

На правах рукописи



Палецкий Александр Анатольевич

**СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ
БЕСХЛОРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев Олег Павлович

Официальные оппоненты: **Ворожцов Александр Борисович**
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
(г. Бийск), заместитель директора по научной работе

Рашковский Сергей Александрович
доктор физико-математических наук,
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
(г. Москва), ведущий научный сотрудник лаборатории
термогазодинамики и горения

Бабук Валерий Александрович
доктор технических наук, профессор, член-корреспондент
Российской академии ракетно-артиллерийских наук,
Балтийский государственный технический университет
«ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова (г. Санкт-Петербург),
заведующий кафедрой «Космические аппараты и двигатели»

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
г. Черноголовка, Московская обл.

Защита состоится 16 ноября 2016 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.13 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова 7, 8 уч. корпус, ауд 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2803/worklist>.

Автореферат разослан

“12” ноября 2016 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Матвеев
Александр Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Актуальность исследования структуры пламени широко распространенных бесхлорных энергетических материалов (ЭМ) (аммония динитрамид, гексоген, октоген) из класса конденсированных систем (КС) с фундаментальной точки зрения связана с разработкой и созданием моделей их горения и смесей на их основе. Известно, что для создания реалистичной модели горения ЭМ требуется знание целого комплекса параметров волны горения ЭМ, которые были измерены и определены в данном исследовании, таких как скорость горения, температура поверхности, температура продуктов сгорания и химическая структура пламени при различных давлениях. Необходимо отметить, что важным в этом исследовании является экспериментальное определение широкого набора параметров волны горения на одних и тех же материалах, что обеспечивает достоверность получаемых результатов и актуальность их использования при разработке модели горения. Чем шире набор экспериментальных данных, на которых тестируется модель горения, тем лучше она сможет прогнозировать характеристики модельных топливных систем в различных условиях. Появление современных моделей горения конденсированных систем на молекулярном уровне стало возможным из-за мощного развития вычислительной техники и методов решения уравнений.

В настоящее время в составе топлива современных твердотопливных ускорителей (например, «Ариан-5») по-прежнему содержится классический окислитель - перхлорат аммония, который при сгорании топлива образует большое количество хлористого водорода, вредного для окружающей среды. В связи с расширением задач по освоению космического пространства возникает актуальная задача создания экологически безопасных топливных смесей на основе бесхлорных энергетических материалов, таких как аммония динитрамид, октоген, гексоген, и перспективных полимерных материалов - поликапролактон и глицидилазидный полимер. Исследование структуры пламени топливных смесей существенно расширит возможности тестирования и создания моделей горения, основанных на реальной кинетике в зонах горения.

Цели и задачи работы. Целью диссертационной работы являлось комплексное экспериментальное исследование химической и тепловой структуры пламени ряда бесхлорных конденсированных систем, способных к самоподдерживающемуся горению (аммоний динитрамид, гексоген, октоген и смесей на их основе) в широком диапазоне давлений методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, микротермопар, термического разложения и моделирования в случае аммония динитрамида. Одной из важнейших задач являлось установление состава продуктов газификации при их горении и

качественное и количественное определение паров аммоний динитрамида, гексогена и октогена в зоне, прилегающей к поверхности горения.

Научная новизна. Основным источником информации о механизме и кинетике реакций, протекающих при горении КС, являются результаты исследования структуры пламени. Под структурой пламени в данном случае понимается пространственное распределение (профили) температуры (тепловая структура пламени) и концентраций реагирующих веществ в волне горения, включая продукты газификации, промежуточные и конечные продукты горения (химическая структура пламени). Тепловая структура многих бесхлорных монотоплив, в том числе аммония динитрамида, гексогена и октогена, исследована достаточно подробно микротермопарным методом и менее подробно оптическими методами. Данные по химической структуре пламен этих веществ, горящих без дополнительного подвода тепла, в литературе отсутствуют. Результаты исследований по химической структуре пламени, полученные в данной работе, являются новыми. Из литературы также известно, что такие основные характеристики горения, как скорость горения, температурные распределения, характеризуются разбросом величин, связанных с плотностью образцов и чистотой исходных веществ, которые в большинстве случаев не указываются в статьях. По этой причине в данной работе для получения достоверных научных данных по структуре пламени, которые необходимы для построения модели горения, проводились независимые измерения скоростей горения и температурных распределений.

В данной работе область применимости метода молекулярно-пучкового масс-спектрометрического (МПМС) зондирования пламен конденсированных систем была расширена до давления 10 атм.

Были решены технические задачи, которые позволили повысить разрешающую способность метода МПМС для анализа состава продуктов вблизи поверхности, который играет важную роль в разработке и создании модели горения в конденсированной и газовой фазе.

Методом термического разложения в условиях проточного реактора были выполнены калибровочные эксперименты по идентификации паров аммония динитрамида, гексогена и октогена и их количественному определению. Научная новизна состоит в идентификации паров этих веществ, которые постулировались в моделях их горения.

Развитие метода МПМС позволило получить новые научные результаты по структуре пламени аммоний динитрамида, гексогена, октогена и смесей с полимерами на их основе в широком диапазоне давлений, в том числе установить брутто-уравнения реакции газификации, включая их пары.

Научная новизна полученных брутто-уравнений продуктов газификации аммония динитрамида, гексогена и октогена заключается в том, что они дают информацию, необходимую для создания модели горения: состав продуктов

реакций, протекающих в конденсированной фазе; долю ЭМ, газифицирующегося экзотермически с образованием конечных и богатых энергией промежуточных продуктов, и долю ЭМ, испаряющихся эндотермически.

Путем анализа физико-химических параметров волны горения была рассчитана и согласована величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена при давлении 1 атм, полученная как с использованием реакции газификации, так и уравнения теплового баланса на поверхности горения (по температурным профилям из литературных данных).

Было впервые показано, что при периодическом изменении скорости горения октогена при давлении 1 атм происходит периодическое изменение состава продуктов сгорания.

С использованием данных по химической структуре пламени ЭМ была установлена 3-х зонная структура пламени в случае аммоний динитрамида в диапазоне давлений до 40 атм, предсказана 4-ая зона в результате моделирования; и 2-х зонная в случае гексогена и октогена при давлении 1 атм и в пламени смеси гексогена/октогена с глицидилазидным полимером при давлении 5 и 10 атм.

Было показано, что при горении смесей гексогена/октогена с глицидилазидным полимером при давлении 10 атм значительная часть гексогена/октогена переходит в газовую фазу в виде паров.

Было показано, что в темной зоне пламени аммония динитрамида при давлении 6 атм и в темной зоне пламени его смеси с поликапролактоном при давлении 1 атм протекают одинаковые реакции. Добавление поликапролактона с разными молекулярными весами и малой концентрации CuO позволило существенно изменить барический показатель скорости смеси на основе аммоний динитрамида.

Полученный широкий набор экспериментальных данных по структуре пламени аммония динитрамида позволил разработать механизм химических превращений в пламени и удовлетворительно описать экспериментальные результаты, а также выделить наиболее важные стадии в каждой из зон.

Было показано, в пламени модельных смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 10 атм и модельной смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм достигается полнота сгорания этих смесей.

Теоретическая и практическая значимость работ. Теоретическая значимость выполненной работы связана с получением обширной базы экспериментальных данных по структуре пламени (химической и тепловой) индивидуальных бесхлорных монотоплив (аммоний динитрамид, гексоген, октоген) и модельных смесей на их основе. Эти данные необходимы для развития новых и проверки существующих моделей горения ЭМ, в основе которых лежит детальный химический механизм.

Обзор современных модельных представлений о горении ЭМ и сами модели представлены в работах зарубежных и отечественных исследователей [1-8]. За последние годы проведено большое количество модельных расчетов (базирующихся на детальной кинетике) процесса горения ряда монотоплив ЭМ, однако все исследователи указывают на недостаточность и разрозненность экспериментальных данных.

Экспериментальные исследования конденсированной фазы весьма затруднены из-за гетерогенности зоны химических реакций, малой толщины, больших градиентов температуры и концентраций реагентов. Обычно в моделях сложнейшая химия в конденсированной фазе ЭМ представлена несколькими глобальными стадиями. Однако качественное и количественное исследование состава продуктов разложения вблизи поверхности горения, которое проведено в данном исследовании, дает теоретические пути решения этой проблемы. В основном глобальные кинетические механизмы, которые используются в моделях, разработаны на базе экспериментальных данных по исследованиям тепловой структуры пламени, включающим определение температуры поверхности, ширины реакционного слоя, тепловыделения и т.д. Эти модели с рядом допущений способны описать одну из основных характеристик ЭМ – скорость горения. Критическая оценка таких моделей, в которых получено согласие по одному параметру, не является доказательством “корректности”. Полная модель должна позволять исследовать поведение не только скорости горения, но и других характеристик, таких как пространственное распределение выделения тепла (описание температурного профиля), температурная чувствительность, показатель степени в законе скорости горения от давления и т.д.

