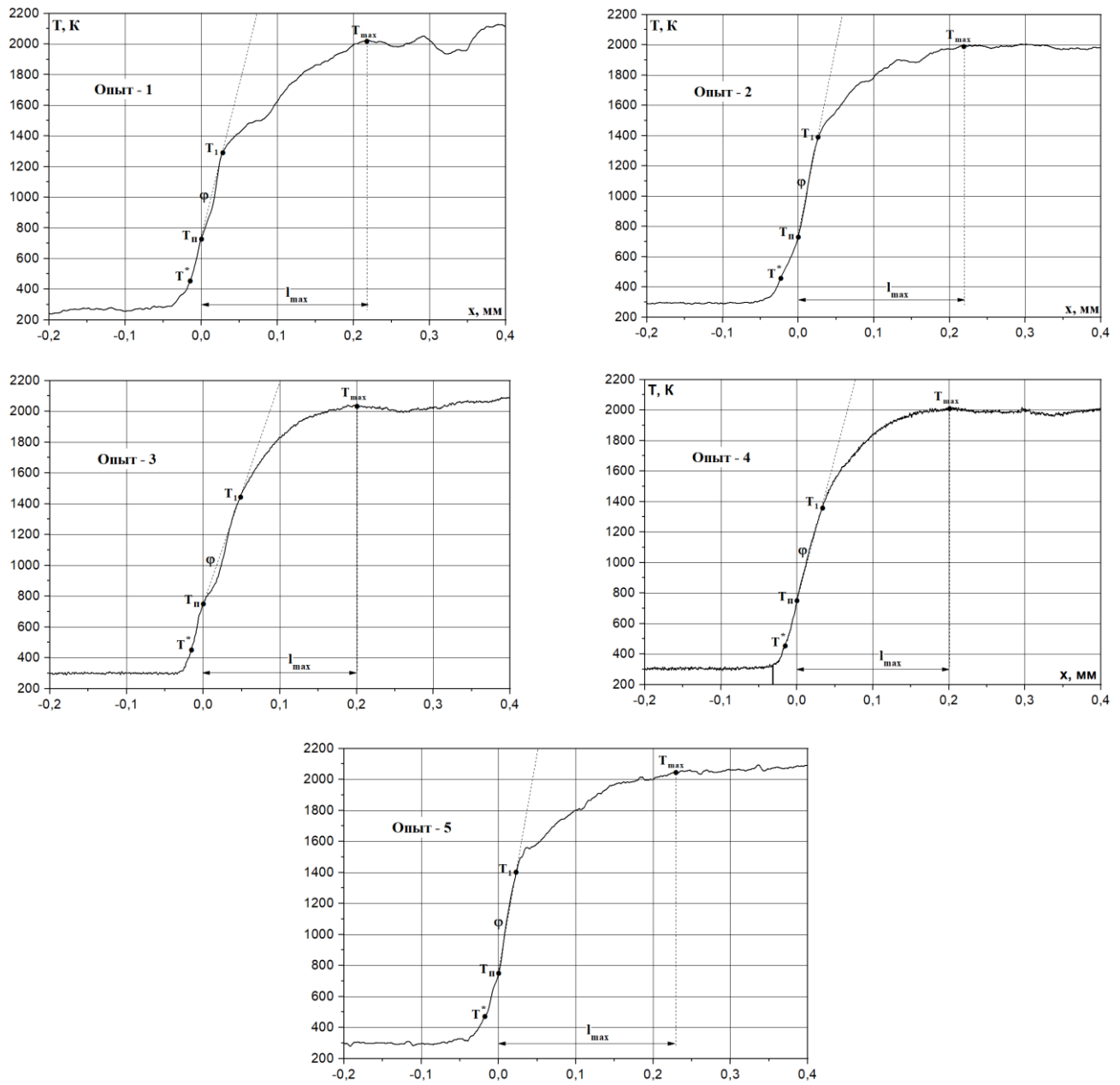


Рисунок 3.62 – Распределение температуры в волне горения ТНР+3%СН+1%УНТ при 2 МПа ($U = 7,55$ мм/с, $Z = 4,26$)

Таблица 3.31 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНР+3%СН+1%УНТ при давлении 2 МПа

№ опыта	1	2	3	4	5	Среднее
T^* , К	455	456	461	463	461	460 -5 +7
l^* , мм	0,015	0,020	0,015	0,015	0,019	0,017 -0,002 +0,003
T_{II} , К	734	736	751	754	750	748 -14 +17
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	22,07	24,59	22,23	22,36	25,00	23,25 -1,18 +1,75
T_{NO} , К (Расчёт)	1047					
l_{NO} , мм	0,019	0,012	0,021	0,014	0,010	0,015 -0,005 +0,006
T_I , К	1330	1400	1440	1380	1400	1400 -70 +40
l_I , мм	0,027	0,027	0,031	0,028	0,027	0,028 -0,001 +0,003
T_r , К (Расчёт)	2472					
T_{max} , К	2024	2000	2032	2000	2045	2020 -20 +25
l_{max} , мм	0,219	0,217	0,200	0,200	0,226	0,212 -0,012 +0,014
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,13	1,51	1,13	1,13	1,44	1,28 -0,15 +0,23

Основное влияние комбинированного катализатора заключается в следующем:

- 1) Катализатор существенно (на ~ 65 К) повышает температуру поверхности. Это связано с тем, что степень разложения ТНР в реакционном слое к-фазы зависит от константы скорости реакции (К) при температуре поверхности и от времени её протекания (τ) в указанном слое ($l_{p,c}$); $\eta = 1 - e^{-K\tau}$. Значение τ равно ширине реакционного

слоя ($l_{p.c}$), деленной на скорость горения ($\tau = l_{p.c} / U$, с). Обычно принимают $l_{p.c} = 0,1 \cdot \chi / U$; где, χ = коэффициент температуропроводности, U = скорость горения. Для образца с катализатором значение τ в 19,6 раза меньше, чем для образца без добавок. Поэтому, чтобы при горении образца с катализатором в к-фазе успевали происходить экзотермические реакции, продукты которых обеспечивали бы её диспергирование, необходимо чтобы константа скорости разложения к-фазы была больше, чем для образца без добавок. Это и происходит за счет увеличения $T_{п}$.

2) Для образца с катализатором значение φ в $\sim 2,7$ раза выше, а расстояние от $T_{п}$ до T_{NO} в 3,1 раза меньше, чем для образца без катализатора. Подчеркнем, что для образца без катализатора значение T_1 (1200 К) в первом пламени на 140 К выше, чем расчетное (1061 К), а для образца с катализатором – на 350 К выше, чем расчетное (1047 К). Это в основном обусловлено тем, что в присутствии катализатора в этой зоне NO в большей степени восстанавливается до N_2 . Расчеты, проведенные по программе REAL [56,57] показали, что для указанного повышения температуры для образца с катализатором должно прореагировать 7 молей/кг NO из максимально возможного количества – 11,8 молей/кг; для образца без добавок – 4 молей/кг NO из 12,24 молей/кг.

Оценить влияние комбинированного катализатора в зоне, примыкающей к поверхности горения (т.е. на каркасе), можно скоростью тепловыделения, которая обратно пропорциональна времени (τ) завершения реакций в этой зоне. Оно равно её протяженности (l_{NO}), деленной на среднюю скорость движения газов ($U_{г}$) в ней: ($\tau = l_{NO} / U_{г}$). Значение $U_{г}$ определяется из закона сохранения массы: $U_{к} \cdot \rho_{к} = U_{г} \cdot \rho_{г}$, ρ – плотность, индекс „к” и „г” относятся к к-фазе и газовой зоне, соответственно. Для образца с катализатором и УНТ величина l_{NO} в $\sim 3,1$ раза меньше, чем для образца без них, а скорость движения газов в $\sim 4,3$ раза выше. Из расчета по программе REAL следует, что в продуктах горения образца без катализатора содержится 30,55 моль/кг газов, средняя молекулярная масса (M_{cp}), которых равна 32,7 г/моль. Для образца с катализатором количество молей равно 29,5, $M_{cp} = 33,9$ г/моль. ρ_0 для образцов без добавок и с катализатором равны $1,46 \cdot 10^{-3}$ г/см³ и $1,51 \cdot 10^{-3}$ г/см³, соответственно. При

давлении 2 МПа и при $T = T_{NO} \cdot \rho_T$ равны $9,16 \cdot 10^{-3}$ г/см³ для образца без добавок и $9,19 \cdot 10^{-3}$ г/см³ – с катализатором. Тогда для образца без катализатора $U_T = (0,177 \cdot 1,8) / 9,16 \cdot 10^{-3} = 34,8$ см/с, а время повышения температуры (τ_{NO}) от T_{II} до T_{NO} равно $0,0026/34,8 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ с (для 0,3% сажей $l_{NO} = 0,026$ мм). Для образца с катализатором $U_T = (0,755 \cdot 1,8) / 9,19 \cdot 10^{-3} = 147,9$ см/с, а $\tau_{NO} = 0,0015/147,9 = 1 \cdot 10^{-5}$ с. В целом, скорость тепловыделения на каркасе почти в 7,5 раз выше, чем в зоне над поверхностью образца без добавок. Таким образом, экспериментально установлено, что катализатор эффективно влияет на экзотермические реакции в зоне каркаса.

Примечательно, что влияние катализатора проявляется и в зоне вторичного пламени: так, расстояние от температуры T_I (~ 1400 К) до максимальной температуры (T_{max}) равно 0,184 мм, а для образца без катализатора в 3,3 раза больше (0,6 мм). Скорость движения газов в указанной зоне для образца с катализатором в 4,3 раза выше, чем у образца без добавок. Таким образом, катализатор увеличивает скорость тепловыделения в 14,2 раз и почти устраняет пульсации температуры в газовой зоне.

Отметим, что экспериментальные значения максимальной температуры для обоих образцов почти одинаковы: для образца с катализатором $T_{max} = 2020$ К, а для образца без него – 1993 К; а расчетные значения различаются – на 236 К. Таким образом, для образца без катализатора экспериментальная температура горения на 715 К меньше расчетной; для образца с катализатором различие существенно меньше - на 450 К. Можно полагать, что для образца без катализатора это происходит за счет неполного восстановления NO до N₂ при пониженном давлении – 2 МПа, но и частично в результате теплопотерь спаем термодпары излучением. Это известный факт для двухосновных топлив. Например, для топлива „Н” при давлении 10 МПа, когда безусловно достигается полнота горения, экспериментальное значение T_{max} на ~ 300 К ниже расчетного (2362 К). Для топлива „А” с расчетной температурой (3049 К) экспериментальная температура на ~ 575 К меньше. Такое различие обусловлено только излучением [71].

Для образца ТНР с катализатором указанное различие между $T_{\text{экс}}$ и $T_{\text{рас}}$, в основном, связано с теплотерями спаем термопары. Расчетная температура этого образца (2472 К) выше, чем у топлива „Н” в $\sim 1,046$ раза, что может повысить теплотери в $(2472/2362)^4$ – в 1,2 раза по сравнению с порохом Н, т.е. на 360 К. Следовательно, за счет неполного восстановления NO в N_2 температура понизится всего на ~ 90 К (450 К – 360 К). Расчет по программе REAL показывает, что из 11,8 молей NO не прореагировало лишь 0,42 моль. Таким образом, для образца с катализатором полнота горения достигает 96%. Для образца без добавок $T_{\text{рас}}$ (2708 К) выше, чем для топлива „Н” в $\sim 1,146$ раза, что может повысить теплотери в $(2708/2362)^4$ – в 1,7 раза, т.е. на ~ 210 К. Тогда за счет неполноты взаимодействия NO с горючими газами (CO , H_2) температура понижена на 205 К (715 К – 510 К). Расчет показывает, что из 12,24 молей NO не прореагировало 0,96 моля и полнота горения равна 92%.

3.4.2 Тринитрофенол (ТНФ)

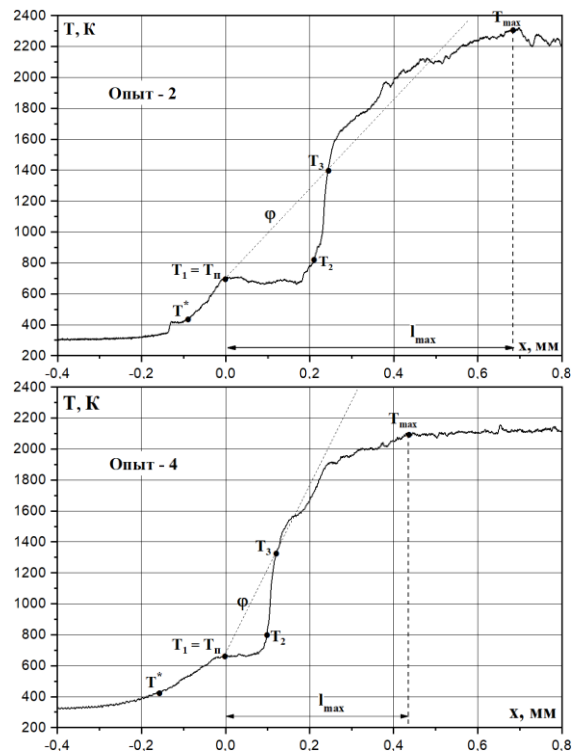
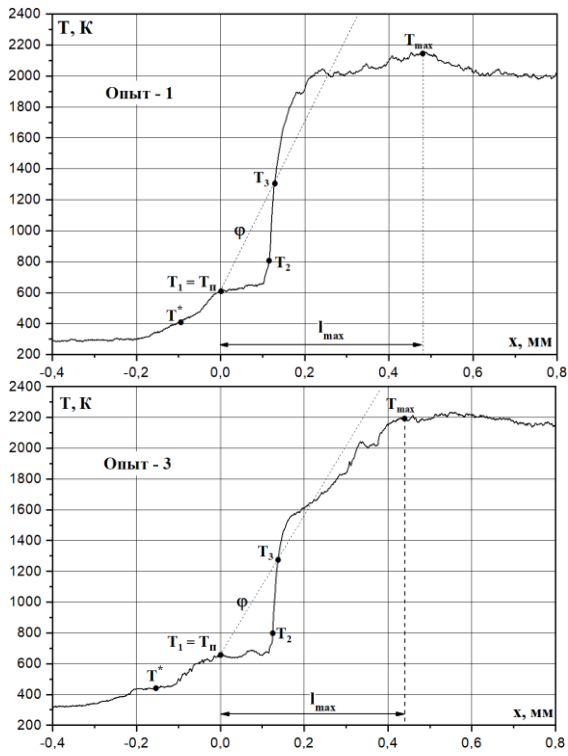
Для ТНФ без добавок определить значение $T_{\text{п}}$ и градиент температуры в зоне над поверхностью горения оказалось сложно. Это обусловлено тем, что на осциллограммах $T(\tau)$ при температуре ~ 660 К имеется участок протяженностью ($\sim 0,12$ мм) почти с постоянной температурой. В конце этого участка происходит небольшой рост (~ 75 К) температуры (до ~ 810 К), после которой она резко повышается – средняя величина градиента температуры равна $\sim 16,4$ К/см. С одной стороны, наличие указанного участка может быть обусловлено налипанием на спай термопары жидкого ТНФ при выходе его в газовую зону. После его испарения (разложения) термопара попадает в область повышенной температуры, показывая возможно завышенный градиент температуры. С другой стороны, это связано с широким расплавленным слоем, в результате подвода тепла в твердую часть к-фазы ниже температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 396$ К), за счет излучения от второго пламени [72], имеющего достаточно высокую температуру горения (~ 2496 К), полученную по программе REAL [56,57]. При добавлении в ТНФ 2% ламповой сажи эффект расширения прогретого слоя исчезает. Такое же явление

наблюдался при горении тетрила [73]. Это существенно затрудняет определение $T_{\text{п}}$ и реального градиента температуры и, соответственно, расчет теплового баланса к-фазы при горении. В данной работе в качестве катализатора используется СН в сочетании с УНТ, которые устраняют расширение прогретого слоя, за счет поглощения излучения начиная с поверхности. Поэтому исследовали образец ТНФ без катализатора с добавлением 0,5% сажи, которая совершенно не изменила скорость его горения, но позволила получать нормальные осциллограммы (рис. 3.64). Обработку осциллограммы для образца без добавок проводили по двум вариантам: первый вариант обработки осциллограммы совершенно не подходит, так как значение ключевого параметра φ для расчета теплового баланса экспериментально не определено. Более того, при $T_{\text{п}} = 660$ К степень разложения ТНФ близка к нулю (табл. 3.30), а тепловой поток из газовой зоны не способен обеспечить указанную температуру поверхности.

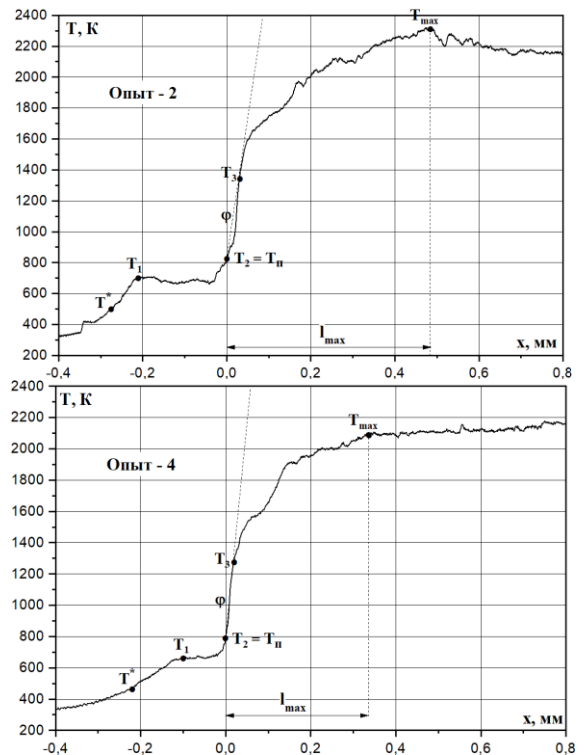
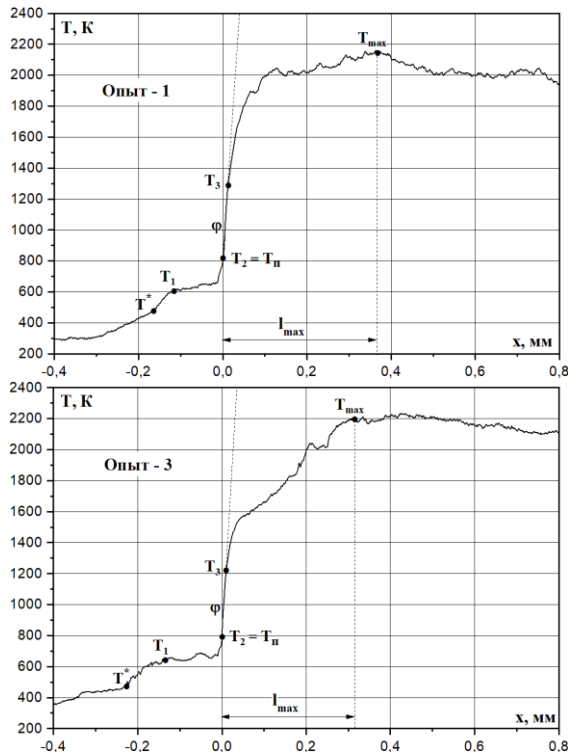
Степень разложения рассчитывали по формуле: $\eta = 1 - e^{-K\tau}$, как для образцов ТНР. При расчете первоначально использовали константу скорости распада, вычисленную в [34] по средним скоростям в диапазоне разложения вещества 22 - 45% в интервале температуры 180 - 250°C: $K = 10^{11,7} \cdot \exp(-38500/RT) \text{ с}^{-1}$, (E , кал/моль) (2).

Таблица 3.32 – Степень разложения образцов ТНФ в реакционном слое к-фазы, рассчитанная по уравнению (2) для константы скорости реакции.

$T_{\text{п}}, \text{ К}$	$l_{\text{p.c}} \cdot 10^{-4}, \text{ мм}$		$\tau_{\text{p.c}} = (l_{\text{p.c}} / U) \cdot 10^{-4}, \text{ с}$		$K, \text{ с}^{-1}$	$\eta, \%$	
	без	С кат.	Без	С кат.		Без	С кат.
660	90,60	33,33	56,63	9,26	0,09	0,05	0,01
800					15,0	8	1
810 ($T_{\text{кип}}$)					20,2	11	2
815					23,4	13	2
825					31,2	16	3



а) Первый вариант



б) Второй вариант

Рисунок 3.63 – Распределение температуры в волне горения ТНФ без добавок при 2 МПа ($U_2 = 1,6$ мм/с);

а) $T_{п} \sim 660$ К (первый вариант), **б)** $T_{п} \sim 810$ К (второй вариант)

Таблица 3.33 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНФ без добавок при давлении 2 МПа (Первый вариант)

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	411	446	427	425	427 -16 +19
l^* , мм	0,094	0,087	0,156	0,139	0,120 -0,033 +0,036
$T_{п}$, К	615	710	660	655	660 -45 +50
$\Phi_1 \cdot 10^{-4}$, К/см	5,33	3,00	4,53	5,41	4,60 -1,60 +0,81
l_2 , мм (ширина плато)	0,102	0,170	0,116	0,090	0,120 -0,03 +0,05
T_{NO} , К (расчёт)	1046				
l_{NO} , мм	0,121	0,231	0,130	0,132	0,154 -0,033 +0,077
T_3 , К	1300	1400	1287	1284	1318 -34 +82
l_3 , мм	0,129	0,230	0,139	0,117	0,154 -0,037 +0,076
T_r , К (расчёт)	2496				
T_{max} , К	2148	2300	2200	2100	2187 -87 +113
l_{max} , мм	0,478	0,676	0,437	0,445	0,510 -0,073 +0,166
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,50	1,38	2,48	2,21	1,90 -0,52 +0,58

Таблица 3.34 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНФ без добавок при давлении 2 МПа (Второй вариант)

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	480	485	476	478	480
					-4 +5
l^* , мм	0,062	0,092	0,100	0,110	0,090
					-0,028 +0,020
$T_{п}$, К	814	817	805	800	810
					-10 +7
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	16,67	15,74	16,67	16,57	16,40
					-0,66 +0,27
T_{NO} , К (расчёт)	1046				
l_{NO} , мм	0,012	0,015	0,013	0,012	0,013
					-0,001 +0,002
T_3 , К	1300	1350	1240	1290	1295
					-55 +55
l_3 , мм	0,030	0,034	0,027	0,030	0,030
					-0,003 +0,004
T_r , К (расчёт)	2496				
T_{max} , К	2148	2300	2200	2100	2187
					-87 +113
l_{max} , мм	0,337	0,479	0,316	0,335	0,367
					-0,051 +0,112
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,00	1,46	1,59	1,75	1,45
					-0,45 +0,30

По второму варианту значение ϕ определено достаточно надежно. Эта величина ϕ в $\sim 3,6$ раза выше, чем минимальное значение ϕ по первому варианту. Температура поверхности (~ 810 К) является температурой кипения ТНФ. Её рассчитывали по уравнению зависимости упругости паров ТНФ от температуры по данным [45] в интервале температуры 200 - 266°C. Полученное уравнение имеет вид: $\lg(P) = 11,39 -$

4131/Т (Степень корреляции $\sim 98\%$). Рассчитанная по этому уравнению температура кипения ТНФ при давлении 2 МПа равна 810 К, что практически совпадает с полученными значениями $T_{\text{п}}$ для обоих образцов. При таких температурах степень разложения ТНФ в реакционном слое к-фазы с выделением тепла составит 13%, что обеспечит диспергирование этого слоя образовавшимися газообразными продуктами.