В этой сложной и связной картине физико-химических преобразований химическая структура пламени в газовой фазе является главным параметром, обеспечивающим корректность построенной модели горения. Наиболее полная идентификация веществ вблизи поверхности горения дает основу для построения начальных кинетических стадий, а профили концентраций веществ в известном температурном поле могут быть использованы для оценки констант скоростей в предлагаемом наборе кинетических стадий.

Проверка индивидуального (отдельного) кинетического механизма может быть проведена путем сравнения рассчитанных и измеренных в эксперименте профилей концентраций основных и промежуточных компонентов и температуры, начиная от данных вблизи поверхности до конечных продуктов сгорания. Удовлетворительное согласие химической и тепловой структуры пламени в достаточной степени подтверждает корректность кинетического механизма газовой фазы. Следующий шаг повышения достоверности – совпадение профилей радикалов в пламени.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты по структуре пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм были использованы другими специалистами для разработки, создания и проверки модели горения, включающей детальную химическую кинетику, и представлены в работах отечественных и зарубежных исследователей:

Ермолин Н.Е. О механизме тепловыделения в пламени динитрамида аммония / Н.Е. Ермолин // Физика горения и взрыва. – 2007. - Т.43, №5. – С. 64-76.

Ермолин, Н.Е. Численное моделирование химических процессов в пламенах газозфазных и конденсированных систем: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Ермолин Николай Егорович. – Новосибирск, 2007.

Thakre, P. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics / P. Thakre, Yi Duan, V. Yang // Combustion and Flame. – 2014. - Vol. 161. - P. 347–362.

В результате выполнения работы было показано, что величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена при давлении 1 атм, рассчитанная с использованием реакции газификации, согласуется с величиной, рассчитанной по уравнению теплового баланса на поверхности горения гексогена (по температурным профилям из литературных данных). Это говорит об удовлетворительной согласованности экспериментальных параметров волны горения гексогена, которые необходимы для моделирования.

Знание состава продуктов газификации вблизи поверхности горения гексогена имеет практическое значение для других методов исследования, т.к. позволяет правильно рассчитать коэффициент теплопроводности газовой фазы, который используется в уравнении теплового баланса на поверхности горения и играет важную роль при расчете величины тепловыделения на поверхности горения. Авторы работы [Zenin A., Finjakov S. Characteristics of Octogen and Hexogen Combustion: A Comparison // Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe. 2006. P. 118.1-118.18] использовали коэффициент теплопроводности, который рассчитан по составу продуктов, определенных в данной работе, и в 1.6 раза меньше, чем в предыдущей работе тех же авторов [Zenin A. HMX and RDX: Combustion Mechanism and Influence on Modern Double-Base Propellant Combustion // Journal of Propulsion and Power. 1995. V. 11, No. 4. P. 752-758].

Практическая значимость работы связана с проведением экспериментов при давлениях 10 и 40 атм. Экспериментально было показано, что в пламени смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 10 атм и смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм достигается адиабатическое значение температуры, что свидетельствует о полноте их сгорания. Также было показано, что барический показатель скорости горения смеси АДНА/ПКЛ в диапазоне давлений 40-80 атм можно существенно изменять путем использования полимеров с одинаковой брутто формулой, но различными молекулярными весами, а также

добавлением малой концентрации CuO (2%), действующей в конденсированной фазе.

Эти результаты дают возможность создавать экологически безопасные топливные смеси на основе аммония динитрамида, гексогена и октогена.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установление структуры пламени аммония динитрамида (АДНА) при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм, включая идентификацию и измерение концентраций соединений вблизи поверхности горения, их последующих превращений в пламени.
2. Разработка и проверка детального механизма химических реакций в пламени АДНА на основе полученных экспериментальных данных.
3. Установление структуры пламени смеси аммония динитрамида и поликапролактона (молекулярный вес 1250) при давлении 1 атм.
4. Установление соответствия химического состава конечных продуктов и температуры при горении смеси аммония динитрамида и поликапролактона (молекулярный вес 10000 а.е.м.) при давлении 40 атм, а также установление места действия добавки CuO на тепловую структуру волны горения этой смеси.
5. Установление структуры пламени гексогена и октогена при давлении 1 атм, включая идентификацию и измерение концентрации паров нитраминов в зоне, прилегающей к поверхности горения.
6. Определение брутто-реакции газификации гексогена и октогена при давлении 1 атм, а также величины тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы.
7. Установление структуры пламени смеси октоген/глицидилазидный полимер при давлениях 5 и 10 атм, смеси гексоген/глицидилазидный полимер при давлении 10 атм, включая идентификацию и измерение концентрации паров нитраминов в пламени при этих давлениях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях:

28, 29, 32 и 33 Международные конференции Института химических технологий (Карлсруэ, Германия, 1997, 1998, 2001 и 2002 г.); Международные симпозиумы по горению: 29 (Саппоро, Япония, 2002 г.), 30 (Чикаго, США, 2004 г.), 31 (Гейдельберг, Германия, 2005 года); 21 Международный симпозиум по космической технологии и науке (Соник Сити, Япония, 1998 г.); 36 Конференция по аэрокосмической науке Американского института космонавтики и аэронавтики (Рено, США, 1998 г.); 16 Международный симпозиум по газовой кинетике (Кембридж, Великобритания, 2000 г.) 8 Международный семинар по горению и ракетному движению (Позцуоли, Италия, 2002); 9 Международный семинар по горению и ракетному движению (Леричи, Италия, 2003); Международная Конференция по горению и детонации - Мемориал Зельдовича II (Москва, Россия, 2004); Международный семинар по

высокоэнергетическим материалам (Белокуриха, Россия, 2004); 2 Международный семинар по масс-спектрометрии (Звенигород, Россия, 2004); Всероссийская научно-техническая конференция “Успехи в специальной химии и химической технологии” (Москва, 2005); Европейский семинар по горению (Лувен-ла-Неве, Бельгия, 2005); 5 Международный семинар по структуре пламени (Новосибирск, 2005); III Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы» (Москва-Черноголовка, 2006); 7 Международный семинар по специальным вопросам в химическом движении (Киото, Япония, 2007).

Работа выполнялась при поддержке фонда РФФИ по гранту № 00-03-32429, по грантам ДААН01-95-С-Р141, ДААН01-98-С-Р151 и DAAD19-02-1-0373, при частичной поддержке Минобразования России по гранту № А03-2.10-621.

Публикации. Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе, опубликованы в 34 печатных работах, из них в 20 журналах (все входят в систему Scopus), рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук. Список приведен в конце автореферата диссертации.

Личный вклад соискателя. Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, были получены и обработаны лично автором диссертации и при его непосредственном участии. Автор диссертации самостоятельно планировал постановку экспериментов при сжигании образцов конденсированных систем при высоком давлении, проведении калибровочных экспериментов по парам гексогена и октогена, обеспечивал безопасность проведения экспериментов, проводил обработку первичных данных по химической и тепловой структуре пламени. Кроме того, он принял участие в постановке задачи при создании модели горения динитрамида аммония, обсуждении результатов по всем исследованным образцам, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Структура и объем работы. Работа изложена на 240 страницах и включает 79 рисунков, 52 таблицы и библиографию из 206 наименований. Диссертация состоит из введения, семи глав, основных результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, рассматривается научная новизна полученных данных, степень разработанности темы исследований другими авторами, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цели и указаны основные положения, выносимые на защиту, приведен список основных публикаций, а также конференций, где докладывались и обсуждались результаты работы.

Первая глава является обзором литературы, в котором обсуждаются основные физико-химические параметры волны горения (скорость горения, химическая и тепловая структура пламени) бесхлорных конденсированных систем (динитрамида аммония, гексогена, октогена, а также их смесей с полимерным горючим). Дополнительно обсуждаются результаты их термического разложения при различных скоростях нагрева, которое является основной частью процесса горения в конденсированной фазе.

Особо в литературном обзоре рассмотрены современные модели горения бесхлорных конденсированных систем [1-8]. Анализ литературных данных показал, что современная многофазная модель горения аммония динитрамида (АДНА) [1] в газовой фазе была улучшена с использованием экспериментальных результатов по структуре пламени АДНА при различных давлениях, которые представлены в главе 3 данной диссертации.

Анализ литературных данных также показал, что, к сожалению, из-за одновременности выхода научной публикации [2] о моделях горения гексогена и результатов по структуре пламени гексогена при давлении 1 атм, которые представлены в Главе 5 данной диссертации, сравнение в работе [2] выполнено не было.

Модели горения смесей нитрамин/ГАП [6, 7] были также опубликованы раньше, чем результаты по структуре пламени этих смесей при давлении 5 и 10 атм, которые представлены в главе 7 данной диссертации. Кроме того, модели опирались на результаты по структуре пламени под действием лазерного излучения, что является усложняющим фактором. Модели горения [6, 7] пока не могут предсказывать характеристики горения этих топлив с необходимой точностью из-за недостаточности экспериментальных данных по скорости горения, профилям температуры и концентраций веществ в пламени при различных условиях.

Таким образом, анализ литературных данных и подробный обзор модельных представлений о горении ЭМ [8], показал, что недостаток экспериментальных данных является лимитирующим фактором для дальнейшего развития и улучшения моделей горения, в том числе слабая изученность структуры газофазного пламени (особенно вблизи поверхности горения) и процессов, протекающих в конденсированной фазе.

Результаты по структуре пламени гексогена, октогена при 1 атм и смесей с гляцидилазидным полимером на их основе при давлении 5 и 10 атм, а также смеси аммония динитрамида с поликапролактоном при давлении 1 и 40 атм, представленные в данной диссертации, являются необходимой информацией для дальнейшего развития моделей горения бесхлорных конденсированных систем.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой приведено описание объектов исследования; установки для исследования химической

структуры пламени конденсированных систем методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии вплоть до 10 атм в камере сгорания; методов калибровки по газовым компонентам, включая пары аммония динитрамида, гексогена, октогена; описание микротермопарной методики измерения профилей температуры; измерения скорости горения при различных давлениях. Особое внимание уделено методу синхронизации масс-спектрометрических измерений и видеозаписи момента касания зондом поверхности горения конденсированных систем, что позволило повысить точность в определении продуктов газификации конденсированных систем. Обоснована применимость зондовой методики для исследования структуры пламени КС при давлении 5 атм, описан метод исследования структуры пламени КС при давлении 40 атм. В таблицах 1-3 приведены характеристики исследуемых объектов.

Таблица 1 - Основные характеристики энергетических материалов

Название	АДНА ¹	Октоген ²	Гексоген ³
Формула	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$
Молекулярный вес, г/моль	124	296	222
Плотность кристаллическая, г/см ³	1,82	1,9	1,81
Температура плавления, °С	90÷94	285	205
Энтальпия образования, кДж/кг	-1071,1	297,0	320,6
Баланс по кислороду, % $\text{O}_2/\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	25.8	-21.6	-21.6
Образцы			
Размер цилиндрических образцов ⁴ , мм	$\varnothing=6, 8, 10;$ $h\sim 10$	$\varnothing=8; h\sim 6\div 8$	$\varnothing=8; h\sim 7\div 8$
Скорость горения при 1 атм, мм/с	$3,44\pm 0,05$	$\sim 0,65$ $(0,45\div 0,8)$ ⁵	$0,27\pm 0,01$
Плотность образцов, г/см ³	$1,75\pm 0,01$	$1,80\pm 0,01$	$1,70\pm 0,01$
Коэффициент уплотнения образцов от расчетной плотности, %	96	95	94

¹ – полидисперсный кристаллический порошок, синтезирован в Институте органической химии РАН (Москва); примесь ~2 масс.% нитрата аммония;

^{2, 3} – полидисперсный кристаллический порошок, (специальных анализов на примеси не делалось);

⁴ – боковая поверхность образцов покрывались тонким слоем силиконовой или перфторированной смазки;

⁵ – средняя скорость горения образцов в воздухе, указано периодическое изменение скорости горения во время горения с пульсациями.

Таблица 2 - Основные характеристики горючих полимеров

	ПКЛ(1250) ¹	ПКЛ(10000) ²	ГАП ³
Структурная формула	$\text{H}[-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})-]_n\text{OH}$	$[-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})-]_n$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv[\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{N}_3)-)_n\text{OH}]_3$
Брутто-формула	мономер $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$		элементный состав $\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{N}_{54}\text{O}_{21}$
Средний молекулярный вес, г/моль	1250	10000	1976
Плотность, г/см ³	1,071	1,146	1,275
Т плавления, °С	36-48	60	жидкость
Энтальпия образования, кДж/кг	-3785	-3785	610

¹ – восковидные твердые кусочки белого цвета, источник- Aldrich;

² – порошок в виде чешуек белого цвета, источник – Aldrich;

³ – вязкая жидкость желтого цвета, синтезирована в Санкт-Петербургском технологическом университете.

Таблица 3 - Основные характеристики горючих смесей и образцов

	АДНА ¹ /ПКЛ	нитрамин ⁵ /ГАП
Соотношение в смеси, масс. %	89,08/10,92 ²	80/20 ⁴
Брутто-формула (расчет на 1 кг)	$\text{C}_{5.75}\text{H}_{38.31}\text{N}_{28.74}\text{O}_{30.65}$	$\text{C}_{17.1}\text{H}_{32.5}\text{N}_{27.2}\text{O}_{23.8}$
Плотность экспериментальная, г/см ³	1,58±0,01 ³	1,69±0,01 (октоген/ГАП) 1,64±0,01 (гексоген/ГАП)
Коэффициент уплотнения образцов от расчетной плотности, %	92	98
Размер цилиндрических образцов, мм	Ø=6; h~10÷12	Ø=6; h~4÷12

¹ – порошок АДНА со средним линейным размером частиц ~ 40 микрон;

² – стехиометрический состав смеси ($15 \text{ N}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = 12 \text{ CO}_2 + 40 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ N}_2$);

³ – давление прессования образцов ~3900 кг/см²;

⁴ – аналогично литературным данным [9];

⁵ – бимодальный порошок нитрамина с размером частиц 150÷250 мкм и ≤ 20 микрон и соотношением фракций по массе 1:1.

Исследование структуры пламени бесхлорных конденсированных систем в диапазоне давлений 1-10 атм проводилось на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковым зондовым отбором пробы [10], схема которого приведена на Рисунке 1.

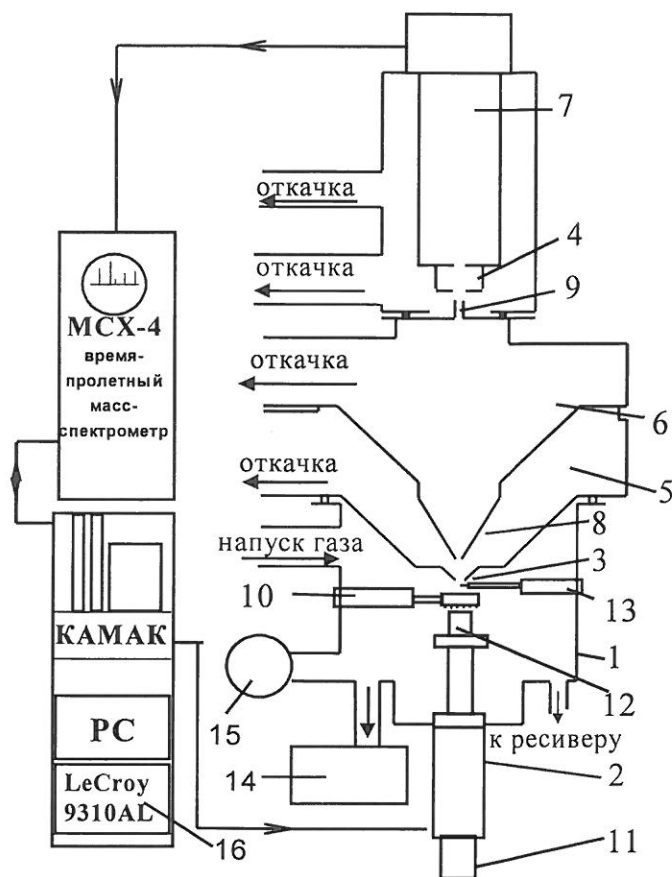


Рисунок 1

Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс с молекулярно-пучковым зондовым пробоотбором для исследования структуры пламени твердых топлив. 1) камера сгорания; 2) сканирующий механизм; 3) зонд; 4) ионный источник; 5) камера зонд-скиммер; 6) камера скиммер-коллиматор; 7) труба дрейфа; 8) скиммер; 9) коллиматор; 10) поджиг; 11) шаговый двигатель; 12) образец; 13) термопара; 14) стабилизатор давления; 15) манометр или датчик давления; 16) цифровой запоминающий осциллограф.