Основные параметры волны горения ТНФ в сочетании с 0,5% сажи ($T_{\text{п}}$, φ , T_3 , I_3 , I_{NO}) почти не отличаются от параметров, полученных для образца без сажи по второму варианту. По этим результатам возможно рассчитать тепловой баланс к-фазы ТНФ.

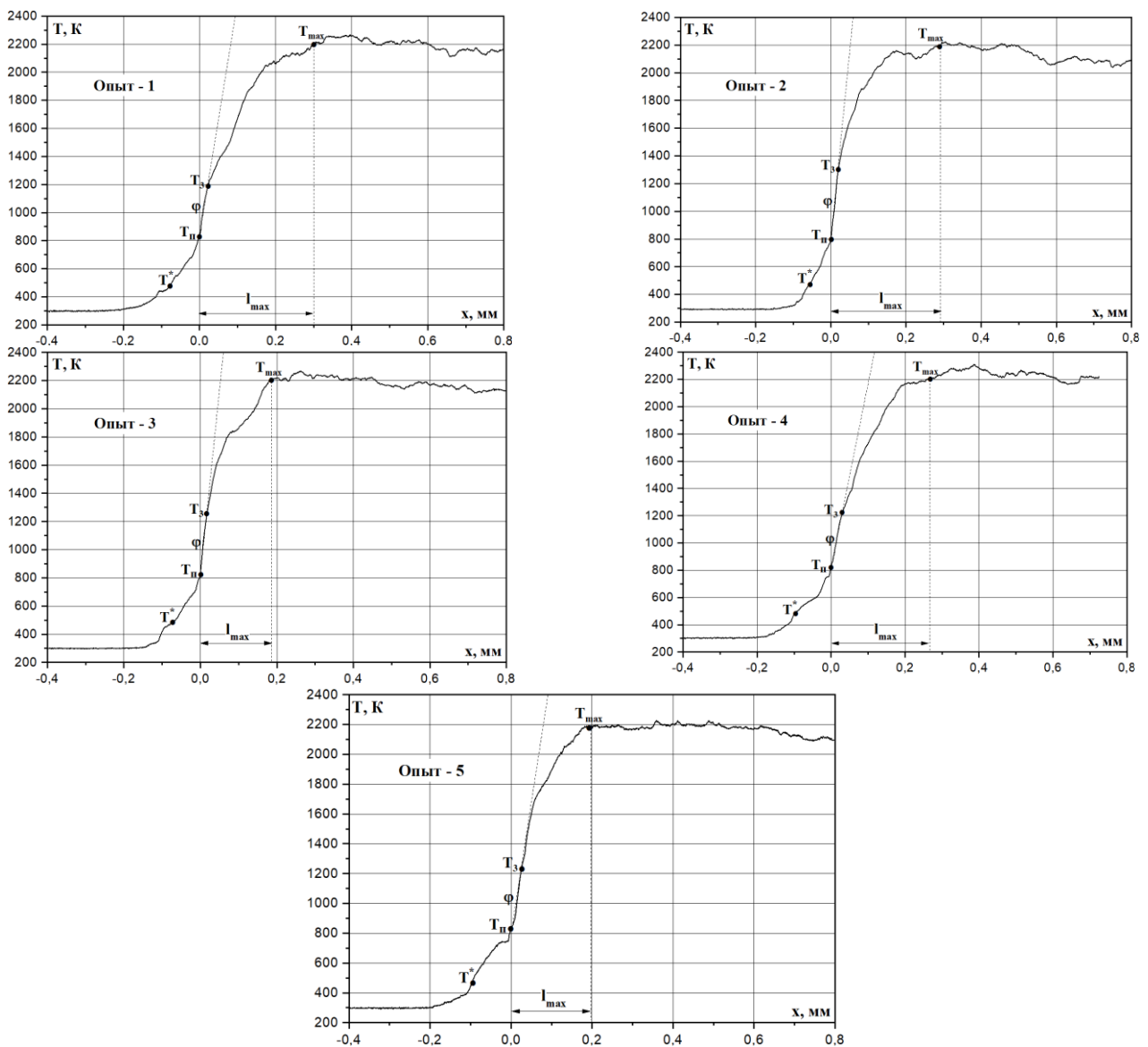


Рисунок 3.64 – Распределение температуры в волне горения ТНФ + 0,5% УМ-76 при 2 МПа ($U_2 = 1,6$ мм/с)

Таблица 3.35 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНФ+0,5%УМ-76 при давлении 2 МПа

№ опыта	1	2	3	4	5	среднее
T^* , К	493	480	488	487	491	488 -8 +5
l^* , мм	0,075	0,060	0,077	0,090	0,093	0,080 -0,020 +0,013
T_{II} , К	832	800	822	820	828	820 -20 +12
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	17,24	17,24	16,85	15,93	15,54	16,56 -1,02 +0,68
T_{NO} , К (расчёт)	1044					
l_{NO} , мм	0,012	0,010	0,010	0,016	0,016	0,013 -0,003 +0,003
T_3 , К	1200	1300	1260	1250	1234	1250 -50 +50
l_3 , мм	0,021	0,029	0,026	0,027	0,026	0,026 -0,005 +0,003
T_r , К (расчёт)	2447					
T_{max} , К	2200	2190	2200	2200	2189	2195 -6 +5
l_{max} , мм	0,300	0,290	0,180	0,260	0,200	0,246 -0,066 +0,054
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,19	0,95	1,22	1,43	1,48	1,25 -0,30 +0,23

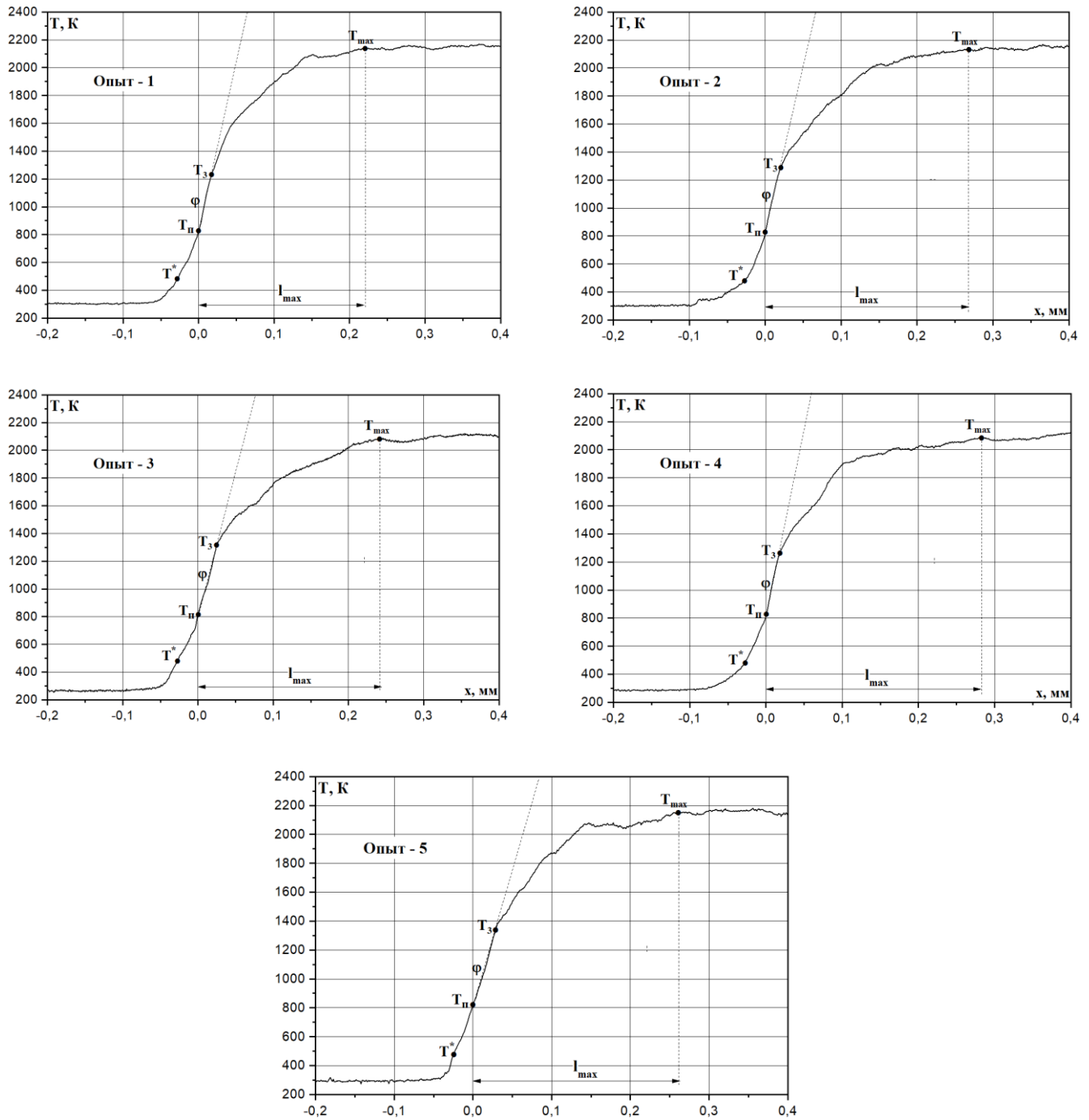


Рисунок 3.65 – Распределение температуры в волне горения
 ТНФ+3%СН+1%УНТ при 2 МПа ($U_2 = 3,6$ мм/с, $Z_2 = 2,25$)

Таблица 3.36 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНФ+3%СН+1%УНТ при давлении 2 МПа

№ опыта	1	2	3	4	5	Среднее
T^* , К	489	487	486	485	482	486 -4 +3
l^* , мм	0,027	0,025	0,026	0,027	0,025	0,026 -0,001 +0,001
$T_{п}$, К	832	830	825	820	817	825 -8 +7
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	22,35	23,75	20,48	23,45	22,61	23,00 -2,52 +0,75
T_{NO} , К (расчёт)	1030					
l_{NO} , мм	0,010	0,010	0,014	0,010	0,013	0,011 -0,001 +0,003
T_3 , К	1205	1295	1330	1285	1330	1289 -84 +41
l_3 , мм	0,017	0,020	0,025	0,020	0,023	0,021 -0,004 +0,004
T_r , К (расчёт)	2267					
T_{max} , К	2142	2143	2100	2086	2152	2125 -25 +27
l_{max} , мм	0,221	0,267	0,240	0,282	0,261	0,254 -0,033 +0,028
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,25	1,22	1,18	1,20	1,14	1,20 -0,06 +0,05

Параметры волны горения образцов ТНФ показаны в табл. 3.33 – 3.36, из которых видно: какое влияние комбинированный катализатор оказывает на эти параметры:

- 1) Катализатор практически не изменяет температуру поверхности горения ТНФ, хотя увеличивает скорость горения в 2,25 раза. Это может быть связано с тем, что $T_{п}$ является температурой кипения ТНФ.

2) Для образца с катализатором значение φ в $\sim 1,4$ раза выше, а расстояние от $T_{\text{п}}$ до T_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без катализатора.

3) Скорость тепловыделения на каркасе выше, чем в газовой зоне образца без катализатора. Она обратно пропорциональна времени (τ) завершения реакций в этой зоне. Оно равно её протяженности (l_{NO}), деленной на среднюю скорость движения газов ($u_{\text{г}}$) в ней: ($\tau = l_{\text{NO}} / u_{\text{г}}$). Значение $u_{\text{г}}$ определяется из закона сохранения массы: $U_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}} = U_{\text{г}} \cdot \rho_{\text{г}}$, ρ – плотность, индекс "к" и "г" относятся к к-фазе и газовой зоне, соответственно. Для образца с катализатором и УНТ величина l_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без них, а скорость движения газов в $\sim 2,1$ раза выше. Её вычисляли следующим образом. Из расчета по программе REAL следует, что в продуктах горения образца без катализатора содержится 29,47 молей/кг газов, средняя молекулярная масса ($M_{\text{ср}}$), которых равна 33,9 г/моль. Для образца с катализатором количество молей равно 28,46, $M_{\text{ср}} = 35,1$ г/моль; ρ_0 газов для образцов без добавок и с катализатором равны $1,51 \cdot 10^{-3}$ г/см³ и $1,57 \cdot 10^{-3}$ г/см³, соответственно. При давлении 2 МПа и при $T = T_{\text{NO}}$ значение ρ для образца без добавок равно $9,39 \cdot 10^{-3}$ г/см³ и $10,03 \cdot 10^{-3}$ г/см³ для образца с катализатором. Тогда для образца без катализатора $U_{\text{г}} = (0,16 \cdot 1,73) / 9,39 \cdot 10^{-3} = 29,48$ см/с, а время повышения температуры (τ_{NO}) от $T_{\text{п}}$ до T_{NO} равно $0,0013/29,48 = 4,41 \cdot 10^{-5}$ с. Для образца с катализатором $U_{\text{г}} = (0,36 \cdot 1,73) / 10,03 \cdot 10^{-3} = 62,09$ см/с, а $\tau_{\text{NO}} = 0,0011/62,09 = 1,77 \cdot 10^{-5}$ с. В целом, скорость тепловыделения на каркасе в $\sim 2,4$ раза выше, чем в зоне над поверхностью образца без добавок. Таким образом, экспериментально установлено, что катализатор увеличивает экзотермические реакции в зоне каркаса.

Экспериментальные значения максимальной температуры для образцов отличаются всего на 70 К (для образца с катализатором $T_{\text{max}} = 2120$ К, а для образца без него – 2190 К), а расчетные – на 228 К. Таким образом, для образца без катализатора экспериментальная температура горения на 305 К меньше расчетной, а для образца с катализатором – на 147 К. Можно полагать, что для образца без катализатора это происходит за счет неполного восстановления NO до N₂ при пониженном давлении – 2

МПа, так и в результате теплопотерь спаем термопары излучением. Это известный факт для двухосновных топлив. Например, для топлива „Н” при давлении 10 МПа, когда безусловно достигается полнота горения, экспериментальное значение T_{\max} на ~ 300 К ниже расчетного (2362 К). Такое различие обусловлено только излучением [71].

Различие между $T_{\text{экс}}$ и $T_{\text{рас}}$ для ТНФ без добавок ($\Delta T = 309$ К) и с катализатором ($\Delta T = 142$ К), в основном, связано с теплопотерями спаем термопары. Расчетная температура образца с катализатором (2267 К) ниже, чем у топлива „Н” в $\sim 1,042$ раза, что понизит теплопотери излучением в $(2362/2267)^4$ – в $\sim 1,178$ раза, т.е. с 300 К до 254 К, в результате чего термопара должна показывать температуру, равную 2013 К (2267 К – 254 К), а измеренная температура на 107 К выше. Для образца без катализатора $T_{\text{рас}}$ (2495 К) выше, чем у пороха Н в 1,056 раза, т.е. потери температуры излучением будут в $\sim (2495/2362)^4$ – в 1,25 раза выше, чем для пороха Н, т.е. $300 \cdot 1,25 = 375$ К. Тогда термопара должна показывать температуру, равную 2121 К (2496 К – 375 К), а измеренная температура на 65 К выше. Это можно объяснить, что в реальных продуктах горения имеется небольшое количество углерода, который не успел эндотермически прореагировать в волне горения с CO_2 и H_2O . Расчет показывает, что это количество углерода равно 0,7 моль для ТНФ без добавок, а с катализатором – 1,17 моля.

3.4.3 Тринитротолуол (ТНТ)

Как образец ТНФ, для ТНТ без добавок определить значение $T_{\text{п}}$ и градиент температуры в зоне над поверхностью горения тоже оказалось сложно. Это обусловлено тем, что на осциллограммах $T(\tau)$ при температуре ~ 624 К имеется участок различной протяженности почти с медленно повышенной температурой до ~ 800 К, после которой она резко повышается – средняя величина градиента температуры равна $\sim 15,2$ К/см. С одной стороны, наличие указанного участка может быть обусловлено налипанием на спай термопары жидкого ТНТ при выходе его в газовую зону. После его испарения (разложения) термопара попадает в область повышенной температуры, показывая возможно завышенный градиент температуры. С другой стороны, это связано с широким расплавленным слоем, в результате подвода тепла в твердую часть к-фазы

ниже температуры плавления ($T_{пл} = 354 \text{ K}$), за счет излучения от второго пламени [72], имеющего достаточно высокую температуру горения ($\sim 2016 \text{ K}$), полученную по программе REAL.

Как ТНР и ТНФ, степень разложения рассчитывали по формуле $\eta = 1 - e^{-K\tau}$. При расчете первоначально использовали константу скорости распада для ТНТ в жидкой фазе [74], вычисленную в интервале температуры $220 - 260^\circ\text{C}$ (табл. 3.37):

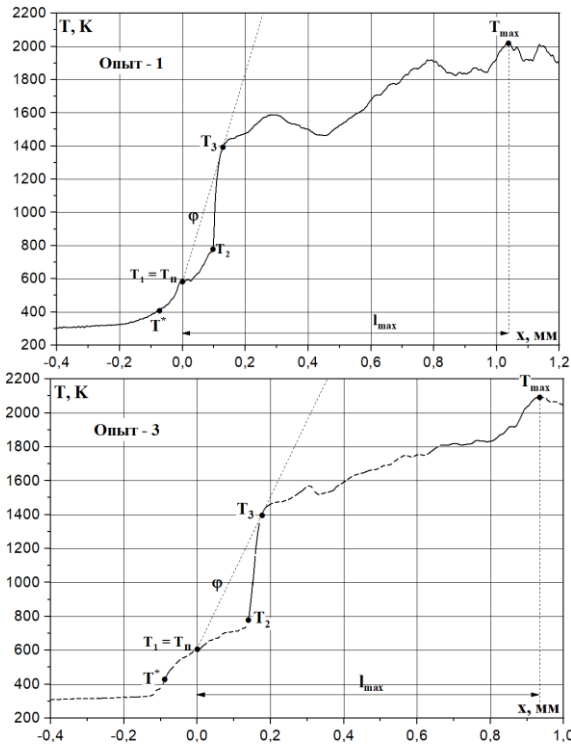
$$K_{ТНТ} = K_1 + K_2 [c] \quad (3),$$

при этом, $K_1 = 10^{12,9} \cdot \exp(-46500/RT) \text{ c}^{-1}$ и $K_2 = 10^{9,9} \cdot \exp(-35400/RT) \text{ c}^{-1}$ (E , кал/моль); $c = 6,46 \text{ моль/л}$ = концентрация вещества в растворе.

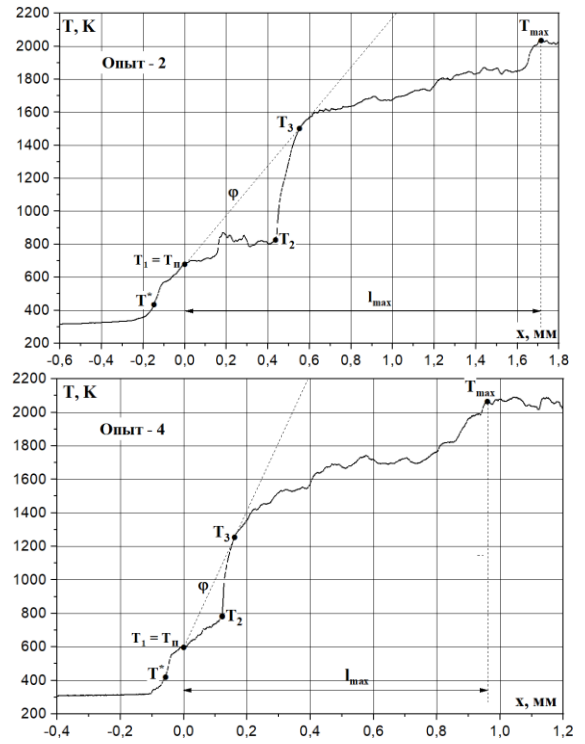
Таблица 3.37 – Степень разложения образцов ТНТ в реакционном слое к-фазы, рассчитанная по уравнению (3) для константы скорости реакции.