Для исследования структуры пламени образцов, горящих с высокой скоростью (АДНА, ~ 11 мм/с, 3 атм) или при кратковременном (~ 1 сек) изучении высокотемпературного пламени (~ 2700 К, октоген/ГАП, 5 атм) была разработана система автоматической остановки двигателей сканирующего механизма, обеспечивающая сохранность зонда от разрушения при его контакте с твердой поверхностью образца и безопасность работы масс-спектрометрического комплекса в условиях высоких скоростей сканирования пламени (до 18 мм/с). Метод синхронизации видеозаписи момента касания зондом поверхности горения образца и масс-спектрометрических измерений, схема которого представлена на Рисунке 2, позволил с удовлетворительной точностью (~ 30 -50 мкм) определить место отбора пробы и провести анализ состава продуктов сгорания, выходящих с поверхности горения до момента забивания отверстия зонда.

Исследование структуры пламен конденсированных систем всегда проводилось в следующей обязательной последовательности. Во-первых, тензометрическим методом или методом визуализации перемещения поверхности горения измерялась скорость горения КС (точность определения $\pm 5\%$) при различных давлениях, которая необходима для выбора условий постановки эксперимента и расчета предполагаемой ширины зоны пламени. Во-вторых, с помощью Pt-PtRh(10%) и WRe(5%)-WRe(20%) микротермопар

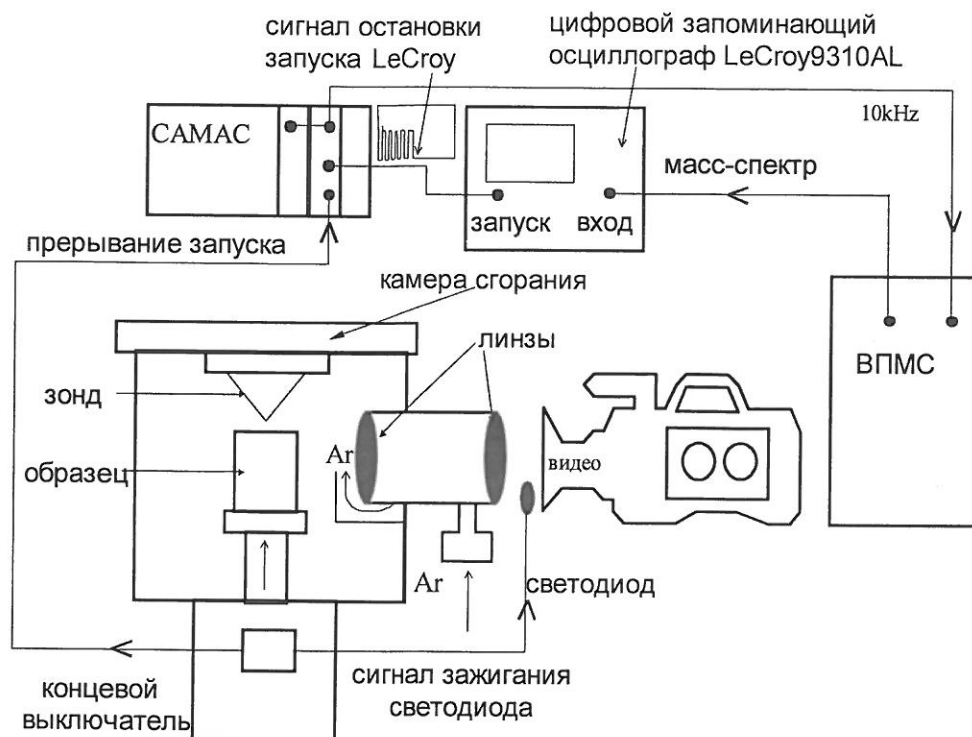


Рисунок 2. Схема синхронизации видеозаписи момента касания зондом поверхности горения образца и масс-спектрометрических измерений.

(Таблица 4) обязательно устанавливалась тепловая структура пламени КС в невозмущенном пламени в отсутствие зонда в пламени.

Термопары имели П-образную форму и удовлетворяли условию их корректного применения: $L \geq 100d$ [11], где “d” – диаметр спая, “L” – длина плеча. Конечное значение температуры определяло использование соответствующего типа зонда, изготовленного из кварца (Рисунок 3) или алюминия (конфигурация аналогична Рисунок 3) с оксидированной внешней поверхностью (Al_2O_3).

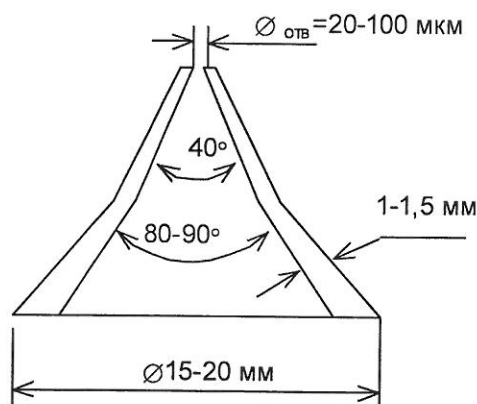


Рисунок 3. Кварцевый зонд. Диаметр входного отверстия 100, 50, 20 мкм при давлении в камере сгорания 1 и 3 атм, толщина стенки у отверстия ~25 мкм.

Исследование структуры пламени АДНА при давлении 1, 3 и 6 атм было выполнено кварцевыми зондами (Рисунок 3), гексогена и октогена при давлении 1 атм проводилось зондом из алюминия с толщиной стенок у его вершины ~ 70 микрон, диаметром входного отверстия ~ 70 микрон.

Химическая структура пламени смесей нитрамин/ГАП при 5 и 10 атм была получена путем сшивки профилей концентраций, полученных в

разных экспериментах с использованием разных кварцевых зондов: толстостенного (толщина стенки $0,35 \pm 0,5$ мм) вблизи поверхности горения в области температур менее 900°C и тонкостенного (~ 0.15 мм) при температурах более 900°C . Диаметр отверстия зонда составлял 10, 30 мкм при давлении 10, 5 атм. Алюминиевые зонды при изучении пламени КС при 5 и 10 атм не использовались из-за сложности изготовления малых отверстий ($\varnothing$ 10, 30 мкм) и из-за сложности регистрации паров октогена при их конденсации внутри входного отверстия холодного зонда.

Таблица 4

Основные характеристики термопар, применяемых для исследования структуры пламени КС при разных давлениях (в скобках после названия)

КС (Р, атм)	Место термопары, тип эксперимента	Тип термопары	Размеры термопары, мкм
АДНА (1)	запрессованная в образец	ленточная, П-форма WRe(5%)-WRe(20%)	толщина ~ 7 ширина ~ 40
АДНА (1)	в газовой фазе, образец двигался	круглая Pt-PtRh(10%)	$\varnothing$ 20, спай - 25
АДНА (3)	в газовой фазе, образец двигался	круглая Pt-PtRh(10%)	$\varnothing$ 50, спай - 60
АДНА (6)	в газовой фазе, образец отгорал	круглая Pt-PtRh(10%)	$\varnothing$ 50 (120)*, спай - 60
АДНА (40)	в газовой фазе, образец отгорал	круглая Pt-PtRh(10%)	$\varnothing$ 20, спай - 25
АДНА (40)	запрессованная в образец	ленточная, П-форма Pt-PtRh(10%)	толщина ~ 30 ширина ~ 50
АДНА/ПКЛ (1)	в газовой фазе, образец двигался	круглая, П-форма WRe(5%)-WRe(20%)	$\varnothing$ 100, спай - 125
АДНА/ПКЛ(40)	запрессованная в образец	ленточная, П-форма WRe(5%)-WRe(20%)	толщина 13-15 ширина $\sim 140-150$
октоген/ГАП (5, 10)	помещенная в образец	ленточная, П-форма WRe(5%)-WRe(20%)	толщина 13-15 ширина $\sim 140-150$
гексоген/ГАП (10)	помещенная в образец	ленточная, П-форма WRe(5%)-WRe(20%)	толщина 13-15 ширина $\sim 140-150$
RDX (1)	в газовой фазе, на $L \sim 3$ мм	круглая, П-форма WRe(5%)-WRe(20%)	$\varnothing$ 50, спай - 60

*- с антикаталитическим покрытием Ceramobond 569

Влияние зонда на пламя очевидно. Вершина кварцевого зонда при движении из области высоких температур к поверхности горения образца разогревается и не влияет на высокотемпературную зону пламени (профили концентраций веществ и температуры коррелируют между собой), но искажает пробу в холодной зоне пламени (разлагает пары октогена) вблизи поверхности

горения. Специальные эксперименты, в которых термопара располагалась вблизи отверстия толстостенного кварцевого зонда, показали, что зонд охлаждает пламя в области температур более 900 °С (т.е. вдали от поверхности горения), но не изменяет температурный градиент вблизи поверхности горения.

Таким образом, выполнение главного критерия достоверности данных - корреляция химической структуры пламени и профилей температуры в невозмущенном пламени - подтверждает корректность применения двухзондовой методики исследования структуры пламени КС: октоген/ГАП при давлении 5 и 10 атм, гексоген/ГАП при 10 атм.

В процессе горения смесей октоген/ГАП при 5 и 10 атм и гексоген/ГАП при 10 атм производилась видеосъемка выхода термопары из горящего образца (Рисунок 4), которая использовалась для определения корректности измерения

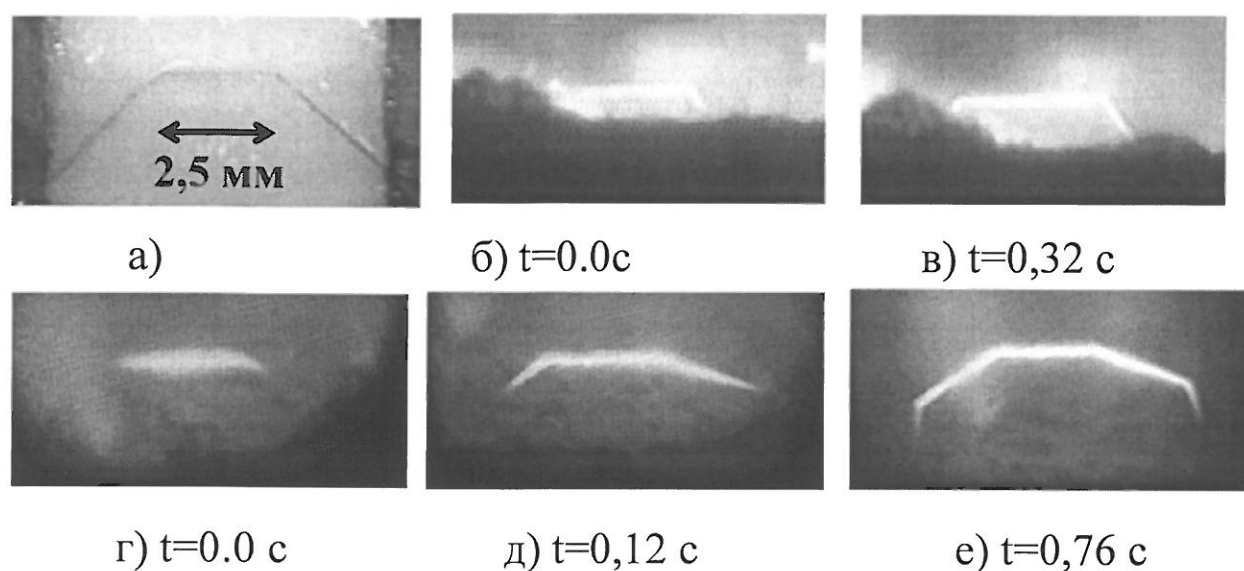


Рисунок 4. Кадры видеозаписи процесса выхода термопары, расположенной внутри образца топлива октоген/ГАП, в газовую фазу при давлении 10 атм. а) схема расположения термопары в образце; б)-в) наблюдение в проходящем свете параллельно поверхности горения; г)-е) наблюдение в отраженном свете под углом 30° к поверхности горения.

температурного профиля из-за наличия углеродистого каркаса на поверхности горения. Профиль принимался в рассмотрение только в том случае, если во время выхода термопары в газовую фазу: 1) ее плечи были параллельны поверхности горения и 2) на поверхности термопары не наблюдалось никаких частиц. Эксперименты проводились для сравнения с данными [12].

Для исследования химической структуры пламени, включая идентификацию веществ в пламени и количественное определение их концентраций были проведены калибровочные эксперименты по определению

масс-спектров индивидуальных веществ (Таблица 5) и определены коэффициенты их чувствительности (Таблица 6).

Таблица 5. Калибровочные масс- спектры индивидуальных веществ

	12	14	16	17	18	22	26	27	28	29	30	32	44	46	63
H ₂ O			2,1	25	100										
N ₂		3,3							100						
O ₂			5,7									100			
CO	1,1		0,5						100						
CO ₂	1,5		2,9			0,9			5,1				100		
NH ₃	1,7	5,7	80	100											
NO		3,9	0,8								100				
N ₂ O		5,1	1,8						9,7		32		100		
NO ₂		2,9	6,8								100			16	
HNO ₃		2,0	4,0								68,0			100	1,8
CH ₂ O									37	100	62				
HCN	4,2	1,7					16,8	100							

Таблица 6. Коэффициенты чувствительности индивидуальных веществ

	H ₂	H ₂ O	N ₂	CO	CO ₂	NH ₃	NO	N ₂ O	NO ₂	HNO ₃	CH ₂ O	HCN
K _{i/Ar}	0,1	0,25	0,8	0,7	0,8	0,5	0,5	0,6	0,078	0,024	0,48	0,6

Относительная погрешность измерения коэффициентов чувствительности для NO₂, HCN, H₂O и HNO₃ составляла $\pm 10\%$ и $\pm(3\div 4)\%$ для остальных веществ.

Идентификация паров аммония динитрамида, гексогена и октогена проводилась в проточном реакторе [13] в потоке аргона при атмосферном давлении. Отбор продуктов осуществлялся с помощью предварительно нагретого кварцевого зонда с диаметром отверстия 100 микрон.

Масс-спектр паров АДНА и коэффициент их чувствительности, определенные в [14], совпадают с результатами, полученными в данной работе (Таблица 7). Особое внимание было уделено измерению массового пика 63, который является материнским пиком для HNO₃ (продукт распада нитрата аммония NH₄NO₃ или HN(NO₂)₂). Отсутствие интенсивности массового пика 63 в полученном масс-спектре говорит о том, что в продуктах разложения/испарения АДНА присутствуют в основном его пары.

Таблица 7. Масс-спектр паров АДНА и коэффициент чувствительности

	I ₁₇	I ₃₀	I ₄₄	I ₄₆	I ₆₃	K _{АДНА(46)/Ar}
пары АДНА	0,36	0,47	0,10	1	0	1,4 $\pm$ 0,3
пары АДНА[14]	0,35	0,55	0,10	1	0	1,2 $\pm$ 0,5

Анализ литературных данных [15] показал, что в масс-спектре паров октогена (НМХ) не был обнаружен массовый пик 44, который определяет

соотношение между его парами и продуктами его разложения, т.е. чем меньше интенсивность пика 44, тем больше доля паров октогена. В Таблице 8 приведен масс-спектр и калибровочный коэффициент для паров октогена при проведении эксперимента (скорость обдува и темп нагрева навески) в котором интенсивность 44 массового пика в продуктах была минимальной.

Калибровочные коэффициенты для количественного определения паров октогена или гексогена определялись по формулам: $K_{\text{HMX}/\text{Ar}} = \Delta I(75)_{\text{HMX}} / \Delta I(40)_{\text{Ar}}$, $K_{\text{RDXv}/\text{Ar}} = \Delta I(42)_{\text{RDXv}} / \Delta I(40)_{\text{Ar}}$, где $I(75)$ – это интенсивность характерного в масс-спектре октогена массового пика, $I(42)$ – максимальный пик в масс-спектре паров гексогена. Измеренные значения калибровочного коэффициента для паров октогена и гексогена равные $K_{\text{HMXv}/\text{Ar}} = 0.037 \pm 0.006$ и $K_{\text{RDXv}(42)/\text{Ar}(40)} = 0.060 \pm 0.009$ были определены с точностью $\pm 15\%$. Результаты по парам гексогена (RDX) представлены в Таблице 9. Проведенные калибровочные эксперименты позволили идентифицировать пары гексогена и октогена и измерить их количество в пламени вблизи поверхности горения при давлении 1 атм и в смесях на их основе при давлении 5 и 10 атм.