$T_{п}, \text{ K}$	$l_{p.c} \cdot 10^{-4}, \text{ мм}$		$\tau_{p.c} = (l_{p.c} / U) \cdot 10^{-4}, \text{ с}$		$K, \text{ c}^{-1}$	$\eta, \%$	
	без	С кат.	Без	С кат.		Без	С кат.
624	100	60	71,43	23,08	0,02	0,014	0,005
800					12,33	8	3
823 ($T_{кип}$)					23,6	16	5

По второму варианту величина ϕ в $\sim 3,7$ раза выше, чем минимальное значение ϕ по первому варианту. Температура поверхности ($\sim 800 \text{ K}$) является температурой кипения ТНТ. Её рассчитывали по уравнению зависимости упругости паров ТНТ от температуры по данным [59] в интервале температуры $80 - 345^\circ\text{C}$. Полученное уравнение имеет вид: $\lg(P) = 7,48 - 2360/(t+165)$. Рассчитанная по этому уравнению температура кипения ТНТ при давлении 2 МПа равна 823 К, что практически совпадает с полученными значениями $T_{п}$ для обоих образцов.



а) Первый вариант



б) Второй вариант

Рисунок 3.66 – Распределение температуры в волне горения ТНТ без добавок при 2 МПа ($U_2 = 1,4$ мм/с);

а) $T_{II} \sim 624$ К (первый вариант), **б)** $T_{II} \sim 800$ К (второй вариант)

Таблица 3.38 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ГНТ без добавок при давлении 2 МПа (Первый вариант)

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	402	435	410	408	414
					-12 +21
l^* , мм	0,083	0,148	0,092	0,070	0,098
					-0,028 +0,050
$T_{п}$, К	600	680	610	606	624
					-24 +56
$\varphi \cdot 10^{-4}$, К/см	6,30	1,64	4,50	4,15	4,15
					-2,51 +2,15
l_2 , мм (ширина плато)	0,096	0,436	0,140	0,120	0,198
					-0,102 +0,238
T_{NO} , К (расчёт)	1032				
l_{NO} , мм	0,103	0,454	0,153	0,132	0,211
					-0,108 +0,243
T_3 , К	1400	1500	1400	1270	1393
					-123 +107
l_3 , мм	0,127	0,500	0,176	0,160	0,240
					-0,113 +0,260
T_r , К (расчёт)	2016				
T_{max} , К	2012	2022	2087	2089	2053
					-41 +36
l_{max} , мм	1,040	1,713	0,935	0,962	1,163
					-0,228 +0,550
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,17	2,08	1,30	1,00	1,40
					-0,40 +0,68

Таблица 3.39 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ГНГ без добавок при давлении 2 МПа (Второй вариант)

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	476	487	480	480	480 -4 +7
l^* , мм	0,133	0,566	0,216	0,172	0,272 -0,139 +0,294
T_{II} , К	790	820	800	800	800 -20 +10
$\varphi \cdot 10^{-4}$, К/см	17,43	13,50	16,22	13,43	15,15 -1,72 +2,28
T_{NO} , К (расчёт)	1032				
l_{NO} , мм	0,010	0,016	0,013	0,014	0,013 -0,026 +0,046
T_3 , К	1400	1360	1400	1270	1358 -88 +42
l_3 , мм	0,035	0,040	0,037	0,035	0,037 -0,002 +0,003
T_r , К (расчёт)	2016				
T_{max} , К	2012	2022	2087	2089	2053 -41 +36
l_{max} , мм	0,935	1,277	0,800	0,923	0,984 -0,184 +0,293
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,88	7,98	3,05	2,43	3,84 -1,96 +4,14

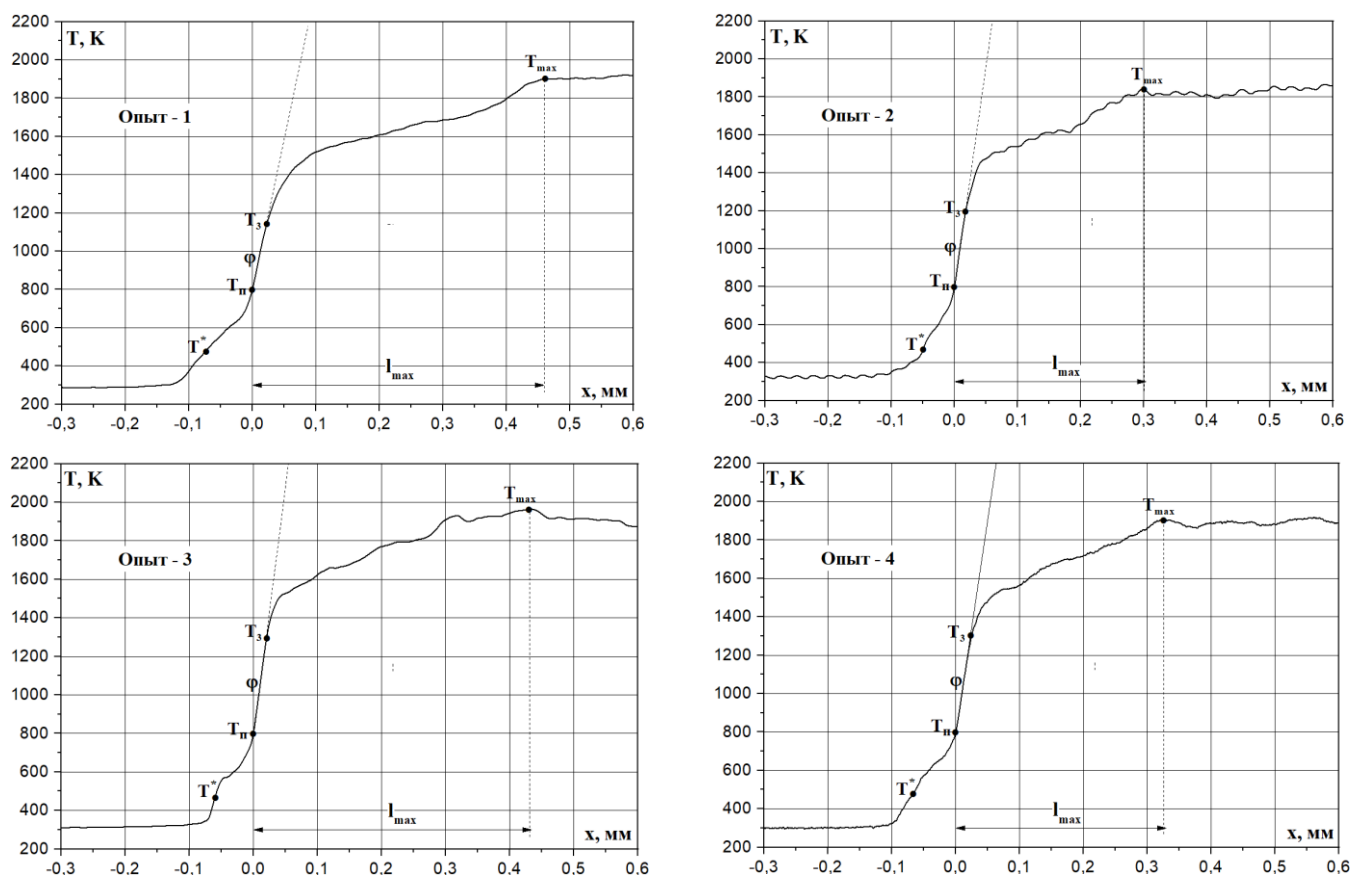


Рисунок 3.67 – Распределение температуры в волне горения

ТНТ+3%СН+1%УНТ при 2 МПа ($U_2 = 2,6$ мм/с, $Z_2 = 1,85$)

Таблица 3.40 – Средние значения параметров температурного профиля в волне горения ТНТ+3%СН+1%УНТ при давлении 2 МПа

№ опыта	1	2	3	4	Среднее
T^* , К	480	480	480	480	480
l^* , мм	0,070	0,048	0,058	0,066	-0,012 0,060 +0,010
$T_{п}$, К	800	800	800	800	800
$\Phi \cdot 10^{-4}$, К/см	16,00	20,00	21,74	20,83	-3,64 19,64 +2,10
T_{NO} , К (расчёт)	1016				
l_{NO} , мм	0,013	0,010	0,010	0,011	-0,001 0,011 +0,002
T_3 , К	1114	1200	1300	1300	-116 1230 +70

Продолжение таблицы					
l_3 , мм	0,024	0,020	0,023	0,024	-0,003 0,023 +0,001
T_r , К (расчёт)	1912				
T_{max} , К	1900	1840	1967	1900	-60 1900 +67
l_{max} , мм	0,460	0,300	0,432	0,325	-0,080 0,380 +0,080
$\chi \cdot 10^3$, см ² /с	1,83	1,25	1,51	1,72	-0,33 1,58 +0,25

Параметры волны горения образцов ТНТ показаны в табл. 3.38 – 3.40, из которых видно: какое влияние комбинированный катализатор оказывает на эти параметры:

- 1) Катализатор не изменяет температуру поверхности горения ТНТ, хотя увеличивает скорость горения в 1,85 раза. Это может быть связано с тем, что T_p является температурой кипения ТНТ.
- 2) Для образца с катализатором значение φ в $\sim 1,3$ раза выше, а расстояние от T_p до T_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без катализатора.
- 3) Скорость тепловыделения на каркасе выше, чем в газовой зоне образца без катализатора. Она обратно пропорциональна времени (τ) завершения реакций в этой зоне. Оно равно её протяженности (l_{NO}), деленной на среднюю скорость движения газов (u_r) в ней: ($\tau = l_{NO} / u_r$). Значение u_r определяется из закона сохранения массы: $U_k \rho_k = U_r \rho_r$, ρ – плотность, индекс "к" и "г" относятся к к-фазе и газовой зоне, соответственно. Для образца с катализатором и УНТ величина l_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без них, а скорость движения газов в $\sim 1,8$ раза выше. Её вычисляли следующим образом. Из расчета по программе REAL следует, что в продуктах горения образца без катализатора содержится 29,85 молей/кг газов, средняя молекулярная масса (M_{cp}), которых равна 34 г/моль. Для образца с катализатором количество молей равно 28,82, $M_{cp} = 35$ г/моль; ρ_0 газов для образцов без добавок и с катализатором равны $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ и $1,6 \cdot 10^{-3}$ г/см³, соответственно. При давлении 2 МПа и при $T = T_{NO} \cdot \rho_r$ значение ρ равно

0,01 г/см³ для образца без добавок и образца с катализатором. Тогда для образца без катализатора $U_r = (0,14 \cdot 1,7) / 0,01 = 23,97$ см/с, а время повышения температуры (τ_{NO}) от T_{II} до T_{NO} равно $0,0013/23,97 = 5,42 \cdot 10^{-5}$ с. Для образца с катализатором $U_r = (0,26 \cdot 1,7) / 0,01 = 44,2$ см/с, а $\tau_{NO} = 0,0011/44,2 = 2,49 \cdot 10^{-5}$ с. В целом, скорость тепловыделения на каркасе в $\sim 2,2$ раза выше, чем в зоне над поверхностью образца без добавок. Таким образом, экспериментально установлено, что катализатор увеличивает экзотермические реакции в зоне каркаса.

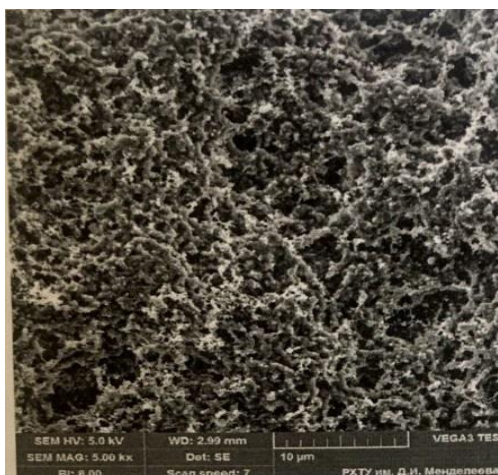
Различие между $T_{экс}$ и $T_{рас}$ для ТНТ без добавок ($\Delta T = 37$ К) и с катализатором ($\Delta T = 12$ К), в основном, связано с теплопотерями спаем термопары. Для ТНТ без катализаторов расчетная температура (2016 К) ниже, чем у топлива „Н” в $\sim 1,17$ раза, что понизит теплопотери излучением в $(2362/2016)^4$ – в $\sim 1,88$ раза, т.е. с 300 К до 160 К. Тогда термопара должна показывать температуру, равную 1856 К (2016 К – 160 К), а измеренная температура на 197 К выше. Для ТНТ с катализатором $T_{рас}$ (1912 К) ниже, чем у топлива „Н” в $\sim 1,24$ раза, что понизит теплопотери излучением в $(2362/1912)^4$ – в $\sim 2,33$ раза, т.е. с 300 К до 130 К (300/2,33). Тогда термопара должна показывать температуру, равную 1770 К (1900 К – 130 К), а измеренная температура на 130 К выше. Это обусловлено тем, что в реальных продуктах горения содержание углерода превышает расчётное значение (5,7 молей) на 2,4 моля для ТНТ без добавок, а для ТНТ с катализатором – на 1,6 моля (расчётное – 6,4 молей).

3.5 Электронно-микроскопические исследования поверхности погашенных образцов и тепловой баланс образцов ТНР, ТНФ и ТНТ

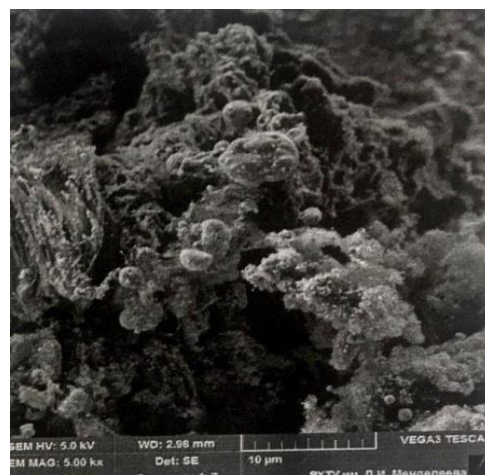
3.5.1 Тринитрорезорцин (ТНР)

Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность погашенного образца без добавок при давлении 2 МПа на 40 % покрыта углеродистыми образованиями высотой $50 \div 100$ мкм, близкой к ширине зоны I_{NO} (~ 50 мкм) (рис. 3.68а). Такие образования имеют хорошо разветвленную рыхлую структуру и состоят из С, N и O.

Структура поверхности погашенного образца с 3%СН+1%УНТ существенно отличается от структуры образца без добавок: на поверхности наблюдается плотный углеродный каркас высотой ~ 20 мкм, покрывающий $\sim 50\%$ поверхности (рис. 3.68б). Высота каркаса также близка к ширине зоны I_{NO} (~ 15 мкм). На каркасе наблюдаются агломераты размером от 0,1 мкм до 10 мкм. Элементный состав углеродного каркаса: С, N, O, и Ni (29,8 мас. %) (табл. 3.41), что значительно выше, чем в исходном образце (1,22 мас. % Ni), т.е. при горении на каркасе произошло значительное накопление частиц металла. На основании полученных данных проведен расчет коэффициента теплопроводности зоны над поверхностью горения ТНР без добавок ($\lambda_{\text{газ-сажистые образования}}$) и с 3%СН+1%УНТ. Расчёт коэффициентов теплопроводности зоны над поверхностью горения образцов проводился по методике [27].



(а) ТНР без добавок



(б) ТНР+3%СН+1%УНТ

Рисунок 3.68 – Поверхность погашенных образцов ТНР при давлении 2 МПа

Для образца без добавок расчет проводился по формуле:

$$\lambda_{C-газ} = \left(1 - \frac{1 - \beta_C}{1 - \frac{\lambda_{газ}}{\lambda_C} - \frac{\beta_C}{3}}\right) \cdot \lambda_C \quad (4)$$

где $\lambda_{газ}$ – коэффициент теплопроводности газа, который рассчитан по формуле $\lambda = (0,167 \cdot \sqrt{T_{п}} - 2,67) \cdot 10^{-4}$ кал/см.с.К, предложенной в [23,67] для газовой зоны БП;

λ_C – коэффициент теплопроводности сажистых образований; $\lambda_C = 23,4 \cdot 10^{-4}$ Дж/(см.с.град) [75];

β_C – объёмная доля сажистых образований на поверхности.

Для образца с 3%СН + 1%УНТ расчет проводился в 2 этапа. Сначала учитывалось влияние сажистых образований на значение $\lambda_{C-газ}$, а затем влияние Ni по формуле:

$$\lambda_{газ-C-Ni} = \left(1 - \frac{1 - \beta_{Ni}}{1 - \frac{\lambda_{C-газ}}{\lambda_{Ni}} - \frac{\beta_{Ni}}{3}}\right) \cdot \lambda_{Ni} \quad (5)$$

где, $\lambda_{C-газ}$ – коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения катализированного образца, содержащей только сажистые образования; λ_{Ni} – коэффициент теплопроводности Ni; $\lambda_{Ni} = 68 \cdot 10^{-2}$ Дж/(см.с.град) [76].

Показано, что, коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения катализируемого образца ($\lambda_{газ - C - Ni}$) значительно (в 7 раз) больше, чем зоны над поверхностью горения образца без добавок (табл. 3.42). Результаты по накоплению катализатора на каркасе относительно его содержания в реакционном слое к-фазы представлены в таблице 3.43. Видно, что содержание никеля на каркасе увеличивается в ~ 100 раз. Расчет теплового баланса для образца без добавок проводился с использованием полученного значения $\lambda = 9,7 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К, а для образца с 3%СН + 1 % УНТ $\lambda_{карк} = 68,0 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К.

Таблица 3.41 – Результаты электронно-микроскопических исследований

Образец	p = 2 МПа		α , %	h_k , мкм	Масса, %			
	U, мм/с	Z			C	N	O	Ni
ТНР	1,77	-	40	100	74,8	4,5	20,7	-
ТНР+3%СН+1%УНТ	7,55	4,26	50	20	48,3	6,5	15,4	29,8

Таблица 3.42 – Коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения образцов

Образец	β_c	β_{Ni}	$\lambda_{каркас} \cdot 10^4$ Дж/(см.с.град)	$n = \lambda_{кат} / \lambda_{без}$
ТНР	0,12	-	9,7	-
ТНР+3%СН+1%УНТ	0,18	0,012	68,0	7

Таблица 3.43 – Степень накопления Ni на каркасе

Слой	$h_{слой}$, мкм	$m_{Ni} \cdot 10^4$, г	$n^* = m_{Ni}^{карк} / m_{Ni}^{реак. сл.}$
Реакционный слой к-фазы	0,85	0,02	-
Каркас	20,0	2	100

$h_{слой}$, мкм – высота реакционного слоя и каркаса;

$m_{Ni}^{реак. сл.}$, г – масса Ni в реакционном слое, $m_{Ni}^{реак. сл.} = 1 \text{ см}^2 \cdot h_{реак. сл.} \cdot \rho_{ТНР} \cdot 0,0122$;

$\rho_{ТНР}$, г/см³ – плотность ТНР; содержание Ni в исходном образце – 1,22% масс;

$m_{Ni}^{карк}$, г – масса Ni на каркасе, $m_{Ni}^{карк} = M_{каркас} \cdot 0,298$; $M_{каркас}$, г – масса каркаса на 1 см² загашенной поверхности; содержание Ni на каркасе – 29,8% масс.

Рассмотрим теперь поверхность погашенного образца с катализатором при давлении 15 МПа, когда эффективность действия катализатора очень низка ($Z = 1,3$). Она в меньшей степени (~ 40%) покрыта сажистыми образованиями, чем поверхность образца, погашенного при давлении 2 МПа (~ 50%), при этом высота каркаса значительно меньше (всего ~ 7 мкм). Главное, что этот каркас содержит всего лишь 0,5% масс. никеля, что почти в ~ 60 раз меньше, чем образец, погашенный при давлении 2 МПа.

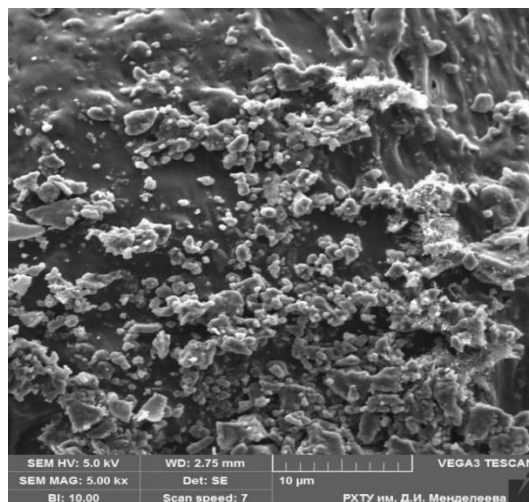


Рисунок 3.69 – Поверхность погашенного образца с 3%СН + 1%УНТ при 15 МПа

Таким образом, при увеличении давления до 15 МПа объём каркаса и его плотность значительно уменьшаются и соответственно снижается степень накопления частиц катализатора. В результате этого значение Z_{15} равно 1,3 (при давлении 2 МПа $Z_2 \sim 4,26$).

На основании полученных параметров волны горения изученных образцов ТНР рассчитан тепловой баланс к-фазы по уравнению (6);

$$C_p (T_{\text{п}} - T_0) + Q_{\text{пл}} + (1 - \eta) Q_{\text{исп}} = q_{\lambda} + Q_{\text{к}} \quad (6)$$

где; C_p – теплоёмкость ТНР – 1,67 Дж/г.К [77]; $T_{\text{п}}$ – 683 К для ТНР без катализатора, а с катализатором $T_{\text{п}} = 748$ К; $Q_{\text{пл}}$ – теплота плавления ТНР – 136,7 Дж/г [78]; $Q_{\text{исп}}$ – теплота испарения жидкого ТНР. В литературе найти её не удалось, поэтому её определяли расчётом: $Q_{\text{исп}} = 355,4$ Дж/г (расчёт см. ниже). Значение η определяли также расчётом (см. ниже), для образца без катализатора $\eta = 17\%$, а для образца с катализатором $\eta = 19\%$ (расчет см. ниже), ρ – плотность зарядов ТНР $\sim 1,8$ г/см³; $U = 0,177$ см/с для образца без катализатора, а с катализатором $U = 0,755$ см/с; $q_{\lambda} = (\lambda/\rho \cdot U) \cdot \varphi$ – тепло, приходящее теплопроводностью из газовой фазы, Дж/г; $Q_{\text{к}}$ – тепло, выделяемое в к-фазе в результате химических реакций, Дж/г; значение $\lambda = 9,7 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К для без катализаторов, а с катализатором $\lambda = 68,0 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К (табл. 3.42).