Таблица 8 - Масс-спектр паров октогена (%)

	29	30	42	46	75
эта работа (в %)	15	71	100	62	37
[15]	14,7	25,5	100	65,4	51,4

Таблица 9 - Масс-спектр паров гексогена (в %)

m/z	14	27	28	29	30	42	44	46	56	75	120	128	148	222
Работа [16]	7	29,8	158	86	119	100	12,3	100	38,6	46,3	45,6	49	10,5	0,06
эта работа	7	14	166	53	139	100	21	77	31	41	28	22	7	1,8

Достижение термодинамического равновесия при сгорании топлив при высоких давлениях является важной фундаментальной и практической задачей, т.к. определяет полноту сгорания КС при высоких давлениях и очень часто определяется соотношением CO/CO_2 в продуктах сгорания. Для точного определения концентрации CO в продуктах горения топлива при давлении 40 атм была разработана и создана двухступенчатая система отбора пробы в режиме молекулярного пучка для улучшения условий замораживания продуктов горения [17].

В третьей главе представлены результаты экспериментов и моделирования по химической и тепловой структуре пламени динитрамида аммония (АДНА) при давлении 1, 3, 6 и 40 атм.

Измеренные значения скоростей горения АДНА (Таблица 10) в диапазоне давлений 1-40 атм в пределах экспериментальной ошибки хорошо соотносятся с данными других авторов [18, 19]. Образцы АДНА при давлении 1 атм горели

стабильно и равномерно без образования видимого пламени (беспламенное горение). Состав продуктов сгорания АДНА в зависимости от расстояния до поверхности горения при давлении 1 атм определялся двумя способами: прямым анализом масс-спектра продуктов горения (*in situ*) и “многоступенчатым” анализом, когда продукты сгорания АДНА частично вымораживались.

Таблица 10 - Зависимость скорости горения АДНА от давления

p, атм	1	3	6	40
rb, мм/с	3,44±0,05	11±1	19±2	17; 30; 37; 55

Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм определенный “многоступенчатым” способом в пределах погрешности измерения ($\pm 10\%$) совпал с данными, полученными масс-спектрометрическим способом. В экспериментах при горении АДНА при давлении 1 атм было зарегистрировано резкое (20÷30%) синхронное изменение интенсивностей пиков 17, 30, 46 и слабое синхронное изменение интенсивности пика 44. Интенсивность остальных пиков слабо изменялась. Флуктуации пиков 17, 30 и 46 нельзя связать с процессом образования или разложения частиц нитрата аммония в газовой фазе (аэрозоль нитрата аммония наблюдается при горении разными авторами и нами в том числе). В этом случае должны были бы наблюдаться синхронные пульсации пика 63, т.к. в масс-спектре продуктов разложения нитрата аммония $I_{46} \sim I_{63}$. Однако, поведение пиков 17, 30 и 46 не связано с поведением пика 63. Таким образом, по характеру поведения показано, что пики 17, 30, 44, 46 относятся к одному веществу, а именно парам АДНА. Кроме того, суммарный масс-спектр первичных продуктов разложения не содержит продукт распада АДНА - $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, т.к. кислота не дает вклада в массу 46 [14]. Мольная доля вещества пропорциональна интенсивности пика нормированной на сумму интенсивностей всех пиков. Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм не изменялся на расстоянии до 4 мм от поверхности горения (Рисунок 5 а), а температура изменялась всего на 50-70 градусов (Рисунок 6). Результаты моделирования (Рисунок 5 б) показали такой же результат.

На Рисунках 5-9 представлены экспериментальные результаты по установлению структуры пламени аммоний динитрамида аммония при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм в сравнении с результатами моделирования. Механизм химических превращений в пламени АДНА, содержащий 172 реакции для 31 вещества, был разработан Большой Т.А. с использованием данных эксперимента по составу продуктов газификации АДНА при 3 атм.

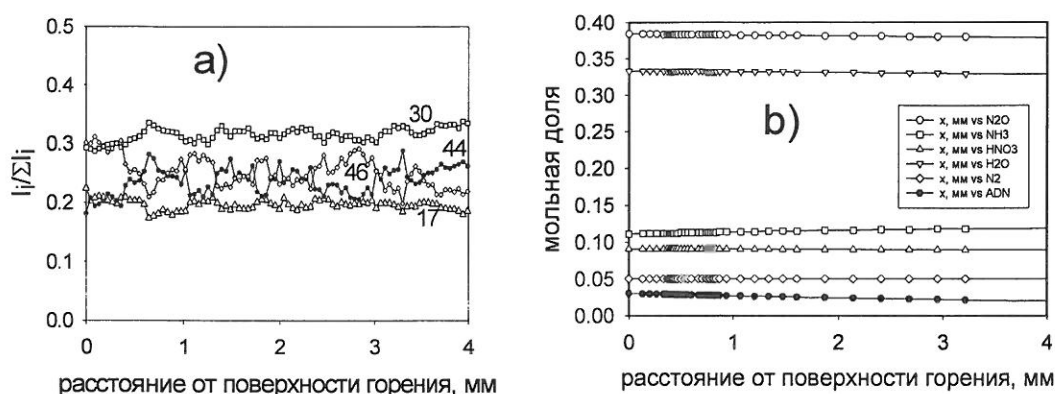


Рисунок 5. Химическая структура пламени АДНА при давлении 1 атм.

а) Эксперимент. Интенсивность пиков 17, 30, 44, 46 в продуктах горения нормированная на сумму этих интенсивностей. б) Моделирование.

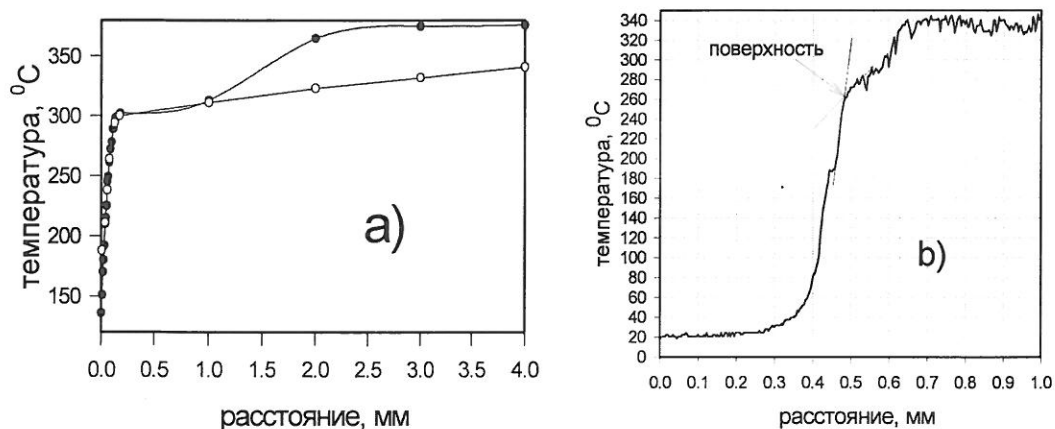


Рисунок 6. Тепловая структура пламени АДНА при давлении 1 атм. а) Подвод термопары из газовой фазы к поверхности горения. Термопара Pt-PtRh(10%), Ø 20 мкм. б) Плоская WRe(5%)-WRe(20%) термопара толщиной 7 мкм, запрессованная в образец.

В Таблице 11 приведены граничные условия, которые были использованы при моделировании структуры пламени АДНА: давление, массовая скорость горения, расстояние от поверхности горения, температура в этой точке, химический состав продуктов. Механизм был проверен путем сравнения профилей продуктов сгорания и температуры, полученных в эксперименте и при моделировании.

Таблица 11.

p, атм	$\Gamma_m, \text{ г}/(\text{см}^2 \times \text{с})$	T, К	L, мм	NH ₃	H ₂ O	N ₂	NO	N ₂ O	АДНА _v	HNO ₃	O ₂
1	0,62	553	0÷4	0,11	0,33	0,05	0	0,38	0,03	0,09	0
3	2,15	673	0,2	0,08	0,30	0,08	0,19	0,24	0,03	0,08	0
6	3,4	923	4,4	0,07	0,30	0,10	0,23	0,28	0	0,02	0
40	3,85	1390	1,5	0	0,42	0,18	0,21	0,14	0	0	0,05

На основании результатов исследований структуры пламени АДНА при давлении 3, 6 и 40 атм было выделено три характерных зоны в пламени, в которых происходит изменение химического состава и температуры продуктов сгорания. С ростом давления в камере сгорания от 1 до 40 атм в газовой фазе происходит последовательное формирование трех зон химических превращений. В первой “холодной” зоне, зарегистрированной при давлении 3 атм (Рисунок 7), происходит распад паров АДНА на аммиак и динитразовую кислоту с последующим её разложением и реагированием образующихся продуктов, что приводит к росту температуры от 400 до 540°C.