В указанном уравнении (6) экспериментально определяются лишь значения $T_{\text{п}}$, φ и скорость горения (U). Величина $Q_{\text{к}}$ экспериментально не определяется, а она вычисляется по разнице между левой частью уравнения теплового баланса и величиной φ , т.е. уравнение не является строго балансовым. Это вызывает большие сложности для определения роли различных зон в формировании величины скорости горения для получения достоверных результатов. Так, в ряде случаев имеется неопределенность величины λ зоны над поверхностью горения, из которой поступает поток тепла в к-фазу. В этом плане показательным примером является расчет теплового баланса при горении двухосновных топлив с катализаторами. Как установлено в [26], увеличение скорости горения топлив с катализаторами происходит за счет двух факторов: ускорение тепловыделения в зоне каркаса и более высокого (до ~ 10 раз) его коэффициента теплопроводности, чем газовой зоны. Поэтому основное количество тепла, необходимого для распространения горения, поступает из зоны каркаса и она является ведущей стадией, а не к-фаза, как это характерно для топлив без катализаторов горения.

Зависимость давления паров над жидким ТНР и $Q_{\text{исп}}$ в литературе найти не удалось, но её можно рассчитать по уравнению (7), зная $Q_{\text{пл}}$ (33500 Дж/моль [78]) и энтальпию сублимации ($Q_{\text{суб}}$) твердого ТНР (120600 Дж/моль [79]).

$$Q_{\text{исп}} = Q_{\text{суб}} - Q_{\text{пла}} \quad (7)$$

Известно, что при температуре плавления веществ происходит уменьшение зависимости $\lg(P)$ от обратной температуры. Зная давление в этой точке и значение $Q_{\text{исп}}$, были рассчитаны параметры указанной зависимости:

$$\lg(P) = 12,07 - 4555/T \quad (Q_{\text{исп}} = 87100 \text{ Дж/моль}) \quad (8)$$

Рассчитанная по этому уравнению (8) температура кипения ТНР при давлении 2 МПа равна 789 К, что на ~ 106 К больше, чем $T_{\text{п}}$ для образца без добавок (683 К) и близка к $T_{\text{п}}$ для образца с катализатором (748 К).

Кроме того, важно определить, какая часть вещества разлагается в реакционном слое к-фазы с выделением тепла и какая диспергируется продуктами разложения

вещества. Степень разложения рассчитывали по формуле: $\eta = 1 - e^{-K\tau}$; где, K – константа скорости распада при температуре поверхности, τ – время реакции (время существования реакционного слоя). Оно равно ширине реакционного слоя ($l_{p.c}$), деленной на скорость горения. Обычно принимают $l_{p.c} = 0,1 \cdot \chi/U$; где, χ = коэффициент температуропроводности, U = скорость горения. При расчете первоначально использовали константу скорости распада, вычисленную в [40] по средним скоростям в диапазоне разложения вещества 22 - 45% в интервале температуры 180 – 250°C:

$$K = 10^{11,2} \cdot \exp(-144863/RT) \text{ с}^{-1}, (E, \text{ Дж/моль}) \quad (9)$$

Из табл. 3.44 видно, что при использовании уравнения (9) степень разложения ТНР без добавок при $T_{п} = 683 \text{ К}$ очень мала ($\sim 0,3\%$), а для образца с катализатором в 30 раз меньше. Теплоприход в к-фазу для образца без катализатора из зоны первого пламени (q_{λ}) значительно меньше левой части уравнения даже без затрат тепла на испарение. При $T_{п}$ равной $T_{кип}$ (которая на 109 К выше принятого значения $T_{п}$) значение η равно всего 9%, а для образца с катализатором меньше 1%.

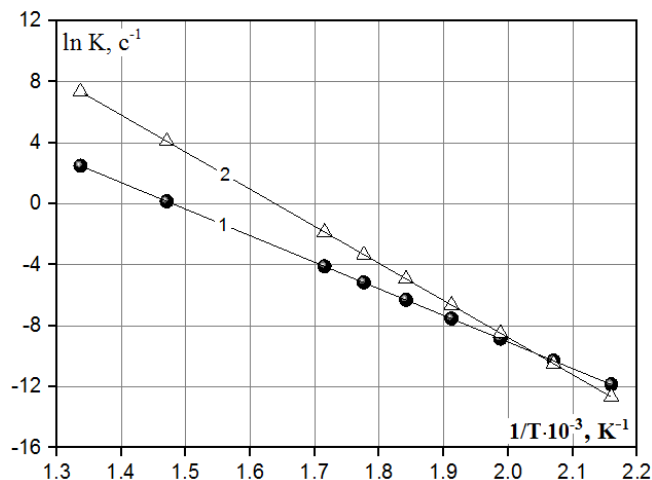


Рисунок 3.70 – Сравнение кинетических данных по различным уравнениям для константы скорости реакции:

1 – По уравнению (9) [34] ; **2** – По уравнению (10) [80].

Таблица 3.44 – Степень разложения образцов ТНР в реакционном слое к-фазы, рассчитанная по различным уравнениям для константы скорости реакции

Т _п , К	τ _{р.с} =(I _{р.с} /U)·10 ⁻⁴ , с		K, с ⁻¹		η, %			
	Без	С кат.	По урав. (9)	По урав. (10)	Без кат.		С кат.	
					По урав. (9)	По урав. (10)	По урав. (9)	По урав. (10)
683	22,18	1,13	1,32	84,70	0,3	17	0,01	1
748			12,12	1872,38	3	98	0,2	19
789 (Т _{кип})			40,66	10151,45	9	100	0,5	68

Для того, чтобы понять сложившуюся ситуацию были проведены опыты по термическому разложению ТНР манометрическим методом (как в работе [34]) при температуре 190, 200, 210 и 215°C. Они показали, что зависимости скорости газовыделения от времени не отличаются от приведенных в [34]. Данные работы были обработаны по методике, предложенной в работе [80], полагая, что разложение ТНР происходит по первому порядку (константа K₁) с автокатализом (K₂); K₁ = 10^{17,4} exp (-202300/RT) (10), а для автокаталитической реакции: K₂ = 10^{7,11} exp (-99887/RT) (11). При температуре поверхности образца без катализатора (683 К) K₂ (0,3) < K₁ (84,7). Поэтому для расчета степени разложения ТНР в реакционном слое к-фазы использовали константу K₁. При использовании этого уравнения степень распада для образца без катализатора при Т_п = 683 К и образца с катализатором при Т_п = 748 К увеличилась до 17 % (в ~ 57 раз) и до 19 % (в ~ 136 раз), соответственно. При таких степенях должно происходить диспергирование реакционного слоя к-фазы, как это происходит при горении баллистических топлив [1,39,68,69], вязкость реакционного слоя к-фазы которых больше, чем у ТНР. Параметры волны горения образцов представлены в табл. 3.29 – 3.31.

Таблица 3.45 – Тепловой баланс образцов ТНР при давлении 2 МПа

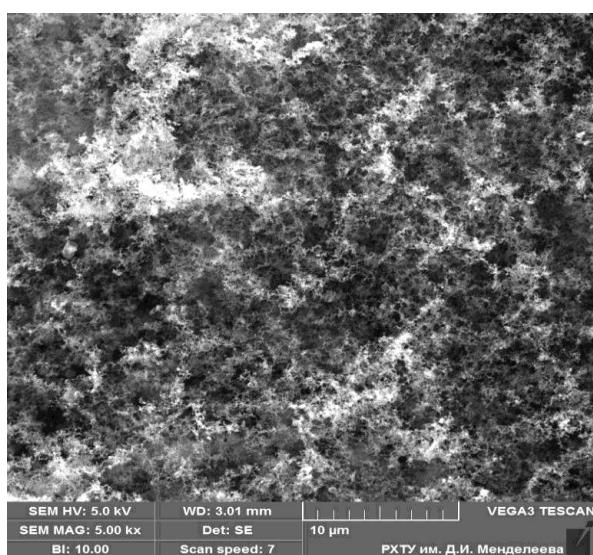
	Без добавок	3%СН + 1%УНТ
C_p , Дж/Г	1,67	1,67
$T_{п}$, К	683	748
$Q_{пл}$, Дж/Г	136,7	136,7
$Q_{исп}$, Дж/Г	355,4	355,4
η , %	17	19
$(1 - \eta)Q_{исп}$, Дж/Г	295	288
Левая часть = $Q_{\Sigma} =$ $C_p (T_{п} - T_0) + Q_{пла} + (1 - \eta)Q_{исп}$	1083	1185
ρ , г/см ³	1,8	1,8
U , см/с	0,177	0,755
$\varphi \cdot 10^4$, К/см	8,5	23,25
$\lambda \cdot 10^4$, Дж/см.с.К	9,7	68,0
$q_{\lambda} = (\lambda/\rho U) \cdot \varphi$, Дж/Г	259	1163
Доля $q_{\lambda} = (q_{\lambda} / Q_{\Sigma}) \cdot 100\%$	24 %	98 %
Q_k , Дж/Г	824	22
Доля $Q_k = (Q_k / Q_{\Sigma}) \cdot 100\%$	76 %	2%

Таким образом, при горении ТНР основное количество тепла (76%), необходимое для распространения горения выделяется в к-фазе, которая является ведущей зоной. Это характерно для горения двухосновных топлив различного состава [1,39,68,69] и тетрила [73]. В отличие от этого ведущей зоной при горении образца с катализатором (при $Z \sim 4,26$) является каркас, из которого в к-фазу поступает 98% тепла, необходимого для распространения горения.

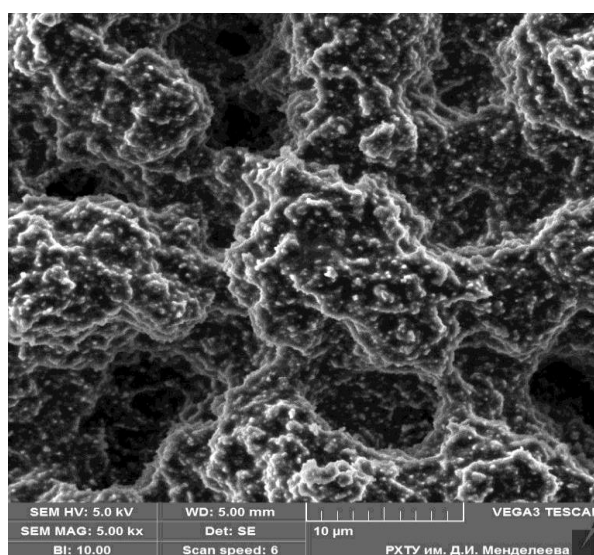
3.5.2 Тринитрофенол (ТНФ)

Результаты исследования образцов ТНФ показали, что поверхность погашенного образца без добавок при 2 МПа на $\sim 70\%$ покрыта углеродистыми образованиями высотой ~ 60 мкм. При большом увеличении видно (рис. 3.71а), что такие образования имеют хорошо разветвленную рыхлую структуру и состоят из С и О (табл. 3.46). Структура поверхности погашенного образца с 3%СН +1%УНТ существенно другая: на поверхности наблюдается плотный углеродный каркас высотой до 25 мкм, покрывающий также $\sim 70\%$ поверхности (рис. 3.71б). Подчеркнём, что близкую высоту

имеет зона первичного пламени (табл. 3.34, I_{NO}). На каркасе наблюдаются агломераты размером от 0,1 мкм до 10 мкм. Элементный состав углеродного каркаса: С, N, O, при этом каркас содержит 8,9 мас. % Ni (табл. 3.46), что значительно выше, чем в исходном образце (1,18 мас. % Ni), т.е. на каркасе происходит значительное накопление частиц металла (Ni). На основании полученных данных проведен расчет коэффициента теплопроводности зоны над поверхностью горения ТНФ без добавок ($\lambda_{\text{газ-сажистые образования}}$) и с 3%СН + 1%УНТ, т.е. зоны, содержащей газ-сажистые образования (включая УНТ) - никель ($\lambda_{\text{газ-сажистые образования-никель}}$) (табл. 3.47).



а) ТНФ без добавок



б) ТНФ+3%СН+1%УНТ

Рисунок 3.71 – Поверхность погашенных образцов ТНФ при давлении 2 МПа

В результате накопления Ni, как показал расчет (табл. 3.47), коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения (газ – С – Ni) катализируемого образца (в ~ 2,4 раза) увеличивается по сравнению с коэффициентом теплопроводности зоны над поверхностью горения образца без добавок. Результаты по накоплению катализатора на каркасе относительно его содержания в реакционном слое к-фазы представлены в табл. 3.48. Видно, что содержание никеля на каркасе увеличивается в ~ 35 раз.

Таблица 3.46 – Результаты электронно-микроскопических исследований

Образец	p = 2 МПа		α , %	h_k , мкм	Масса, %			
	U, мм/с	Z			C	N	O	Ni
ТНФ	1,6	-	70	50	74,3	-	25,7	-
ТНФ+3%СН+1%УНТ	3,6	2,25	70	25	51,0	11,6	28,5	8,9

α , % – степень покрытия сажистым каркасом поверхности горения;

h_k , мкм – высота каркаса;

Таблица 3.47 – Коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения образцов

Образец	β_c	β_{Ni}	$\lambda_{каркас} \cdot 10^{-4}$ Дж/(см.с.град)	$n = \lambda_{кат}/\lambda_{без}$
ТНФ	0,14	-	10,1	-
ТНФ+3%СН+1%УНТ	0,42	0,0042	24,0	2,4

β_c – объёмная доля сажистых образований в зоне над поверхностью горения;

β_{Ni} – объёмная доля никеля в зоне над поверхностью горения;

$\lambda_{зоны} \cdot 10^{-4}$, Дж/(см.с.град) – коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения образцов.

Таблица 3.48 – Степень накопления Ni на каркасе

Слой	$h_{с\text{лоя}}$, мкм	$m_{Ni} \cdot 10^4$, г	$n^* = m_{Ni}^{карк}/m_{Ni}^{р.сл}$
Реакционный слой к-фазы	2,6	0,054	-
Каркас	25,0	1,87	35

$h_{с\text{лоя}}$, мкм – высота реакционного слоя и каркаса;

$m_{Ni}^{реак. сл.}$, г – масса Ni в реакционном слое, $m_{Ni}^{реак. сл.} = 1 \text{ см}^2 \cdot h_{реак. сл.} \cdot \rho_{ТНФ} \cdot 0,0122$;

$\rho_{ТНФ}$, г/см³ – плотность ТНФ; содержание Ni в исходном образце – 1,18% масс;

$m_{Ni}^{карк}$, г – масса Ni на каркасе, $m_{Ni}^{карк} = M_{каркас} \cdot 0,298$; $M_{каркас}$, г – масса каркаса на 1 см² загашенной поверхности; содержание Ni на каркасе – 8,9% масс.

На основании полученных параметров волны горения изученных образцов ТНФ рассчитан тепловой баланс к-фазы при их горении.

$$C_p (T_{п} - T_0) + Q_{пл} + (1 - \eta)Q_{исп} = q_{\lambda} + Q_k$$

где; C_p – теплоемкость ТНФ – 1,065 Дж/г.К [58,73]; $T_{п}$ (среднее) = 815 К для ТНФ без добавок, а с катализатором – 825 К; $Q_{пл.}$ – теплота плавления ТНФ – 76,2 Дж/г [58,73]; $Q_{исп}$ – теплота испарения жидкого ТНФ – 380,8 Дж/г [45]; значение η определяли также расчётом (табл. 3.43), для образца без катализатора $\eta = 13\%$ при $T_{п} = 815$ К, а для образца с катализатором $\eta = 3\%$ при $T_{п} = 825$ К; ρ – плотность зарядов ТНФ $\sim 1,73$ г/см³; $U = 0,16$ см/с для образца без катализатора, а с катализатором $U = 0,36$ см/с; $q_{\lambda} = (\lambda/\rho \cdot U) \cdot \phi$ – тепло, приходящее теплопроводностью из газовой фазы, Дж/г; Q_k – тепло, выделяемое в к-фазе в результате химических реакций, Дж/г; значение $\lambda = 10,1 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К для без катализаторов, а с катализатором $\lambda = 24 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К (табл. 3.47).

Таблица 3.49 – Тепловой баланс образцов ТНФ при давлении 2 МПа

	Без добавок	3%СН + 1%УНТ
C_p , Дж/г	1,065	1,065
$T_{п}$, К	815	825
$Q_{пл.}$, Дж/г	76,2	76,2
$Q_{исп.}$, Дж/г	380,8	380,8
η , %	13	3
$(1 - \eta)Q_{исп.}$, Дж/г	331,3	369,4
Левая часть = $Q_{\Sigma} =$ $C_p (T_{п} - T_0) + Q_{пла} + (1 - \eta)Q_{исп}$	984,7	1033,5
ρ , г/см ³	1,73	1,73
U , см/с	0,16	0,36
$\phi \cdot 10^4$, К/см	16,4	23,0
$\lambda \cdot 10^4$, Дж/см.с.К	10,1	24,0
$q_{\lambda} = (\lambda/\rho U) \cdot \phi$, Дж/г	588,1	871,2
Доля $q_{\lambda} = (q_{\lambda} / Q_{\Sigma}) \cdot 100\%$	60 %	84 %
Q_k , Дж/г	396,6	162,3
Доля $Q_k = (Q_k / Q_{\Sigma}) \cdot 100\%$	40 %	16%

Таким образом, при горении ТНФ без добавок большая часть тепла (60%), необходимого для распространения горения, поступает из газовой фазы, которая во многом определяет величину скорости горения и минимальное давление, с которого начинается горение ТНФ. В этом плане механизм горения ТНФ несколько отличается от механизма горения БП, для которых доля тепла, выделяемого в 2 – 4 раза (в зависимости от давления) превышает тепло, поступающее в к-фазу. При горении образца с

катализатором (при $Z = 2,25$) ведущей стадией горения является зона каркаса, из которой в к-фазу поступает 84% необходимого количества тепла.

3.5.3 Тринитротолуол (ТНТ)

На основании полученных параметров волны горения изученных образцов ТНТ рассчитан тепловой баланс к-фазы при их горении по уравнению:

$$C_p (T_{\text{п}} - T_0) + Q_{\text{пл}} + (1 - \eta)Q_{\text{исп}} = q_{\lambda} + Q_{\text{к}}$$

где; C_p – теплоемкость ТНТ – 1,3 Дж/г.К [59]; $T_{\text{п}} = 800$ К; $Q_{\text{пл}}$ – теплота плавления ТНТ – 93,5 Дж/г [59]; $Q_{\text{исп}}$ – теплота испарения жидкого ТНТ – 344,34 Дж/г [59]; значение η определяли также расчётом (табл. 3.37), для образца без катализатора $\eta = 8\%$, а для образца с катализатором $\eta = 3\%$; ρ – плотность зарядов ТНТ $\sim 1,7$ г/см³; $U = 0,14$ см/с для образца без катализатора, а с катализатором $U = 0,26$ см/с; $q_{\lambda} = (\lambda/\rho \cdot U) \cdot \varphi$ – тепло, приходящее теплопроводностью из газовой фазы, Дж/г; $Q_{\text{к}}$ – тепло, выделяемое в к-фазе в результате химических реакций, Дж/г; для значения λ образцов ТНТ считали, как для образцов ТНФ, так как параметры их горения почти одинаковые, поэтому $\lambda = 10,1 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К для ТНТ без катализаторов, а с катализатором $\lambda = 24 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.с.К.

Таблица 3.50 – Тепловой баланс образцов ТНТ при 2 МПа

	Без добавок	3%СН + 1%УНТ
C_p , Дж/г	1,3	1,3
$T_{\text{п}}$, К	800	800
$Q_{\text{пл}}$, Дж/г	93,5	93,5
$Q_{\text{исп}}$, Дж/г	344,34	344,34
η , %	8	3
$(1 - \eta)Q_{\text{исп}}$, Дж/г	316,8	334,0
Левая часть = $Q_{\Sigma} =$ $C_p (T_{\text{п}} - T_0) + Q_{\text{пла}} + (1 - \eta)Q_{\text{исп}}$	1095	1113
ρ , г/см ³	1,7	1,7
U , см/с	0,14	0,26
$\varphi \cdot 10^4$, К/см	15,15	19,64
$\lambda \cdot 10^{-4}$, Дж/см.с.К	10,1	24,0
$q_{\lambda} = (\lambda/\rho U) \cdot \varphi$, Дж/г	643	1067
Доля $q_{\lambda} = (q_{\lambda} / Q_{\Sigma}) \cdot 100\%$	59 %	96 %
$Q_{\text{к}}$, Дж/г	452	46
Доля $Q_{\text{к}} = (Q_{\text{к}} / Q_{\Sigma}) \cdot 100\%$	41 %	4 %

Таким образом, при горении ТНТ без добавок большая часть тепла (59%), необходимого для распространения горения, поступает из газовой фазы. При горении ТНТ с катализатором (при $Z = 1,85$) ведущей стадией горения является зона каркаса, из которой в к-фазу поступает 96% необходимого количества тепла.

3.6 Влияние катализаторов на термическую устойчивость ТНР, ТНФ и ТНТ

3.6.1 Тринитрорезорцин (ТНР)

3.6.1.1 Влияние катализаторов на температуру вспышки ТНР

Результаты исследований представлены в табл. 3.51, из которых следует, что:

Таблица 3.51 – Влияние различных добавок на температуру вспышки ТНР

Состав	Z_2	$T_{всп}, K$	$\Delta T_{всп}, ^\circ K$	Наблюдения
ТНР	-	524±0,5	-	Резкий громкий хлопок, красное пламя
ТНР+20%СН	-	510±1	- 14	Глухой хлопок; чёрный дым
ТНР+3%СН+1%УНТ	4,3	522±1	- 2	Громкий протяжный хлопок, оранжевое пламя
ТНР+15%СН+5%УНТ	4,3	519±0,5	- 5	Глухой тихий хлопок; густой чёрный дым
ТНР+20%СМ	-	509±1	- 15	Глухой хлопок; чёрный дым
ТНР+3%СМ+1%УНТ	2,7	524±1	-	Громкий протяжный хлопок, жёлтое пламя
ТНР+20%ФМС	-	496±1	- 28	Громкий протяжный хлопок, густой чёрный дым
ТНР+3%ФМС+1%УНТ	3,4	512±1,5	- 12	Резкий громкий хлопок, чёрный дым
ТНР+15%ФМС+5%УНТ	6	502±0,5	- 22	Громкий, резкий, острый хлопок; густой чёрный дым

СН и СМ в сочетании с УНТ при их небольшой массовой доле (4%) почти не изменяют температуру вспышки ТНР. Даже при большом количестве добавок до 20 % (15%СН+5%УНТ) температура вспышки уменьшается всего на ~ 1%, а 20 %СН без УНТ несколько больше (2,7 %). Но для этого образца изменился характер вспышки: произошёл лишь слабый хлопок без пламени. Вероятно, это связано с тем, что в этом образце доля ТНР составляет 80% и к моменту непосредственно перед его вспышкой значительная часть ТНР успела разложиться. Более сильное влияние на температуру вспышки ТНР проявляет ФМС: 3%ФМС+1%УНТ снижают $T_{всп}$ ТНР на 12 К, а для ТНТ – на 15 К. При увеличении количества катализатора до 20% (15%ФМС+5%УНТ) $T_{всп}$ ТНР снижается на 22 К, а 20% ФМС без УНТ – на 28 К.

3.6.1.2 Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНР

Исходя из того, что ТНР в реакционном слое к-фазы находится в жидком состоянии, исследования проводили при температуре выше температуры плавления ($T_{пл}$), но ниже температуры кипения ($T_{кип}$). Температура плавления ТНР равна 453 К, а температура кипения ТНР – 644 К (её рассчитали по уравнению $\lg(P) = 12,07 - 4555/T$). Поэтому исследования проводили при < 644 К, когда образцы ТНР находятся в жидком состоянии.

Из рис. 3.72 и табл. 3.52 видно, что СН и СМ в индивидуальном виде и в сочетании с УНТ оказывают слабое влияние на задержку вспышки ($\tau_{всп}$): при повышенном количестве они не изменяют её, а для трёх образцов происходит небольшое увеличение значение τ , т.е. процесс тепловыделения замедляется. Особо отметим, что по наклону прямых $\ln(\tau)$ ($1/T$) все образцы близки. Это означает, что добавки не изменяют кинетику процесса разложения ТНР в жидком состоянии, т.е. не изменяют энергию активации ведущей реакции. По полученным результатам можно рассчитать лишь формальное её значение, так как реакции протекают в неизотермических условиях. Из рис. 3.73 следует, что ФМС в сочетании с УНТ при различном количестве значительно уменьшает время задержку вспышки ($\tau_{всп}$) ТНР.

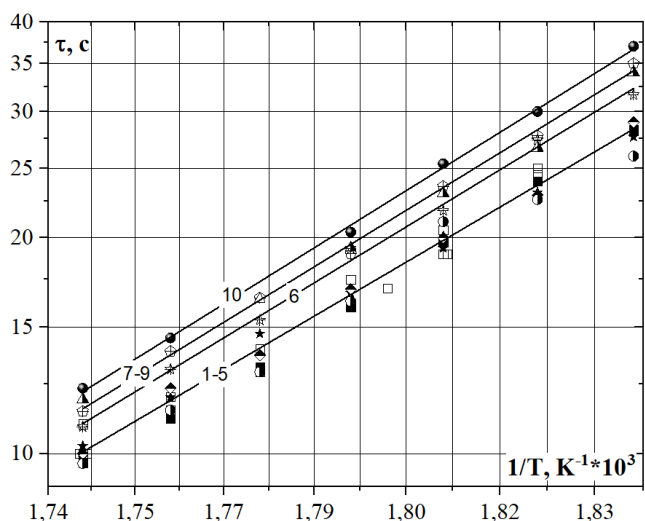


Рисунок 3.72 – Влияние СН в сочетании с УНТ при их различном количестве на время задержки вспышки ТНР:

1 – Без добавок; **2** – 6%СН; **3** – 5%УНТ;
4 – 20%СН; **5** – 15%СН+5%УНТ;
6 – 9%СН+3%УНТ; **7** – 3%СМ+1%УНТ;
8 – 3%СН+1%УНТ; **9** – 6%СН+2%УНТ;
10 – 6%СН+1%УНТ.

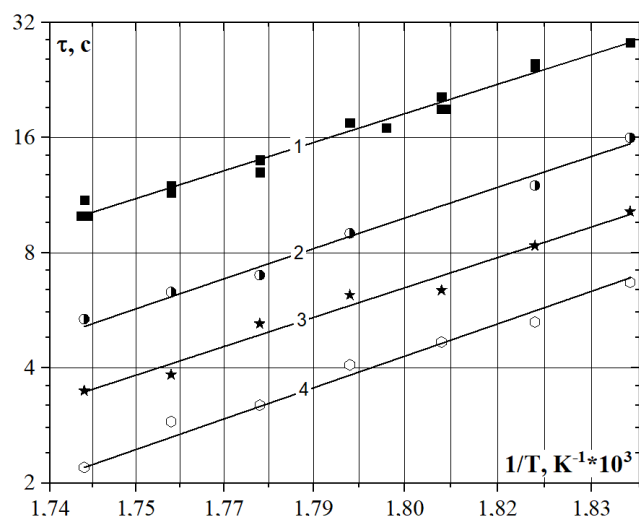


Рисунок 3.73 – Влияние ФМС в сочетании с УНТ при их различном количестве на время задержки вспышки ТНР:

1 – Без добавок;
2 – 3%ФМС+1%УНТ;
3 – 9%ФМС+3%УНТ;
4 – 15%ФМС+5%УНТ.

Таблица 3.52 – Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для образцов ТНР

Добавки	$\tau_{\text{всп}}, \text{c}$ при 573 К	$\tau_{\text{без}} / \tau_{\text{кат}}$	$E_a,$ кДж/моль	K_0, c^{-1}	K, c^{-1}	$Z =$ $K_{\text{кат}}/K_{\text{без}}$
Без добавок	10	-	92	$2,4 \cdot 10^7$	2,2	-
3%СМ+1%УНТ	11,5	0,87	93,6	$2,9 \cdot 10^7$	8,4	3,8
3%СН+1%УНТ	11,5	0,87	93,6	$2,9 \cdot 10^7$	8,4	3,8
6%СН	10	1	92	$2,4 \cdot 10^7$	9	4,1
6%СН+1%УНТ	12,3	0,81	95	$3,8 \cdot 10^7$	8,8	4
6%СН+2%УНТ	11,5	0,87	93,6	$2,9 \cdot 10^7$	8,4	3,8
9%СН+3%УНТ	11	0,91	92,8	$2,6 \cdot 10^7$	8,6	3,9
20%СН	10	1	92	$2,4 \cdot 10^7$	9	4,1
5%УНТ	10	1	92	$2,4 \cdot 10^7$	9	4,1
15%СН+5%УНТ	10	1	92	$2,4 \cdot 10^7$	9	4,1
3%ФМС+1%УНТ	5,4	1,85	91,8	$4,5 \cdot 10^7$	17,5	8
9%ФМС+3%УНТ	3,5	2,86	92,1	$7,2 \cdot 10^7$	26,6	12,1
15%ФМС+5%УНТ	2,2	4,55	92,7	$8,2 \cdot 10^7$	27,5	12,5

3.6.1.3 Влияние катализаторов на термическое разложение ТНР

Исследование по термическому разложению ТНР без добавок и в сочетании с катализаторами проводилось при температуре 473 К. Отношение массы навески к объёму реакционного сосуда (m/v) составляло 0,01 г/см³. Полученные данные представлены на рис. 3.74 – 3.75 и в табл. 3.53, из которых следует, что:

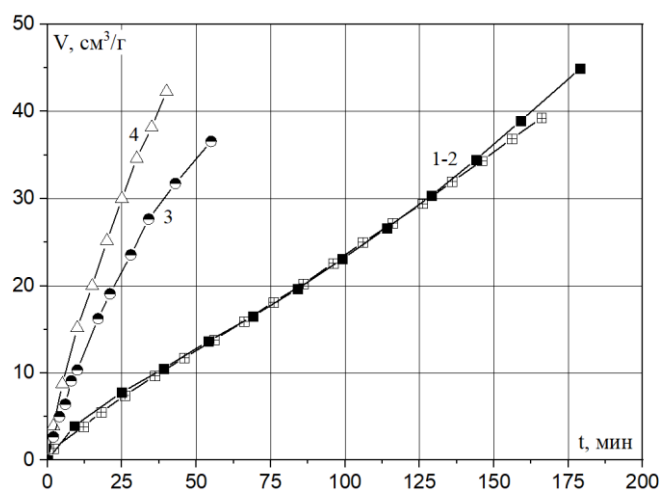


Рисунок 3.74 – Влияние СН с УНТ на скорость термического разложения ТНР:
1 – без добавок; **2** – 3%СН+1%УНТ;
3 – 15%СН+5%УНТ; **4** – 20%СН.

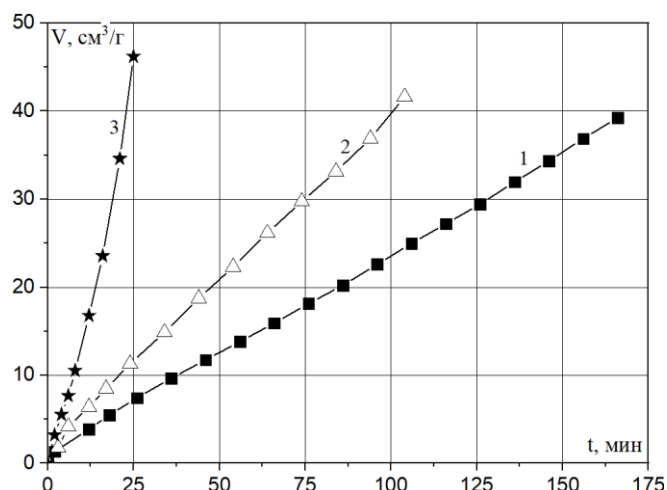


Рисунок 3.75 – Влияние ФМС с УНТ на скорость термического разложения ТНР:
1 – без добавок; **2** – 3%ФМС+1%УНТ;
3 – 15%ФМС+5%УНТ.

Таблица 3.53 – Влияние катализаторов на начальную скорость разложения ТНР при температуре 200°С

№	Катализаторы	$W_{нач}, \text{см}^3/\text{Г}_{осн} \cdot \text{мин}$	$Y = \frac{W_{кат}}{W_{нач}}$
1	Без добавок	0,30	-
2	3%СН+1%УНТ	0,30	1,0
3	15%СН+5%УНТ	0,94	3,1
4	20%СН	1,35	4,5
5	3%ФМС+1%УНТ	0,40	1,3
6	15%ФМС+5%УНТ	1,07	3,6

СН в сочетании с УНТ при небольшом количестве (4%) не влияет на скорость термического разложения ТНР при постоянном объёме сосуда и постоянной температуре. С увеличением количества катализаторов в 5 раз (15%СН + 5%УНТ)

скорость разложения ТНР повышается в ~ 3 раза, а 20%СН без УНТ – в $\sim 4,5$ раза. 3%ФМС + 1%УНТ незначительно увеличивают скорость разложения (в $\sim 1,3$ раза), а при повышенном количестве катализаторов (15%ФМС + 5%УНТ) она существенно увеличивается (в $\sim 3,6$ раза).

Были проведены опыты по влиянию катализатора (3%СН + 1%УНТ) на термическое разложение ТНР методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур от 50 до 300 °С со скоростью нагрева 10°/мин в токе азота и массе навесок 1 – 2 мг.

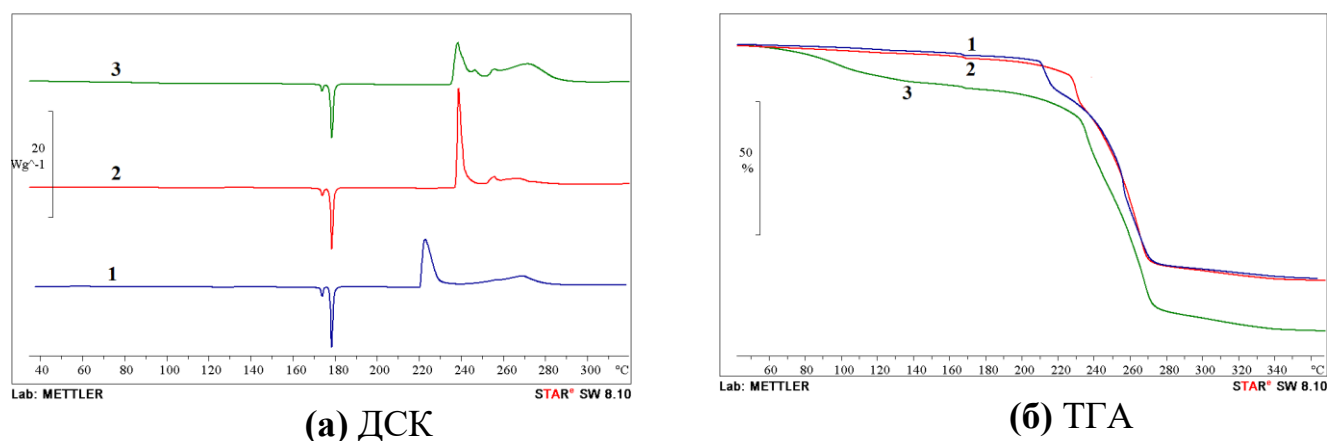


Рисунок 3.76 – Термограммы образцов ТНР
1 – ТНР без добавок, 2 – 3%СН; 3 – ТНР+3%СН+1%УНТ.

Таблица 3.54 – Характеристики фазовых переходов образцов ТНР

№	Образец	$T_{пл}, ^{\circ}C$	$T_{раз}, ^{\circ}C$	$\Delta H, Дж/г$
1	Без добавок	175	219	670
2	3%СН	177	238	557
3	3%СН + 1%УНТ	177	235	864

Из рис. 3.76 и табл. 3.54 видно, катализаторы не изменяют температуру плавления ТНР, но приводят к незначительному повышению температуры разложения расплавленного ТНР (на ~ 19 $^{\circ}C$). Кроме этого, 3%СН без УНТ уменьшается (на 113 Дж/г) тепловой эффект, а в сочетании с УНТ приводит к повышению теплового эффекта (на 194 Дж/г). Отметим, что катализатор (3%СН+1%УНТ) несколько замедляет скорость

разложения жидкого ТНР, смещая экзотермический пик в сторону увеличения температуры на ~ 10 К (рис. 3.76а). Подтверждение этому является то, что этот катализатор увеличивает время задержки вспышки ТНР (в $\sim 1,2$ раза) (рис. 3.72).

3.6.2 Тринитрофенол (ТНФ)

3.6.2.1 Влияние катализаторов на температуру вспышки ТНФ

Результаты исследований представлены в табл. 3.55, из которых следует, что:

Таблица 3.55 – Влияние различных добавок на температуру вспышки ТНФ

Состав	Z_2	$T_{всп}, K$	$\Delta T_{всп}, ^\circ C$	Наблюдения
ТНФ	-	585±1	-	Тихий протяжный хлопок, тусклое желтое пламя
ТНФ+3%СН+1%УНТ	2,24	578±0,5	- 7	Тихий протяжный хлопок, желтое пламя
ТНФ+9%СН+3%УНТ	2,65	562±1	- 23	Глухой хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+15%СН+5%УНТ	-	550±1	- 35	Резкий «миномётный» хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+3%СМ+1%УНТ	1,60	572±1	- 13	Резкий хлопок; жёлтое пламя
ТНФ+9%СМ+3%УНТ	1,74	527±1	- 58	Громкий хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+15%СМ+5%УНТ	3	491±1	- 94	Негромкий протяжный хлопок; чёрный дым
ТНФ+15%ФМС	7,26	544±1	- 41	Громкий хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+25%ФМС	8,52	543±1	- 42	Громкий хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+35%ФМС	8,52	532±0,5	- 53	Громкий хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+3%ФМС+1%УНТ	1,41	572±1	- 13	Резкий хлопок; жёлтое пламя
ТНФ+9%ФМС+3%УНТ	4	549±1	- 36	Резкий свистящий хлопок; густой чёрный дым
ТНФ+15%ФМС+5%УНТ	8	532±1	- 60	Резкий визжащий хлопок; чёрный дым

Катализаторы в сочетании с УНТ при их небольшой массовой доле (4%) незначительно снижают температуру вспышки ТНФ: для 3%СН+1%УНТ – на 7 К, для 3%СМ+1%УНТ и 3%ФМС+1%УНТ – на 13 К, а при большом количестве катализаторов совместно с УНТ температура вспышки ТНФ значительно уменьшается, при этом СН снижает слабее, чем СМ и ФМС. При вводе большого количества катализаторов (СМ и ФМС) совместно с УНТ температура вспышки сильно уменьшается, при этом чем выше содержание катализатора, тем ниже температура вспышки ТНФ.

3.6.2.2 Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНФ

Результаты исследований представлены на рис. 3.77 – 3.78 и в табл. 3.56, из которых следует, что СН в сочетании с УНТ при различном количестве незначительно уменьшает время задержки вспышки ТНФ. В отличие от этого СМ и ФМС в сочетании с УНТ более значительно ускоряет развитие вспышки ТНФ в интервале температуры (578 К – 598 К), и тем сильнее, чем выше их содержание.

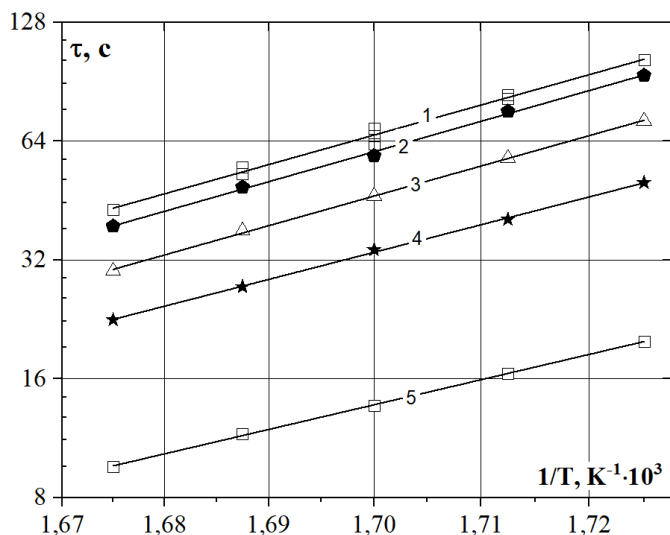


Рисунок 3.77 – Влияние СН и СМ в сочетании с УНТ при их различном количестве на время задержки вспышки ТНФ:
1 – Без добавок; **2** – 3%СН+1%УНТ;
3 – 15%СН+5%УНТ; **4** – 3%СМ+1%УНТ;
5 – 15%СМ+5%УНТ.

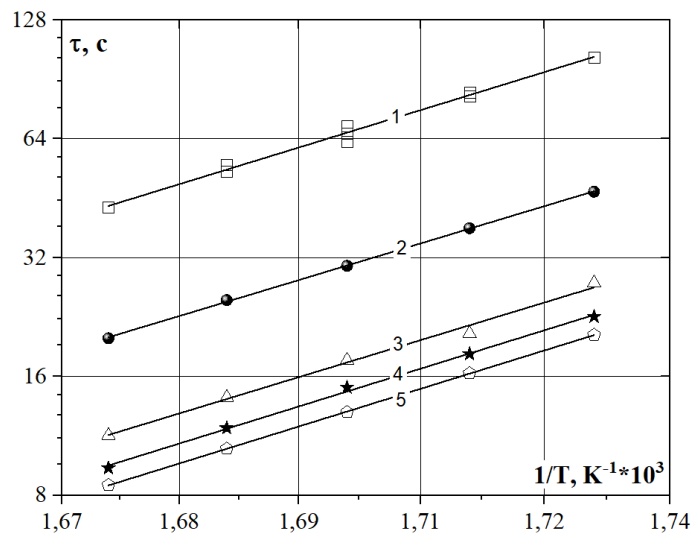


Рисунок 3.78 – Влияние ФМС в сочетании с УНТ при их различном количестве на время задержки вспышки ТНФ:
1 – Без добавок; **2** – 3%ФМС+1%УНТ;
3 – 9%ФМС+3%УНТ; **4** – 25%ФМС;
5 – 15%ФМС+5%УНТ.