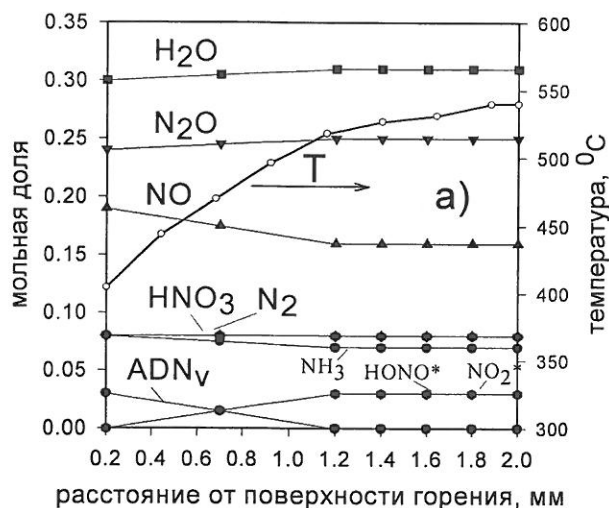
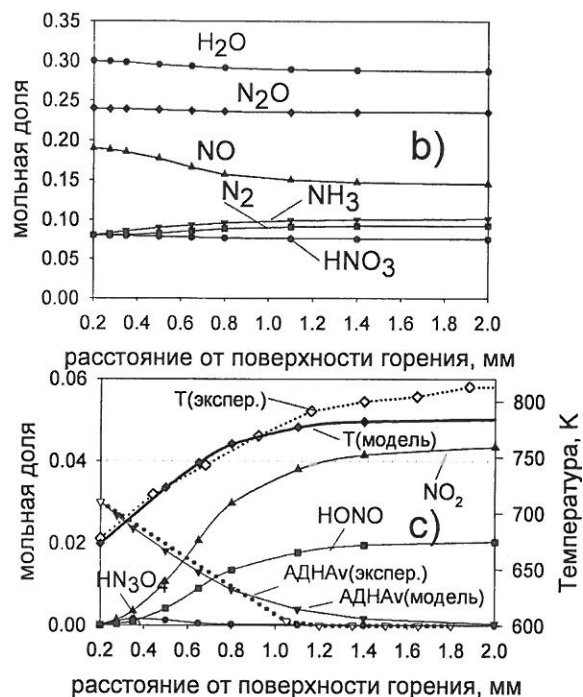


Рисунок 7. Структура пламени АДНА при давлении 3 атм:

а) экспериментальные данные,
б) и в) результаты моделирования.



Во второй “светящейся” зоне пламени АДНА, зарегистрированной при давлении 6 атм на расстоянии 4÷12 мм (Рисунок 8), происходит расходование HNO_3 и окисления NH_3 , что приводит к росту температуры от ~650 до ~1150°C.

В третьей зоне, которая была зарегистрирована при давлении 40 атм, происходит распад N_2O и рост температуры от ~1150 до 1500°C (Рисунок 9 а). Показано, что температура и состав продуктов сгорания в конце второй зоны при давлении 6 атм хорошо соответствует составу продуктов сгорания в начале третьей зоны при давлении 40 атм. При горении чистого АДНА при давлении 40 атм наблюдался разброс в скорости горения образцов в пределах от 17 мм/с до 37мм/с. Было обнаружено, что ширина третьей зоны зависит от скорости горения АДНА. С увеличением скорости горения от 17 мм/с до 37 мм/с ширина зоны увеличивалась от 3 до 6 мм соответственно (Рисунок 10).

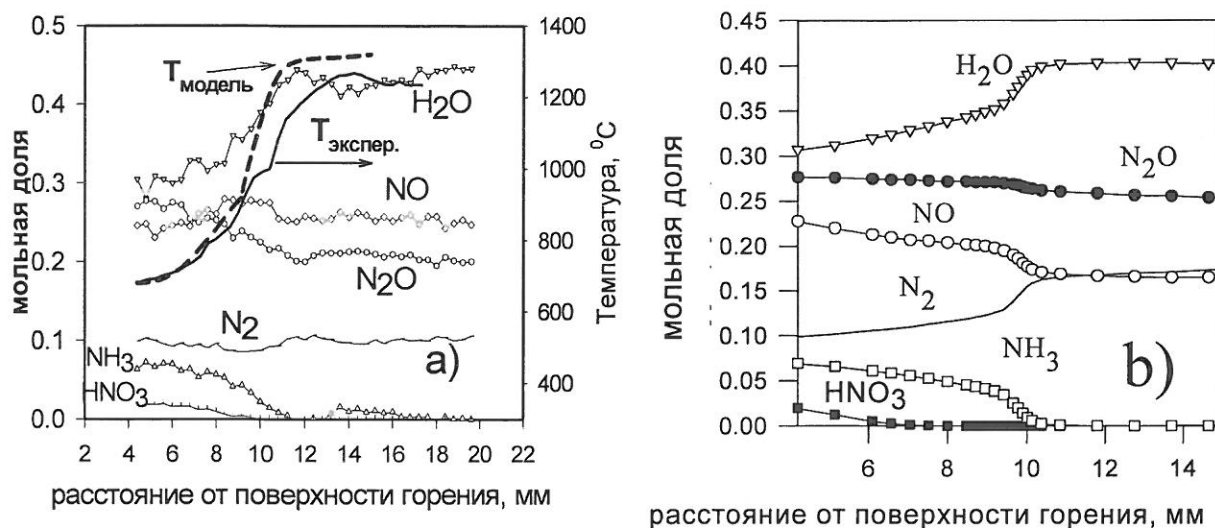


Рисунок 8. Структура пламени АДНА при давлении 6 атм:
 а) экспериментальные данные, сравнение профилей температуры;
 б) результаты моделирования химической структуры пламени.
 Скорость горения АДНА ~21 мм/с.

Моделированием предсказано существование на больших расстояниях (~30 см) при давлении 40 атм четвертой зоны (Рисунок 9 б), где происходит восстановление окиси азота и достижение термодинамически равновесного состава. Проверка этого факта экспериментально при давлении 40 атм связана со значительными техническими трудностями и вероятно возможна при более высоких давлениях (до 60-100 атм).

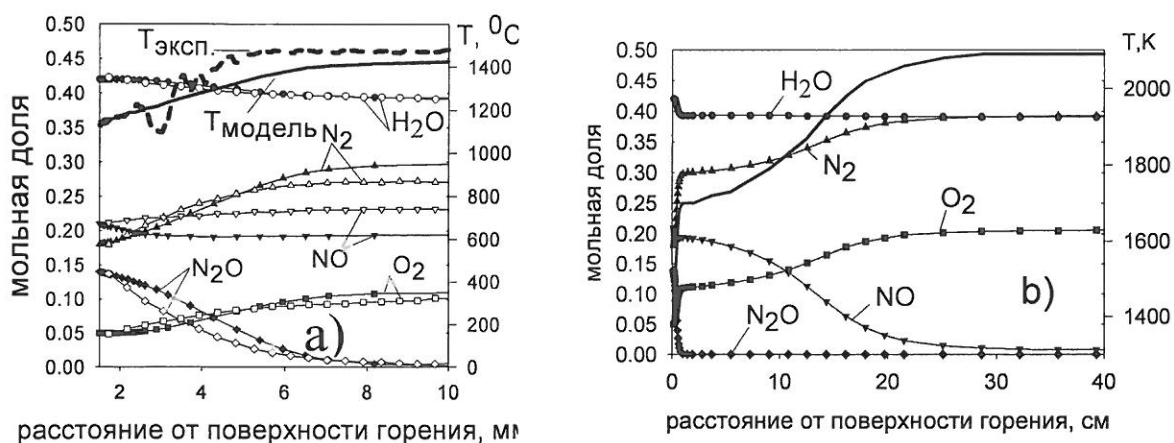


Рисунок 9. Структура пламени АДНА при давлении 40 атм.
 а) сравнение результатов эксперимента (черные символы) и моделирования (белые символы) на расстояниях до 1 см при скорости горения 30,3 мм/с;
 б) моделирование четвертой зоны на расстояниях до 40 см.