Таблица 3.56 – Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для образцов ТНФ

Состав	$\tau_{всп}, c$ при 598 К	$\tau_{без} / \tau_{кат}$	$E_a,$ кДж/моль	K_0, c^{-1}	K, c^{-1}	$Z =$ $K_{кат}/K_{без}$
Без добавок	43	-	120,8	$7,7 \cdot 10^8$	15,5	-
3%СН+1%УНТ	39	1,1	119,3	$6,7 \cdot 10^8$	16,8	1,1
15%СН+5%УНТ	30	1,4	112,0	$1,9 \cdot 10^8$	14	0,9
3%СМ+1%УНТ	22,6	1,9	116,5	$6,4 \cdot 10^8$	24,3	1,6
15%СМ+5%УНТ	9,5	4,5	114,3	$5,7 \cdot 10^8$	29,8	1,9
25%ФМС	9,4	4,6	114,4	$9,8 \cdot 10^8$	50,5	3,3
3%ФМС+1%УНТ	20	2,2	112,6	$7,5 \cdot 10^8$	50,4	3,3
15%ФМС+5%УНТ	8,5	5	112,8	$8,5 \cdot 10^8$	55,4	3,6

3.6.2.3 Влияние катализаторов на термическое разложение ТНФ

Разложение ТНФ без добавок и с катализаторами проводилось при температуре 513 К на Вулкане. Масса навески к объёму реакционного сосуда (m/v) составляло 0,0037 г/см³. Полученные результаты представлены на рис. 3.79 – 3.80 и в табл. 3.57, из которых следует, что:

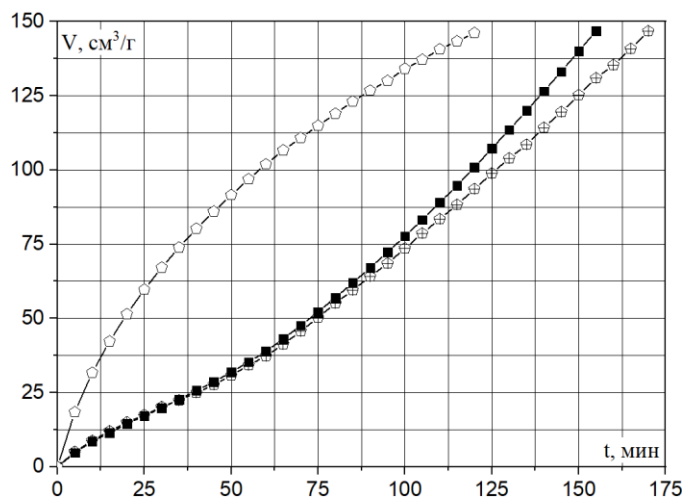


Рисунок 3.79 – Влияние СН с УНТ на скорость термического разложения ТНФ:

- 1 – без добавок;
- 2 – 3%СН+1%УНТ;
- 3 – 15%СН+5%УНТ.

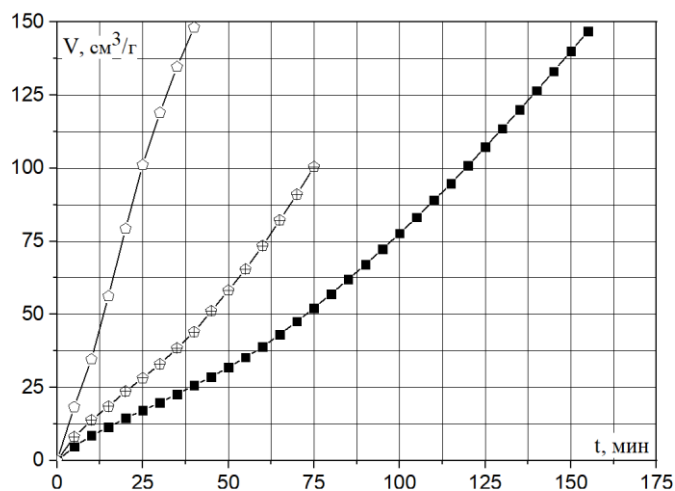


Рисунок 3.80 – Влияние ФМС с УНТ на скорость термического разложения ТНФ:

- 1 – без добавок;
- 2 – 3%ФМС+1%УНТ;
- 3 – 15%ФМС+5%УНТ.

Таблица 3.57 – Влияние катализаторов на начальную скорость разложения ($W_{нач}$) ТНФ при $T = 240^{\circ}\text{C}$

№	Катализаторы	$W_{нач}, \text{см}^3/\text{Г}_{\text{осн}} \cdot \text{мин}$	$Y = \frac{W_{нач}^{кат}}{W_{нач}}$
1	Без добавок	0,57	-
2	3%СН+1%УНТ	0,57	1
3	15%СН+5%УНТ	2,20	3,86
4	3%ФМС+1%УНТ	0,98	1,72
5	15%ФМС+5%УНТ	3,93	6,90

СН совместно с УНТ при небольшом количестве (4%) не влияет на начальную скорость разложения ТНФ, при повышенном количестве (20%) она повышается в ~ 4 раза. Более сильное влияние на скорость разложения ТНФ проявляет ФМС: 3%ФМС+1%УНТ увеличивают скорость разложения ТНФ в $\sim 1,7$ раза, а при увеличении количества катализатора до 20% (15%ФМС+5%УНТ) более значительно повышается (в ~ 7 раз).

3.6.3 Тринитротолуол (ТНТ)

3.6.3.1 Влияние катализаторов на температуру вспышки ТНТ

Результаты исследований представлены в табл. 3.58, из которых следует, что: 3%СН + 1%УНТ не оказывает влияния на температуру вспышки ТНТ, а ФМС в сочетании с УНТ уменьшает температуру вспышки ТНТ (на ~ 15 К).

Таблица 3.58 – Влияние различных добавок на температуру вспышки ТНТ

Состав	Z_2	$T_{всп}, \text{К}$	$\Delta T_{всп}$	Наблюдения
ТНТ	-	$563 \pm 0,5$	-	Глухой хлопок, красное пламя
ТНТ+3%СН+1%УНТ	1,85	$560 \pm 1,5$	- 3	Протяжный глухой хлопок, жёлтое пламя
ТНТ+3%ФМС+1%УНТ	1,33	548 ± 1	- 15	Резкий громкий хлопок, жёлтое пламя

3.6.3.2 Влияние катализаторов на термическое разложение ТНТ

Разложение ТНТ без добавок и в сочетании с катализаторами проводилось при 473К и повышенном отношении массы навески к объёму реакционного сосуда $m/v = 0,01$ г/см³, что позволяло проследить начальную стадию распада. Полученные данные представлены на рис. 3.81 и в табл. 3.59, из которых следует, что:

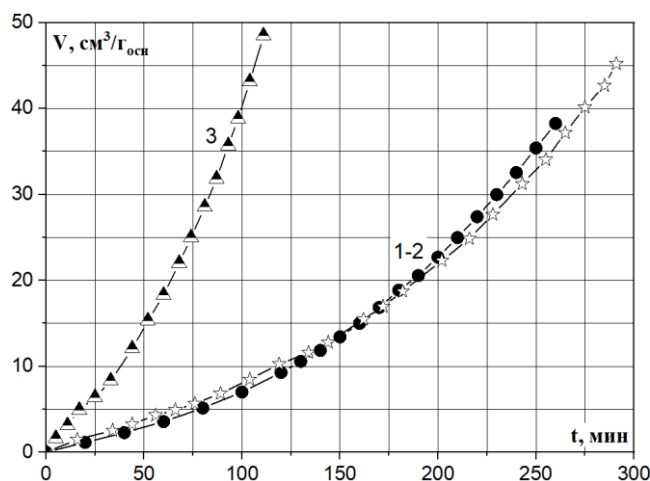


Рисунок 3.81 – Зависимость газовой выработки от времени разложения образцов ТНТ при 200°C:

1 – без добавок; **2** – 3%СН+1%УНТ; **3** – 3%ФМС+1%УНТ.

Таблица 3.59 – Влияние катализаторов на скорость разложения ТНТ при $T = 200^\circ\text{C}$

Состав	$W_{\text{нач}}$, см ³ /Г _{осн} ·МИН	$W_{\text{макс}}$, см ³ /Г _{осн} ·МИН	Ускорение $\left(\frac{W_{\text{макс}}}{W_{\text{нач}}}\right)$	$Y = \frac{W_{\text{кат}}}{W_{\text{нач}}}$
ТНТ	0,064	0,26	4	-
ТНТ+3%СН+1%УНТ	0,081	0,31	3,8	1,3
ТНТ+3%ФМС+1%УНТ	0,23	0,74	3,2	3,6

3%СН в сочетании с 1%УНТ практически не влияет на скорость термического разложения ТНТ при постоянном объёме сосуда и постоянной температуре, а ФМС совместно с УНТ повышает в ~ 3,6 раза скорость термического разложения ТНТ.

3.7 Использование ТНТ в топливах гражданского назначения

Известно, что важной задачей является утилизация ВВ, гарантийный срок хранения которых закончился. В этом плане ТНТ широко используется в составе ВВ, предназначенных для взрывных работ в хозяйственных целях. На основании результатов, полученных в данной работе, предлагается использовать ТНТ в составе порохов для различных газогенераторов и ракетных систем для гражданских целей (градобойные и геофизические ракеты и др.). В данной работе исследовано два топлива: образец №1 на основе коллоксилина, пластифицированного динитротолуола (ДНТ), содержащего 30%ТНТ, образец №2 на основе коллоксилина, пластифицированного динитродиэтиленгликоля (ДНДЭГ), содержащего 30%ТНТ. Заряды из этих образцов получали с использованием вальцевания и проходного прессования, что обеспечивало их высокую прочность.

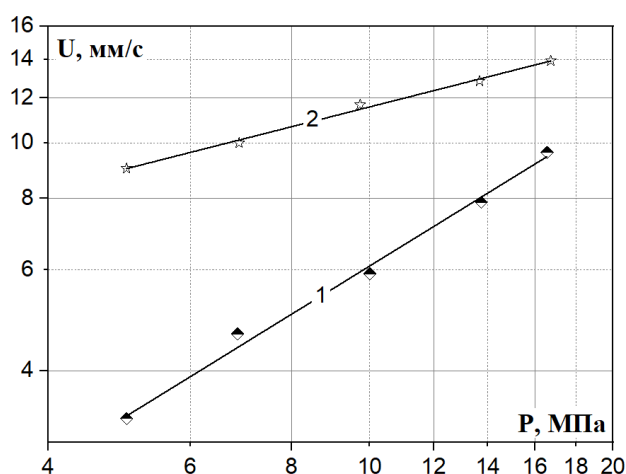


Рисунок 3.82 – Влияние катализатора на скорость горения образца №1:

1 – без добавок; 2 – 3%СН+1%УНТ.

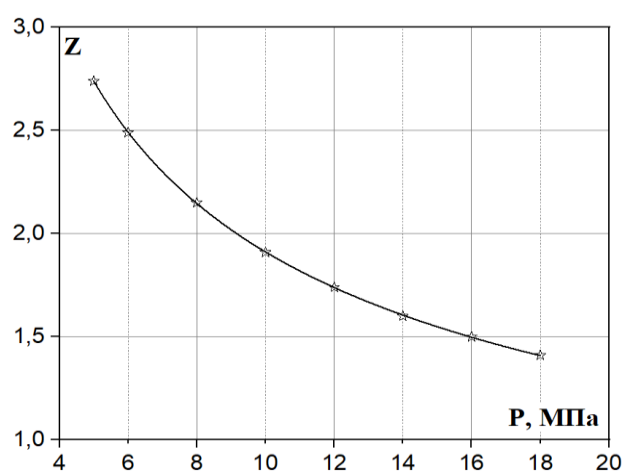


Рисунок 3.83 – Зависимость эффективности действия 3%СН+1%УНТ от давления при горении образца №1.

Таблица 3.60 – Параметры горения образца №1 с катализатором

№	Катализатор	U=Vp ^v			U ₅ , мм/с	Z ₅
		V, [мм/(с·МПа)]	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,80	0,88	5 - 18	3,30	-
2	3%СН+1%УНТ	5,06	0,36	5 - 18	9,03	2,74

Из рис. 3.82 – 3.83 и табл. 3.60 следует, что катализатор при давлении 5 МПа повышает скорость горения образца №1 в ~ 2,7 раза и значительно уменьшает значение „ ν ” с 0,88 до 0,36.

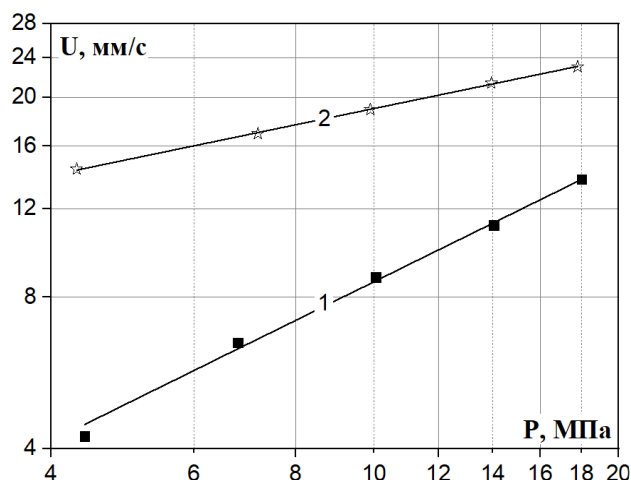


Рисунок 3.84 – Влияние катализатора на скорость горения образца №2:

1 – без добавок; 2 – 3%СН+1%УНТ.



Рисунок 3.85 – Зависимость эффективности действия 3%СН+1%УНТ от давления при горении образца №2.

Таблица 3.61 – Параметры горения образца №2 с катализатором

№	Катализатор	U=Bp ^ν			U ₅ , мм/с	Z ₅
		B, [мм/(с·МПа)]	ν	Δp, МПа		
1	Без добавок	1,37	0,80	5 - 18	5,0	-
2	3%СН+1%УНТ	8,80	0,33	5 - 18	15,0	3

На рис. 3.84 – 3.85 и в табл. 3.61 видно, что катализатор при давлении 5 МПа увеличивает скорость горения образца №2 в 3 раза, в результате чего также существенно снижает значение „ ν ” с 0,80 до 0,30. Эти образцы обладают повышенной термической устойчивостью.

3.8 Обсуждение результатов

Горение взрывчатых веществ без катализаторов

В начале рассмотрим характеристики горения исследованных ВВ без катализаторов. Прежде всего отметим, что полученные результаты по скорости горения исследованных ВВ, кроме ТНР, согласуются с литературными данными. В [37] отмечается, что горение ТНР начинается только при очень высоком давлении – 19 МПа, а в нашей работе – с 0,5 МПа. В данной работе установлено, что горение ТНР при давлении <19 МПа не происходило из-за низкого воспламенительного импульса.

Таблица 3.62 – Характеристики исследованных ВВ

	Место в ряду									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_{г(расч\acute{e}т)}$, К при 2 МПа	ТЭН (3203)	НМХ (3195)	П-№1 (2780)	ТНР (2708)	ТНФ (2496)	ТНБ (2365)	К-н (2272)	ТНТ (2016)	НГУ (1836)	ДНФ (1514)
P_{min} , МПа	П-№1 (0,1)	К-н (0,5)	НМХ (0,5)	ТНР (0,5)	ТНФ (1)	ТНТ (1)	ТНБ (1,8)	ТЭН (1,8)	НГУ (2)	ДНФ (4)
U_2 , мм/с	П-№1 (~ 7)	НМХ (~ 4)	К-н (~ 3,3)	ТЭН (~ 2,3)	ТНР (~ 1,8)	ТНФ (~ 1,6)	ТНТ (~ 1,4)	ТНБ (~ 0,9)	НГУ (~ 0,7)	ДНФ (~ 0,5)
U_{18} , мм/с	НМХ (~24,2)	П-№1 (~23,3)	ТЭН (~22,7)	К-н (~14,6)	ТНР (~11,2)	ТНБ (~ 8)	ТНФ (~ 7,9)	ТНТ (~ 7,8)	НГУ (~ 4,4)	ДНФ (~ 2,7)

Из анализа результатов следует, что:

- по расчётной температуре горения исследованные ВВ при давлении 2 МПа значительно отличаются от 3203 К до 1514 К (в ~ 2,1 раза).
- по минимальному давлению (P_{min}) ВВ отличаются также очень существенно до 40 раз (от 0,1 МПа до 4 МПа).
- по скорости горения при давлении 2 МПа ВВ (без ДНФ) отличаются в 10 раз, а при 18 МПа – в 5,5 раз (без ДНФ). Это обусловлено тем, что данные вещества имеют различные значения „ v ” в законе скорости горения ($U = Bp^v$) (табл. 3.1 – 3.2). С наибольшей скоростью горят ВВ с высокой температурой горения: НМХ, пироксилин №1, а с наименьшей – НГУ и ДНФ.

– однозначная зависимость минимального давления и скорости горения от расчётной температуры горения не наблюдается. Например, ТЭН имеет наибольшую T_r (3203 К), но высокое значение P_{\min} (1,8), а T_r и P_{\min} для коллоксилина в 1,4 и 3,6 раза, соответственно, меньше, чем ТЭН. Отметим, что эти характеристики более правильно сравнить с экспериментальной температурой горения, так как она для некоторых веществ может по-разному отличаться от расчётной.

Влияние катализаторов без углеродных материалов на скорость горения исследованных ВВ

Установлено, что каждый катализатор влияет на горение только некоторых веществ.

- 3%СН – на ТНБ ($Z_2 = 1,29$), на ТНТ ($Z_2 = 1,24$), на ТНФ ($Z_2 = 1,13$), на коллоксилина ($Z_2 = 1,10$), и снижает скорость горения ТНР ($Z_2 = 0,76$).
- 3%СМ – на ТНР ($Z_2 = 1,43$) и на коллоксилина ($Z_2 = 1,15$).
- 3%ФМС – на ТНР ($Z_2 = 1,90$), на ТЭН ($Z_2 = 1,21$), на коллоксилина ($Z_2 = 1,15$), и снижает скорость горения НМХ ($Z_2 = 0,87$).
- 0,9%СМ+2,1%СН – только на ТНР ($Z_2 = 1,43$).

Видно, что СН оказывает небольшое влияние только на 4 вещества из 10, при этом наибольший эффект ($Z_2 = 1,29$) относится к ТНБ. На скорость горения ТНР этот катализатор оказывает отрицательное влияние ($Z_2 = 0,76$). Вероятно, это происходит за счёт затрат тепла в к-фазе на его нагрев и разложение по данным ТГА при атмосферном давлении интенсивное разложение СН начинается при температуре ~ 623 К (рис. 3.766).

СМ из 8 исследованных ВВ оказывает положительное влияние только на 2 вещества, при этом наибольший каталитический эффект проявляется для ТНР ($Z_2 = 1,43$).

ФМС увеличивает скорость горения только 3 вещества из 9; наиболее сильно для ТНР ($Z_2 = 1,90$), при этом снижает скорость горения НМХ ($Z_2 = 0,87$). Возможно, это происходит по той же причине, как в случае с ТНР совместно с СН. Комбинированный катализатор (0,9%СМ + 2,1%СН) влияет только на скорость горения ТНР ($Z_2 = 1,43$).

Влияние катализаторов в сочетании с углеродными материалами на скорость горения исследованных ВВ

Сажа и, особенно, УНТ увеличивают эффективность действия катализаторов, которые без них незначительно повышали скорость горения некоторых ВВ. В их присутствии происходит катализ горения всех исследованных ВВ, на горение которых катализаторы не влияли. При одинаковом количестве комбинированного катализатора (3% катализатора + 1% УНТ) наибольшее влияние на скорость горения большинства ВВ проявляет 3% СН совместно с 1% УНТ, например, при горении ТНР и ТНБ значения Z равны 4,26 и 3 при давлении 2 МПа, соответственно, при этом значение „ v ” в интервале давлении 0,5 – 18 МПа снижается с 0,99 – 0,84 до 0,30 – 0,25. Близкое влияние этот катализатор оказывает в сочетании с сажей ($Z_2 = 3,73$ для ТНР и 2,60 для ТНБ), и значение „ v ” уменьшается с 0,99 – 0,84 до 0,45 – 0,28. На горение ТНФ ($Z_2 = 2,24$) и ТНТ ($Z_2 = 1,85$) катализатор (3% СН + 1% УНТ) влияет в меньшей степени, чем на ТНБ, при этом значения „ v ” для ТНФ и ТНТ уменьшаются с 0,73 до 0,46 и с 0,78 до 0,55, соответственно.

При горении НГУ 3% СН совместно с 1% УНТ даже несколько снижает скорость горения ($Z_2 = 0,83$). Возможно это связано с низкой температурой в зоне над поверхностью горения (3% СН + 1% УНТ снижает расчетную температуру горения НГУ на ~ 165 К (от 1836 К до 1671 К)). В отличие от этого 3% ФМС с 1% УНТ значительно увеличивает скорость горения НГУ ($Z_2 = 4$), но при двукратном повышенном содержании этого комбинированного катализатора (6% ФМС + 2% УНТ) при том же соотношении его компонентов (3:1) эффективность их действия уменьшается ($Z_2 = 2,8$). Возможно это также, как и для образца с СН, происходит в результате снижения температуры горения (на ~ 268 К) за счёт разбавления и затрат тепла на нагрев и разложение катализатора. Как и остальные исследованные ВВ, значение „ v ” для катализированных образцов НГУ меньше ($v = 0,56 - 0,53$), чем для исходного ($v = 0,82$).

На горение НМХ и ТЭН, имеющих высокую температуру и скорость горения, катализаторы оказывают необычное влияние. Так, ФМС без УНТ уменьшает скорость

горения НМХ во всем интервале давления ($Z_2 = 0,87$), а совместно с УНТ $Z_2 = 1,6$. Катализатор (СМ + УНТ) при давлении выше 2 МПа снижает скорость горения, а ниже – увеличивает её (например, $Z_{0,5} = 1,8$), в результате чего значение „ v ” уменьшилось с 0,82 до 0,43. Для ТЭН катализатор (СМ + УНТ) снижает скорость горения во всем интервале давления, а катализатор (ФМС + УНТ) до давления 7 МПа повышает скорость горения ($Z_2 = 1,6$), а выше – снижает, так, $Z_{10} = 0,75$, а значение „ v ” уменьшается с 1,05 до 0,71. Во всех случаях значение Z уменьшается с ростом давления, т.е. снижается значение Z . Это объясняется тем, что во-первых – с повышением давления снижается возможность образования каркаса над поверхностью горения и зона максимальной температуры горения приближается к каркасу; во-вторых – при высокой скорости горения уменьшается время пребывания продуктов реакции на каркасе.

На горение пироксилина №1, имеющего повышенную скорость ($U_2 = 7$ мм/с) и расчётную температуру горения (2780 К при 2 МПа) оказывают все катализаторы совместно с УНТ слабое влияние ($Z_2 = 1,2$). Для коллоксилина $Z_2 = 1,3$. На горение ДНФ ($U_4 = 0,5$ мм/с) катализатор (3%СН + 1%УНТ) влияет чуть больше ($Z_4 = 1,6$). Для этих веществ, также как и остальных, значение Z уменьшается с ростом давления и снижается значение „ v ” в $\sim 1,2$ раза.

Для всех ВВ эффективность действия катализаторов зависит от их соотношения с сажей или УНТ (рис. 3.30, 3.31, 3.50 и 3.59). Таким образом, зависимость Z (%УНТ) проходит через максимум при горении ВВ, для некоторых резко выраженным, а для других размытым. Наиболее четко это проявляется для ТНР с катализатором (3%СН + 1%УНТ) (рис. 3.30). Без УНТ катализатор не влияет, при добавлении УНТ значение Z резко повышается, а затем после 1% также интенсивно снижается, т.е. Z_{\max} достигается при соотношении 3:1. При двукратном увеличении количества комбинированного катализатора значение Z_{\max} достигается при таком же соотношении 3:1. Примечательно, что при вводе 6%СН + 1%УНТ каталитический эффект в $\sim 2,4$ раза ниже, чем при 3%СН + 1%УНТ. При таком же соотношении катализаторов Z_{\max} достигается для ТЭН, а для ТНФ с другим катализатором соотношением 3:1,5.

Существование Z_{\max} обусловлено следующими причинами. При уменьшении количества углеродного компонента образующийся каркас не способен удержать большое количество частиц катализатора, а при избытке углеродного материала затрудняется доступ реагирующих молекул к частицам катализатора.

Влияние катализатора (3%СН+1%УНТ) на параметры волны горения ТНР, ТНФ и ТНТ.

Наименьшее значение $T_{\text{п}}$ имеют образцы ТНР: для образца без добавок $T_{\text{п}} \sim 683$ К, которая на 106 К меньше, чем расчётная температура кипения ($T_{\text{кип}}$): катализатор повышает $T_{\text{п}}$ до 748 К (на 41 К) меньше $T_{\text{кип}}$. Более высокая температура поверхности для образца с катализатором обусловлено тем, что время реакции (τ) для образца с катализатором значительно (в $\sim 19,6$ раз) меньше, чем без катализаторов. Расчёт степени распада ТНР при использовании уравнения ($K = 10^{11,2} \cdot \exp(-144863/RT) \text{ с}^{-1}$, (Е, Дж/моль)) [34], получается совершенно другие результаты: для образца без добавок $\eta = 0,3\%$, а с катализатором – $0,2\%$, которая в $\sim 56,7$ и ~ 95 раз меньше, чем для образца без добавок и с катализатором по уравнению ($K = 10^{17,4} \exp(-202300/RT) \text{ с}^{-1}$ (Е, Дж/моль)) [56]. Более высокая $T_{\text{п}}$ для образца с катализатором обусловлена тем, что значение τ для образца с катализатором значительно (в ~ 19 раз) меньше, чем без катализатора.

Для ТНФ и ТНТ температура поверхности горения определяется температурой их кипения, которые практически не отличаются (табл. 3.61). Для ТНФ значение $K = 10^{11,7} \cdot \exp(-161192/RT) \text{ с}^{-1}$ (Е, Дж/моль) [34], а для ТНТ значение $K = K_1 + K_2$ [с]; $K_1 = 10^{12,9} \cdot \exp(-194686/RT) \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 10^{9,9} \cdot \exp(-148213/RT) \text{ с}^{-1}$ (Е, Дж/моль), c = концентрация вещества в растворе = 6,46 моль/л [60]. При использовании этих значений (K) η равно 13% и 3% для ТНФ без катализаторов и с катализатором, соответственно, а для ТНТ без катализаторов – 8% и с катализатором – 3%, поэтому для него диспергирование реакционного слоя, в основном, происходит за счет паров, как при горении легколетучих ВВ.

Таблица 3.63 – Влияние комбинированного катализатора на температурный профиль волны горения ТНР, ТНФ и ТНТ при давлении 2 МПа

	ТНТ		ТНФ		ТНР	
	Без добавок	3%СН+ 1%УНТ	Без добавок	3%СН+ 1%УНТ	Без добавок	3%СН+ 1%УНТ
U_2 , мм/с	1,4	2,6	1,6	3,6	1,8	7,6
Z_2	-	1,9	1	2,2	1	4,3
$T_{кип}$, К	823		810		789	
$T_{п}$, К	800	800	815	825	683	748
$\varphi \cdot 10^4$, К/см	15,2	19,6	16,6	23,0	8,5	23,3
T_{NO} , К	1032	1016	1045	1030	1060	1047
I_{NO} , мм	0,013	0,011	0,013	0,011	0,026	0,015
$\tau_{NO} \cdot 10^{-5}$, с	5,4	2,5	4,4	1,8	7,5	1
$T_{г}$ (рас.), К	2016	1912	2496	2267	2708	2472
$T_{г}$ (экс.), К	2053	1900	2187	2125	1993	2020
$\chi \cdot 10^{-3}$, см ² /с	1,40	1,56	1,25	1,20	1,20	1,28

По величине φ ТНТ и ТНФ почти не отличаются, так как значения $T_{п}$ и скорости их горения одинаковы, при этом тоже относится к образцам с сажей. Катализатор в одинаковой степени повышает (1,3 – 1,4 раза) это значение φ . Для образца ТНР без добавок значение φ в 2,7 раза меньше, чем образца с катализатором, вероятно, за счет меньшей температуры поверхности ТНР, т.е. в зону над поверхностью горения поступают продукты с меньшей температурой, поэтому протяженность первого пламени (I_{NO}) для ТНР в ~ 3 раза выше, чем для ТНФ и ТНТ. Отметим, что это значение является предельным для использованных термопар. В целом, эффективность действия комбинированного катализатора можно оценить временем достижения температуры от $T_{п}$ до T_{NO} .

Для ТНР с катализатором величина I_{NO} в $\sim 1,7$ раза меньше, чем для ТНР без добавок (табл. 3.63). Значение $U_{г}$ в $\sim 4,3$ раза выше (см. расчёт на стр. 88), поэтому τ_{NO} равно $7,5 \cdot 10^{-5}$ с для ТНР без добавок, а с катализатором – $1 \cdot 10^{-5}$ с, т.е. скорость

тепловыделения на каркасе почти в $\sim 7,5$ раз выше, чем в зоне над поверхностью ТНР без добавок.

Для ТНФ с катализатором величина I_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без добавок (табл. 3.63). Значение U_T в ~ 2 раза выше (см. расчёт на стр. 99), поэтому τ_{NO} равно $4,4 \cdot 10^{-5}$ с для ТНФ без добавок, а с катализатором – $1,8 \cdot 10^{-5}$ с, т.е. скорость тепловыделения на каркасе почти в $\sim 2,4$ раза выше, чем в зоне над поверхностью ТНФ без добавок.

Для ТНТ с катализатором величина I_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без добавок (табл. 3.63). Значение U_T в $\sim 1,8$ раза выше (см. расчёт на стр. 107), поэтому τ_{NO} равно $5,4 \cdot 10^{-5}$ с для ТНТ без добавок, а с катализатором – $2,5 \cdot 10^{-5}$ с, т.е. скорость тепловыделения на каркасе почти в $\sim 2,2$ раза выше, чем в зоне над поверхностью ТНТ без добавок. Таким образом, экспериментально установлено, что катализатор эффективно влияет на экзотермические реакции в зоне каркаса при горении ТНТ, ТНФ и ТНР.

Отметим, что экспериментальная температура горения ($T_{экс.}$) для всех образцов отличаются от расчетной ($T_{рас.}$) (табл. 3.63). Различие между экспериментальной ($T_{экс.}$) и расчетной температурой ($T_{рас.}$) горения обусловлено следующими факторами:

- не полное восстановление NO до N_2 (снижение температуры) (неполное горение);
- потерь тепла за счёт излучения спаем термопары (снижение температуры);
- за счёт излучения продуктами горения;
- неполноты протекания эндотермической реакции $CO_2 + C \longrightarrow 2CO$ (повышение температуры).

Наибольшие теплотери наблюдается для ТНР без катализатора, у которого самая высокая расчётная температура горения и наибольшее содержание трёхатомных газов в продуктах горения (табл. 3.64), имеющих наибольшую излучающую способность. Как показали расчёты (см. расчёт на стр. 90), для этого образца $\Delta T = 510$ К за счет излучения термопарой, а $\Delta T = 205$ К за счет неполноты взаимодействия NO с горючими газами (CO, H_2), в результате чего из 12,24 молей NO не прореагировало 0,96

моля, т.е. полнота горения равна 92%. Для ТНР с катализатором $\Delta T = 360$ К за счет излучения термопарой, а $\Delta T = 92$ К за счет неполного взаимодействия NO. В результате этого из 11,8 молей NO не прореагировало лишь 0,42 моль и полнота горения достигает 96%.

Таблица 3.64 – Основные продукты горения ($> 0,2$ моль/кг) образцов для ТНТ, ТНФ и ТНР при давлении 2 МПа

ВВ	C ₂ H ₂	C ₃ HN	CH ₄	CO	CO ₂	H	H ₂	H ₂ O	N ₂	C(c)
ТНТ	0,01	0,001	0,02	26,4	0,008	0,009	10,9	0,015	6,52	4,22
ТНФ	-	-	-	24,1	2,1	0,07	4,23	2,27	6,55	-
ТНР	-	-	-	20,0	4,5	0,12	2,40	3,63	6,12	-
ТНТ+3%СН+1%УНТ	0,005	-	0,03	25,9	0,012	0,004	10,7	0,022	6,30	5,12
ТНФ+3%СН+1%УНТ	-	-	-	25,2	1,53	0,025	4,9	1,660	6,30	-
ТНР+3%СН+1%УНТ	-	-	-	21,4	3,67	0,05	3,0	3,16	5,88	-

Для ТНФ без добавок и с катализатором с учетом излучения термопарой ΔT равно 375 К и 254 К, соответственно (см. расчёт на стр. 100). Тогда для образца без добавок термопара должна показывать температуру, равную 2122 К, а экспериментальная температура на 65 К выше. Для образца с катализатором термопара должна показывать температуру, равную 2013 К, а $T_{\text{экс}}$ на 107 К выше. Это обусловлено тем, что в реальных продуктах горения имеется небольшое количество углерода, который не успел эндотермически прореагировать в волне горения с CO₂ и H₂O. Расчет показывает, что это количество углерода равно 0,7 моль для ТНФ без добавок, а с катализатором – 1,17 моля.

Образцы ТНТ имеют наименьшие теплотери, так как в расчётном составе продуктов горения почти нет CO₂ и H₂O (табл. 3.64). Для ТНТ без добавок $\Delta T = 160$ К с учетом излучения (см. расчёт на стр. 107), т.е термопара должна показывать температуру, равную 1856 К, а $T_{\text{экс}}$ на 197 К выше ($T_{\text{экс}} = 2053$ К). То же самое наблюдается и для ТНТ с катализатором ($\Delta T = 130$ К) температура с учетом излучения равна 1770 К, а $T_{\text{экс}} = 1900$ К, т.е $T_{\text{экс}}$ на 130 К выше. Это связано с тем, что в реальном

составе продуктов горения содержание сажи превышает расчётное значение (5,7 молей) на 2,4 моля для ТНТ без добавок, а для ТНТ с катализатором – на 1,6 моля (расчётное – 6,4 молей).

Исследование структуры и элементного состава образцов ТНФ и ТНР

Результаты (раздел 3.5) показали, что поверхности погашенных образцов ТНФ и ТНР без добавок на 70 % (рис. 3.71а) и 40% (рис. 3.68а), соответственно, покрыты сажистыми образованиями высотой ~ 50 мкм, близкой к ширине зоны I_{NO} . Они имеют разветвленную структуру и состоят из С, N и О. Напротив, для катализированных образцов образовался плотный каркас высотой ~ 20 мкм, покрывающий ~ 70% (рис. 3.71б) и 50% (рис. 3.68б) поверхности, на которой произошло накопление металлических частиц, содержание которых в 35 и 100 раз выше, чем в реакционном слое к-фазы исходного образца ТНФ и ТНР, соответственно. На основании данных по элементному составу каркасов с использованием методики, предложенной в [27], был рассчитан коэффициент теплопроводности (λ) каркасов для образцов с катализатором и без него. Оказалось, что для ТНФ с катализатором и УНТ коэффициент теплопроводности каркаса в ~ 2,4 раза выше, чем для образца без добавок, а для ТНР – в ~ 7 раз. Для образцов ТНТ использовали значения λ , рассчитанные для ТНФ, так как параметры их горения почти одинаковы.

Таблица 3.65 – Тепловой баланс к-фазы образцов ТНТ, ТНФ и ТНР

	ТНТ		ТНФ		ТНР	
	без	С кат.	без	С кат.	без	С кат.
η , %	8 %	3 %	13 %	3 %	17 %	19 %
Q_{Σ} , Дж/г	1095	1113	985	1034	1083	1185
Q_k , Дж/г	452	46	397	162	851	22
Доля Q_k , %	41 %	4 %	40 %	16 %	76 %	2 %
q_{λ} , Дж/г	643	1067	588	872	232	1163
Доля q_{λ} , %	59 %	96 %	60 %	84 %	24 %	98 %

Из табл. 3.65 видно, что для ТНТ, ТНФ и ТНР с катализатором основное количество тепла (~ 96%, 84% и 98%, соответственно), необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса, который является ведущей зоной. Таким образом, на профиль волны горения и тепловой баланс ТНР, ТНФ и ТНТ

катализаторы оказывают такое же влияние, как и на БП. Можно полагать, что этот вывод относится к катализу горения остальных веществ, изученных в работе. Для подтверждения указанного вывода проведены исследования по влиянию катализаторов на термическую устойчивость некоторых веществ, которая определяется процессами в к-фазе.

Влияние катализаторов на термическую устойчивость ТНР, ТНФ и ТНТ

Из табл. 3.66 видно, что катализатор (СН) в сочетании с УНТ при небольшом их количестве (4%) не оказывает влияния на скорость термического разложения ТНР, ТНФ и ТНТ, а при повышенном количестве катализаторов (20%) она увеличивается в $\sim 3 - 4$ раза. В присутствии с УНТ катализатор (ФМС) оказывает большее влияние: так, 3%ФМС+1%УНТ повышают скорость разложения ТНР в $\sim 1,3$ раза, для ТНФ – в $\sim 1,7$ раза, и для ТНТ – в $\sim 3,6$ раза. При повышенном количестве катализаторов (15%ФМС + 5%УНТ) скорость разложения ТНР, и особенно ТНФ, значительно увеличивается (для ТНР – в $\sim 3,6$ раза, а для ТНФ – в ~ 7 раз).

Таблица 3.66 – Влияние катализаторов на скорость термического разложения и температуру вспышки ТНР, ТНФ и ТНТ

Образцы		$W_{нач},$ см ³ /Г _{осн} ·мин	$Y = \frac{W_{нач}^{кат}}{W_{нач}}$	Температура вспышки ($T_{всп}$)	
				К	$\Delta T_{всп},$ К
ТНР	Без добавок	0,3	-	524	-
	3%СН+1%УНТ	0,3	1	522	- 2
	15%СН+5%УНТ	0,94	3,1	519	- 5
	20%СН	0,96	4,5	510	- 14
	3%ФМС+1%УНТ	0,4	1,3	512	- 12
	15%ФМС+5%УНТ	1,07	3,6	502	- 22
ТНФ	Без добавок	0,57	-	585	-
	3%СН+1%УНТ	0,57	1	578	- 7
	15%СН+5%УНТ	2,20	3,86	550	- 35
	3%ФМС+1%УНТ	0,98	1,72	572	- 13
	15%ФМС+5%УНТ	3,93	6,90	532	- 60
ТНТ	Без добавок	0,064	-	563	-
	3%СН+1%УНТ	0,067	1,1	560	- 3
	3%ФМС+1%УНТ	0,23	3,6	548	- 15

** Для образцов ТНР и ТНТ опыты скорости термического разложения проводились при температуре 200°С, а для образцов ТНФ – при 240°С.

Из табл. 3.66 видно, что 3%СН + 1%УНТ почти не влияют на температуру ($T_{всп}$) вспышки ТНР ($\Delta T = - 2$ К), и даже понижают её при количестве 20% (соотношение 3:1) всего на 5 К. Подчеркнём, что 20%СН без УНТ снижают $T_{всп}$ более значительно (на 14 К), т.е. УНТ не усиливают влияние катализатора на термическое разложение ТНР в жидкой к-фазе. 3%СН + 1%УНТ слабо уменьшают $T_{всп}$ ТНТ ($\Delta T = - 3$ К) и ТНФ ($\Delta T = - 7$ К), но при повышенном количестве катализатора (15%СН + 5%УНТ) $T_{всп}$ для ТНФ уменьшалась значительно сильнее: – на 35 К.

Более сильное влияние на этот параметр оказывает ФМС: 3%ФМС + 1%УНТ снижают $T_{всп}$ ТНР на 12 К, а ТНТ – на 15 К. При увеличении количества катализатора до 20% (15%ФМС + 5%УНТ) $T_{всп}$ ТНР снижается на 22 К. Это можно объяснить следующим образом. Известно, что соединения свинца при распаде НЦ увеличивают содержание CO_2 в продуктах распада, в результате чего повышается тепловыделение в к-фазе, и это должно уменьшать $T_{всп}$. Вероятно, такое же происходит при разложении ТНР и ТНТ.

Качественно такой же эффект, но в большей степени, наблюдается для ТНФ: 3%ФМС + 1%УНТ уменьшают $T_{всп}$ на 13 К, а 15%ФМС + 5%УНТ – на 60 К. Возможно это обусловлено более высокой $T_{всп}$ для ТНФ без добавок по сравнению с ТНР ($T_{всп}$ для ТНФ на 61 К выше, чем для ТНР), т.е. катализ протекает при более высокой температуре.

Из табл. 3.67 видно, что комбинированный катализатор (3%СН + 1%УНТ) даже несколько увеличивает значение $\tau_{всп}$ ТНР. Это возможно из-за затрат тепла на нагрев и разложение СН. 20%СН без УНТ и 15%СН + 5%УНТ не снижают $\tau_{всп}$, несмотря на то, что на нагрев и разложение этого количества добавок требуется существенно большее количество тепла, поэтому, вероятно, при таком количестве катализатора лишь несколько ускоряется тепловыделение в к-фазе, и, следовательно, при горении катализатор, в основном, влияет в зоне каркаса, а не в реакционном слое к-фазы. ФМС в отличие от СН уменьшает $\tau_{всп}$ ТНР: 3%ФМС + 1%УНТ – в 1,85 раза, а 15%ФМС + 5%УНТ – в 4,55 раз. Это может увеличить скорость горения в 1,36 и 2,1 раза, так как $U \sim \sqrt{\Phi} \sim \sqrt{1/\tau}$ (Φ – скорость тепловыделения). Экспериментальные значения Z_2 равны 3,4

и б, соответственно, т.е. в 2,5 и 2,9 раза выше. Следовательно, основное влияние ФМС оказывает в зоне каркаса. ФМС в сочетании с УНТ более значительно ускоряет развитие вспышки ТНФ в интервале температуры 578 К – 598 К, и тем сильнее, чем выше его содержание (рис. 3.78). По полученным данным были рассчитаны кинетические константы скорости разложения ТНР и ТНФ. Оказалось, что для образцов ТНР значения энергии активации равно 92 ± 2 кДж/моль, а для образцов ТНФ – 116 ± 5 кДж/моль. Эти значения близки к энергии активации для реакций окисления органических веществ диоксидом азота.

Таблица 3.67 – Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНР и ТНФ

Образцы		ТНР				ТНФ			
		$\tau_{всп, с}$ (при 573 К)	$\tau_{без} / \tau_{кат}$	$K, с^{-1}$	$Z = K_{кат.}/K_{без}$	$\tau_{всп, с}$ (при 598 К)	$\tau_{без} / \tau_{кат}$	$K, с^{-1}$	$Z = K_{кат.}/K_{без}$
Без добавок		10	-	2,2	-	43	-	15,5	-
СН	3%СН+ 1%УНТ	11,5	0,87	8,4	3,8	39	1,1	16,8	1,1
	15%СН+ 5%УНТ	10	1	9	4	30	1,4	14	0,9
	20% без УНТ	10	1	9	4	-	-	-	-
ФМС	3%ФМС+ 1%УНТ	5,4	1,85	17,5	8	20	2,2	50,4	3,3
	15%ФМС+ 5%УНТ	2,2	4,55	27,5	12,5	8,5	5	55,4	3,6

*Константа распада (K) для ТНР и ТНФ считали при температуре поверхности (T_n): для ТНР без добавок $T_n = 683$ К, а с катализаторами – 748 К; для ТНФ без добавок и с катализаторами $T_n = 820$ К.

Поэтому можно было ожидать, что повышенное количество ФМС без УНТ может существенно влиять на горение ТНФ, так как каркас может образовываться при разложении самого катализатора. Это подтверждается тем, что при вспышке всех веществ при большом количестве катализатора (15 – 20%) образуется чёрный дым. Из рис. 3.24 и табл. 3.13 видно, что 25%ФМС без УНТ очень значительно повышают скорость горения в широком интервале давления ($Z_1 = 14$, а $Z_{18} = 1,7$), при этом скорость горения не зависит от давления ($\nu = 0$). При $Z = 14$ значение $(\lambda \cdot \rho)$ должно увеличиться в

196 раз ($U \sim \sqrt{\lambda \cdot \varphi}$). При давлении ниже 2 МПа скорость горения образца с УНТ несколько меньше, чем для образца без него, а выше 2 МПа – несколько больше. Это обусловлено тем, что при 2 МПа нарушается оптимальное отношение между катализатором и УНТ, а при повышенном давлении УНТ способствуют образованию каркаса, поэтому значение Z для этого образца выше, чем для образца с катализатором, но без УНТ.

В целом, можно считать, что катализ горения различных ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекает по единому механизму: формирование на поверхности горения углеродного каркаса, на котором происходит интенсивное накопление частиц катализатора, ускоряющих тепловыделение на каркасе, и которые обеспечивают повышенный коэффициент теплопроводности (λ) каркаса в 2 и более раз выше, чем λ зоны над поверхностью горения образцов без катализатора. Установлено, что на скорость горения некоторых веществ УНТ оказывают влияние без катализаторов (табл. 3.68). Это обусловлено повышением коэффициента теплопроводности зоны над поверхностью горения за счёт накопления УНТ. Такой же механизм действия катализаторов применён для объяснения катализа горения модельных смесевых образцов на основе ПХА [81,82].

Таблица 3.68 – Влияние углеродных материалов на скорость горения ВВ

Углеродные материалы	Z при давлении 2 МПа						
	ТНБ ($U_2=0,9$ мм/с)	ТНТ ($U_2=1,4$ мм/с)	ТНФ ($U_2=1,6$ мм/с)	ТНР ($U_2=1,8$ мм/с)	ДНФ ($U_4=0,5$ мм/с)	НМХ ($U_2=4,0$ мм/с)	К-н ($U_2=3,3$ мм/с)
1%УМ-76	1,46 (2,5 МПа)	1,00	1,00	1,18	1,00	0,84	1,00
2%УМ-76	-	-	-	1,40	-	-	-
1%УНТ	1,79	1,13	1,41	2,00	1,47	1,00	1,10
2%УНТ	2,16	-	-	2,43	-	1,34	-

В заключение подчеркнем, что полученные результаты позволяют более целенаправленно компоновать ЭМ с регулируемой скоростью горения и зависимостью

её от давления и начальной температуры горения. Например, в данной работе (см. раздел 3.7) скомпонованы безнитроглицериновые образцы с повышенной термической устойчивостью на основе широко доступных и дешёвых компонентов, которые могут применяться в газогенераторах и ракетах для хозяйственных целей. Они состоят из коллоксилина, пластификаторов (ДНТ и ДНДЭГ), 30% ТНТ и комбинированного катализатора. Заряды из этих образцов получали с использованием вальцевания и проходного прессования, что позволяет получать заряды различной формы и размера. Отметим, что в этих составах можно использовать ТНТ, предназначенный для утилизации.

Заключение

1. Изучено влияние высокоэффективных катализаторов баллиститных топлив на горение 10 веществ, содержащих NO₂ группы: ТНБ, ТНТ, ТНФ, ТНР, ДНФ, ТЭН, НМХ, НГУ, коллоксилин и пироксилин №1. Показано, что катализаторы в индивидуальном виде (3%) либо не влияют на скорость горения ВВ (с высокой скоростью и температурой горения), либо эффективность их действия мала ($Z_2 = 1,2 - 1,4$).
2. Показано, что в катализе горения всех веществ особую роль играет сажа, и, особенно, УНТ. В их присутствии катализ горения происходит для всех веществ и всех катализаторов. При введении 3% катализатора в сочетании с 1%УНТ для высокоэнергетических образцов (ТЭН, НМХ, коллоксилин и пироксилин №1) значение $Z_2 = 1,3 - 1,8$, а для остальных $Z_2 = 2 - 4,26$.
3. Показано, что для исследованных веществ зависимость эффективности действия катализаторов от соотношения их с сажой и УНТ имеет экстремальный характер.
4. Показано, что эффективность действия всех катализаторов уменьшается с ростом давления, что приводит к существенному снижению значения „v” в 1,5 – 4 раза.
5. Установлено, что комбинированный катализатор (3%СН+1%УНТ) повышает температуру поверхности горения ТНР на 65 К и не изменяет $T_{п}$ для ТНФ и ТНТ, так как для них $T_{п}$ определяется температурой их кипения. Этот катализатор повышает градиент температуры над поверхностью горения ТНР в ~ 2,7 раза, а для ТНФ и ТНТ – в ~ 1,4 раза.
6. Обнаружено, что при давлении 2 МПа в результате накопления частиц никеля и УНТ на каркасе коэффициент его теплопроводности ($\lambda_{\text{каркас}}$) для ТНФ и ТНР в 2,4 и 7 раз выше, чем λ зоны над поверхностью горения образцов без добавок при давлении 2 МПа. С использованием полученных результатов рассчитан тепловой баланс к-фазы при горении образцов ТНР, ТНФ и ТНТ, из которого следует, что основное количество тепла ($\geq 80\%$), необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса, т.е. эта зона является ведущей и определяет скорость горения.

7. Установлено, что даже 20%СН без УНТ и 15%СН + 5%УНТ не влияют на время задержки вспышки ($\tau_{всп}$), т.е. катализ горения происходит на каркасе. ФМС в сочетании с УНТ уменьшает значение $\tau_{всп}$ и тем сильнее, чем выше его содержание (при 4% – в 1,85 раза, и при 20% – в 4,55 раз). Однако, полученные увеличения скорости разложения не позволяют объяснить высокий рост скорости горения, что свидетельствует о том, что катализаторы основное влияние оказывают в зоне каркаса. Особенностью ФМС на горение ТНФ является то, что большое его количество (25%) без УНТ обладает высокой эффективностью действия ($Z_1 = 14$), что обусловлено его влиянием не только в зоне каркаса, но и в реакционном слое к-фазы.
8. На основании результатов данной работы и ранее полученных данных для БП различного состава можно полагать, что катализ горения для всех ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекает по единому механизму.
9. Предложенный механизм катализа горения позволяет целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления и начальной температуры заряда. Например, в данной работе показана реальная возможность разработки безнитроглицериновых топлив, содержащих ~ 30% ТНТ (в том числе партий ВВ, предназначенных для утилизации) для газогенераторов и ракетных систем, предназначенных для хозяйственных целей.

Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение механизма катализа горения смесевых композиций, при горении которых тепловыделение происходит за счёт положительной энтальпии их компонентов. В этом плане особое внимание необходимо уделить вопросам термического разложения этих компонентов в широком диапазоне температуры.

Список литературы

1. Похил, П. Ф. О механизме горения бездымных порохов / П. Ф. Похил // Сб. «Физика взрыва». Изд. АН СССР. – 1953. №2. – С. 181 - 212.
2. Похил, П. Ф. О механизме горения бездымных порохов: часть II / П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова, М. М. Белов // Сб. «Физика взрыва». Изд. АН СССР. – 1955. №3. – С. 93 - 115.
3. Зенин, А. А. Изучение распределений температуры при горении конденсированных веществ: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. А. Зенин. – М.: ИХФ АН СССР. 1962. – 164 с.
4. Зенин, А. А. Процессы в зонах горения баллиститных порохов / А. А. Зенин // Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат. – 1980. – С. 68 - 105.
5. Мержанов, А. Г. О роли диспергирования при горении порохов / А. Г. Мержанов // ДАН СССР. – 1960. – Т.135, №6. – С. 1439 - 1441.
6. Александров, В. В. Кинетика тепловыделения в конденсированной фазе пироксилина при повышенных температурах / В. В. Александров, С. С. Хлевной // ПМТФ. – 1970. №1. – С. 158 - 163.
7. Жуков, Б. П. Исследование и разработка баллиститных ракетных порохов: дис. ... д-ра техн. наук / Б. П. Жуков. – М., 1951. – 224 с.
8. Андреев, К. К. О влиянии катализаторов на горение бездымного пороха при низких давлениях / К. К. Андреев, М. М. Пуркалн // Отчёт МХТИ. 1944. инв. № 709.
9. Денисюк, А. П. Температурные профили при горении баллиститного пороха с аномальной зависимостью скорости горения от давления / А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг // Изв. Вузов Химия и хим. техн. 1971. – Т. 14, №6. – С. 861 - 864.
10. Денисюк, А. П. О влиянии соотношения между РbО с сажей на скорость горения баллиститного пороха / А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев // Физика горения и взрыва. 1975. – Т. 2, №3. – С. 315 - 318.

11. Денисюк, А. П. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами/ А. П. Денисюк, А. Д. Марголин, Н. П. Токарев и др. // Физика горения и взрыва. 1977. – Т. 13, №4. – С. 576 - 584.
12. Денисюк, А. П. Влияние гексогена и октогена на эффективность действия катализаторов горения баллиститных порохов / А. П. Денисюк, Ю. Г. Шепелев, Д. Л. Русин, И. В. Шумский // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т.37, №2. –С. 77-83.
13. Денисюк, А. П. Влияние окисей железа и кобальта на закономерности горения порохов/ А. П. Денисюк, А. Ф. Жевлаков и др. // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 2. – С.197 - 201.
14. Андреев, К. К. О возможности использования катализаторов для улучшения баллистических свойств ракетных порохов / К. К. Андреев, М. М. Пуркалин // Отчет МХТИ. 1974. №940.
15. Денисюк, А. П. Роль ученых РХТУ им. Д.И. Менделеева в решении проблемы катализа горения порохов / А. П. Денисюк // Проблемы энергетических материалов: Сб. тр. Всерос. науч.-техн. конф. «Успехи в специальной химии и хим. технологии». – 2005. – Ч. 2. – С.19 - 23.
16. Hewkin, D. J. Combustion of Nitric Ester-Based Propellants – Ballistic Modification by Lead Compounds / D. J. Hewkin, J. A. Hicks, J. Powling, H. Watts // Combustion Science and Technology. 1971. Vol. 2. pp. 307 - 327.
17. SINGH, N. Platonization in double-base rocket propellants / N. SINGH, K. R. K. RAO // AIAA Journal. – 1977. – Vol. 15, No. 11. – pp. 1545 - 1549.
18. KUBOTA, N. Site and Mode of Action of Platonizers in Double Base Propellants / N. KUBOTA, T. J. OHLEMILLER, L. H. CAVENY, M. SUMMERFIELD // AIAA Journal. – 1974. – Vol. 12, No.12. – pp. 1709 - 1714.
19. Марголин, А. Д. Закономерности горения баллиститных составов при перегрузках / А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин, В. Г. Хубаев и др. // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, №6. – С.29 - 35.

20. Preckel, R. F. Plateau Ballistics in Nitrocellulose Propellant / R. F. Preckel. ARSJ. – 1961. – Vol.31, No.9. – pp. 1286 - 1287.
21. Preckel, R. F. Plateau Ballistics in Nitrocellulose Propellants / R. F. Preckel. AIAA Journal. – 1965. – Vol. 3, No.2. – pp. 346 - 347.
22. Зенин, А. А. Изучение распределений температуры при горении конденсированных веществ: дис. канд. физ.-мат. наук / А. А. Зенин. – М.: ИХФ АН СССР, 1962.–164 с.
23. Зенин, А. А. Процессы в зонах горения баллиститных порохов / А. А. Зенин. Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат. – 1980. – С. 68 - 105.
24. Мальцев, В. М. О механизме действия каталитических добавок на процесс горения баллиститного пороха / В. М. Мальцев, М. Саммерфильд // Физика горения и взрыва. – 1973. – Т. 9, №1. – С. 133 - 139.
25. Денисюк, А. П. Закономерности горения систем, содержащих линейные нитрамины / А. П. Денисюк, Ю. Г. Шепелев, С. В. Юдаев, И. В. Калашников // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, №2. – С. 98 - 107.
26. Денисюк, А. П. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами / А. П. Денисюк, Л. А. Демидова, В. И. Галкин // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31, №2. – С. 32 - 40.
27. Дульнев, Г. Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. –Л.: Энергия. 1974. – 264 с.
28. Денисюк, А. П. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха / А. П. Денисюк, Ю. М. Милёхин, Л. А. Демидова, В. А. Сизов // Доклады акад. наук. – 2018. – Т. 483, № 6. – С. 628 - 630.
29. Андросов, А. С. О роли отдельных компонентов при катализе горения баллиститных порохов / А. С. Андросов, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев, К. Г. Фоминов // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 18 - 26.
30. Андросов, А. С. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов / А. С. Андросов, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев // Физика горения и взрыва. – 1978, №2. – С. 63 - 68.

31. Родионова, Л. В. Исследование влияния катализаторов на горение нитроцеллюлозы и пластифицированных систем на ее основе: диплом. работа / Л. В. Родионова. – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013, –84 с.
32. Буй Мань Лонг. Исследование влияния катализаторов на закономерности горения нитроцеллюлозы: диплом. работа / Буй Мань Лонг. – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, –86 с.
33. Ньян Хтет Лин. Влияние катализаторов на скорость горения нитроцеллюлозы: Магистерская диссертация / Ньян Хтет Лин. – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, –86 с.
34. Андреев, К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ / К. К. Андреев. –М., Госэнергоиздат, 1957. – 347 с.
35. Глазкова, А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. / А. П. Глазкова. –М., «Наука», 1976, – 264 с.
36. Глазкова, А. П. О влиянии катализаторов на горение взрывчатых веществ / А. П. Глазкова // Физика горения и взрыва. – 1974, – Т. 3. – С. 323 – 324.
37. Кондриков, Б. Н. Горение ароматических нитросоединений / Б. Н. Кондриков, Е. М. Свиридов // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т. 7, № 2. – С. 204 - 210.
38. Зельдович, Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ / Я. Б. Зельдович // Жур. экспе. и теор. физики. – 1942. – Т. 12, № 11/12. – С. 498 - 524.
39. Е Зо Тве. Закономерности и механизм горения композиций на основе нитроцеллюлозы: дисс. докт. хим. Наук / Е Зо Тве. – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, – 330 с.
40. Беляев, А. Ф. О горении нитрогликоля / А. Ф. Беляев // Жур. физ. химии. – 1940. – Т.14, №8. – С. 1009 - 1025.
41. Андреев, К. К. К вопросу о влиянии давления на горение жидких взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. П. Глазкова, И. А. Терешкин // Журн. физ. Химии. – 1961. – Т.35, №2. – С. 426 - 430.
42. Шнейдер, И. А., Иванов, О. А, Налбандян, А.Б // ДАН СССР. –1968. –Т.180, №626.

43. Светлов, Б. С. Сб. «Теория взрывчатых веществ» / Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. –М., «Высшая школа», 1967, – 344 с.
44. Денисюк, А. П. К вопросу о влиянии катализаторов на горение дины / А. П. Денисюк, В. Г. Хубаев, Ю. Г. Шепелев // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13, № 1. – С. 138-141.
45. Максимов, Ю. Я. Термическое разложение и давление паров пикриновой кислоты / Ю. Я. Максимов, С. Б. Сорочкин, Л. С. Жаркова // Тр. /МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1980. – Т. 112. – С. 31-36.
46. Рогинский, С. З., Матид, А. М. // Жур. физ. Химии. – 1931. – Т.2. – С. 263.
47. Robertson, A. J. B. The thermal decomposition of explosives. Part 1. Ethylenedinitramine and tetryl / A. J. B. Robertson // Trans. Faraday Soc., – 1948. – Vol. 44. p. 677-682.
48. Vant`Hoff, J. H. Etudes de dynamique chimique / J. H. Vant`Hoff. –Amsterdam, Frederik Muller & C°. 1884. – p. 214.
49. Андреев, К. К. Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. –М, Оборонгиз. 1960. – С. 597.
50. Андреев, К. К. Сборник статей по теории ВВ под ред. К. К. Андреева и Ю. Б. Харитона, Оборонгиз, 1940, – 137 с.
51. Гольбиндер, А. И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ – РОСВУЗИЗДАТ, 1963. – 142 с.
52. Денисюк, А. П. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности горения низкокалорийного пороха / А. П. Денисюк, Л. А. Демидова, В. А. Сизов, А. О. Меркушкин // Горение и Взрыв. – 2017. – Т. 10, № 1. – С. 59-63.
53. Шведова, А. В. Влияние углеродных материалов на закономерности горения баллиститных порохов / А. В. Шведова, А. В. Крутилин, В. А. Сизов, А. П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 13. – С. 87-89.
54. Киричко, В. А. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха / В. А. Киричко, В. А. Сизов, А.

- П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 30, № 8 (177). – С. 29-31.
55. Шатохин, А. А. Влияние углеродных материалов на эффективность действия катализатора горения смесевой композиции / А. А. Шатохин, А. П. Денисюк, В. А. Сизов, Ю. Г. Шепелев // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32, № 10. – С. 130-131.
56. Белов, Г. В. Расчет параметров равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных систем с использованием уравнения состояния реального газа / Г. В. Белов // Изв. вузов. Машиностроение. – 1985. – № 5. – С.179-182.
57. Belov, G. V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Pressure and Temperature / G. V. Belov // Propellants Explos. Pyrotechnic. – 1998. – Vol. 23, No.2. – p. 86 - 89.
58. Meyer, R. Explosives / R. Meyer, J. Kohler, A. Homburg. – Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – pp. 474.
59. Збарский, В. Л. Толуол и его производные / В. Л. Збарский, В. Ф. Жилин. –М. Эдиториал УРСС, 2000, – 272 с.
60. Синдицкий, В. П. Механизм горения октогена в широком интервале давлений / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, М. В. Березин, В. В. Серушкин // Жур. физ. Химии. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 128 - 126.
61. Глазкова, А. П. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления / А. П. Глазкова, И. А. Терешкин // Жур. физ. химии. – 1961. – Т. 35, № 7. – С. 1622 – 1628.
62. Глазкова, А. П. О самоингибировании при горении 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ) / А. П. Глазкова, Ю. А. Казарова // Жур. физ. Химии. – 1992. – Т. 28, № 6. – С. 37 - 38.
63. Фогельзанг, А. Е. Исследование горения свинцовых солей нитрокарбоновых кислот и нитропарафинов / А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 236, №3. – С. 688 - 691.

64. Фогельзанг, А. Е. Горение взрывчатых соединений со связями азот – азот / А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов, В. Я. Аджемян и др. // Жур. физ. химии, – 1976. – Т. 12, № 6. – С. 827 - 836.
65. Вишнивецкий, И. Я. Критические условия горения баллиститных порохов / И. Я. Вишнивецкий, А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг // Физика горения и взрыва. – 1979. № 1. – С. 12 - 18.
66. Андросов, А. С. Исследование закономерностей влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение твердых ракетных топлив баллиститного типа: дис. канд. тех. наук / А. С. Андросов. – М., 1975. – 145 с.
67. Зенин, А. А. Структура температурного распределения при стационарном горении баллиститного пороха / А. А. Зенин // Жур. физ. хим. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 67-76.
68. Мержанов, А. Г. О роли диспергирования при горении порохов / А. Г. Мержанов // Докл. АН СССР, – 1960. – Т. 135, № 6. – С. 1439 - 1441.
69. Денисюк А. П. Особенности профиля температуры в волне горения низкокалорийных порохов / А. П. Денисюк, Е Зо Тве // Жур. физ. химии. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 66-73.
70. Орлова. Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова // 3-е изд., перераб. –Л.: Химия, 1981, – 312 с.
71. Денисюк, А. П. Взаимодействие углеродных материалов с пороховыми газами / А. П. Денисюк, Ю. Г. Шепелев // Жур. физ. химии. – 1989. – Т. 25, № 4. – С. 25 - 32.
72. Фогельзанг, А. Е. О горении пикриновой кислоты / А. Е. Фогельзанг, А. Д. Марголин, С. М. Колясов, Х. Ж. Хасянова // Жур. физ. химии. – 1975. № 6. – С. 844 - 850.
73. Марголин, А. Д. О горении тетрила / А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг // Жур. физ. химии. – 1966, №2, – С. 10 – 20.
74. Манелис, Г. Б. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. –М., Из-во "Наука", 1996. – С. 72.

75. Marmer, E. N. Reactions of Carbon-Graphite Materials with Gases — A review / E. N. Marmer, Y. P. Lyakhin // Powder Metal Met Ceram. – 1973, №12, – С. 328 – 336.
76. Angell, M. F. Thermal Conductivity of Metals at High Temperatures / M. F. Angell // Franklin Classics. – 2018. – pp. 22.
77. Кондриков, Б. Н. О стабилизации горения конденсированных веществ / Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов // Жур. физ. химии. – 1976. № 3. – С. 333 - 342.
78. Domalski, E. S. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase / Eugene S. Domalski, Elizabeth D. Hearing // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. – Vol. 25, No.1, – pp. 523.
79. Cundall, R. B. Vapour Pressure Measurements on Some Organic High Explosives / R. B. Cundall, T. F. Palmer, C. E. C. Wood // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1981. – Vol.77. – p. 711-712.
80. Kubasov, A. A. Chemical kinetics and catalysis. Part-1 / A. A. Kubasov // Moscow State University Publishing House. 2005. – pp. 144.
81. Синдицкий, В. П. Механизм катализа горения производными ферроцена 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена / В. П. Синдицкий, А. Н. Черный, Д. А. Марченков // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 40 - 50.
82. Гулаков, М. Ю. Влияние углеродных нанотрубок на катализ горения топлива на основе перхлората аммония / М. Ю. Гулаков, А. П. Денисюк, Г. В. Апарина, А. А. Аверьянов // Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология», – Самара, 2022. – Вып. 15. Часть II. – С. 144 - 152.