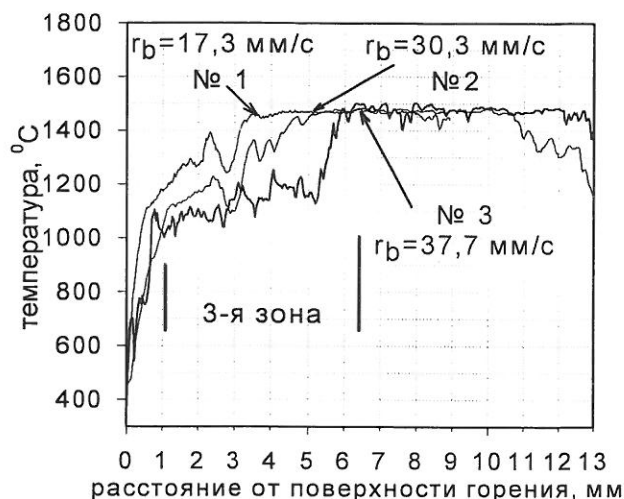


Рисунок 10. Зависимость ширины 3 зоны пламени АДНА при давлении 40 атм от скорости горения.

Номер зоны	Реакция
1	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HN}_3\text{O}_4 = \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$ $\text{HNNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{NO} + \text{NO}_2$ $\text{HNNO}_2 + \text{NO} = \text{HNNO} + \text{NO}_2$ $\text{HNNO}_2 + \text{NO} = \text{HONO} + \text{N}_2\text{O}$ $\text{АДНА}_V + \text{M} = \text{NH}_3 + \text{HN}_3\text{O}_4 + \text{M}$
2	$\text{NO} + \text{OH} (+\text{M}) = \text{HONO} (+\text{M})$ $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$ $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HONO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
3	$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{N}_2$
4	$\text{NO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$

Таблица 12.

Наиболее важные реакции в различных зонах пламени АДНА.

Анализ чувствительности механизма (стандартная процедура в пакете программы CHEMKIN [20]) позволил выделить важные реакции в пламени АДНА в каждой из зон, которые приведены в Таблице 12.

В четвертой главе описаны результаты по влиянию молекулярного веса поликапролактона (ПКЛ) и добавки 2%CuO на скорость горения (Рисунок 11) и тепловую структуру пламени АДНА/ПКЛ при 40 атм (Рисунок 12), а также структура пламени АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм

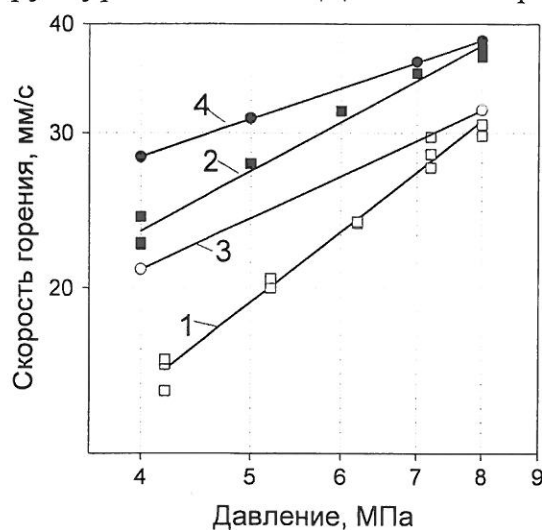


Рисунок 11. Зависимость скорости горения топлив от давления:

- 1 (□) - АДНА/ПКЛ(10000);
- 2 (■) - АДНА/ПКЛ(1250);
- 3 (○) - 98%АДНА/ПКЛ(10000)+2%CuO;
- 4 (●) - 98%АДНА/ПКЛ(1250)+2%CuO.

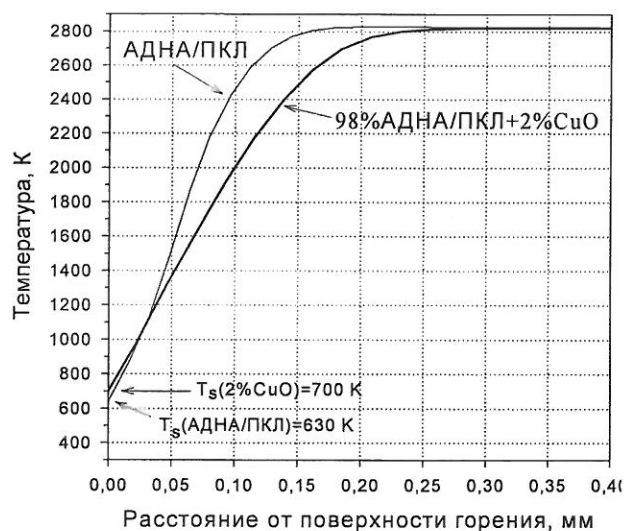


Рисунок 12. Температурные профили волны горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) с добавкой 2%CuO и без неё при давлении 40 атм

На Рисунке 11 показано, что использование ПКЛ с $MW=1250$ вместо ПКЛ с $MW=10000$ позволило увеличить скорость горения в диапазоне давлений 40-80 атм, а также уменьшить барический показатель для смеси АДНА/ПКЛ с ~ 1 до $\sim 0,7$. Добавление 2%CuO понизило его до $\sim 0,44$ для АДНА/ПКЛ(1250) и до $\sim 0,60$ для АДНА/ПКЛ(10000). Основной причиной такого влияния добавки является то, что основным компонентом смеси является АДНА, а измеренный барический показатель для смеси 98%АДНА+2%CuO в диапазоне давлений 40 - 80 атм имеет слабо отрицательную величину.

Обработка температурных профилей в волне горения при давлении 40 атм для обеих смесей - АДНА/ПКЛ(10000) с катализатором 2%CuO и без него (Рисунок 12, Таблица 13) - показала, что теплоподвод из пламени в конденсированную фазу меньше в $\sim 40/\sim 17$ раз соответственно в сравнении с теплом, выделяющемся в конденсированной фазе. Кроме того, добавка CuO к исходной смеси АДНА/ПКЛ(10000) приводит к увеличению тепловыделения в к-фазе на $\sim 20\%$. Таким образом, было показано, что местом действия добавки CuO является конденсированная фаза, т.е. горение смеси АДНА/ПКЛ контролируется реакциями в к-фазе, также как и в случае чистого АДНА.

Таблица 13 - Параметры тепловой структуры волны горения смеси

АДНА/ПКЛ(10000) с добавкой 2%CuO и без неё при давлении 40 атм

(φ - температурный градиент вблизи поверхности; m – массовая скорость горения; q - подвод тепла из газовой фазы; Q - тепловыделение в к-фазе; Φ - скорость тепловыделения в газовой фазе)

Топливо	P, атм	φ , К/м	m , кг/(м ² с)	q , Дж/кг	Q , Дж/кг	Φ , Дж/м ³ ·с
АДНА/ПКЛ	40	$1,9 \cdot 10^7$	25,3	$3,2 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^{11}$
98%АДНА/ПКЛ+2%CuO	40	$1,3 \cdot 10^7$	36,3	$1,6 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^{11}$
АДНА [19]	20	10^7	46,4	$1,3 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^5$	-

Сравнение состава конечных продуктов сгорания смеси АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 40 атм, полученного с помощью двухступенчатого зонда, и измеренной температуры с расчетным [21] термодинамически равновесным состоянием (Таблица 14) показало их близость, что свидетельствует о высокой полноте сгорания смеси. Исследование химической структуры пламени АДНА/ПКЛ при 40 атм в настоящий момент технически невыполнимо, поэтому были проведены эксперименты при давлении 1 атм.

Таблица 14

T, К	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	NO	O ₂
2960 ⁽¹⁾	0,437	0,348	0,105	0,036	0,020	0,009	0,018
2870 ⁽²⁾	0,445	0,35	0,110	0,030	0,016	0,007	0,015

(1) термодинамически равновесное состояние [21]; (2) эксперимент [погрешность ± 25 K].

При давлении 1 атм образцы АДНА/ПКЛ(10000) не горят, а горение смеси АДНА/ПКЛ(1250) носит факельный характер с образованием капель частично разложившегося ПКЛ на поверхности АДНА. На основе анализа температурных профилей было выделено 3 зоны в пламени: 1) узкая зона под факелом шириной $\sim 0,2-0,3$ мм с ростом температуры от ~ 600 К до ~ 1200 К, 2) темная зона между факелами шириной от $\sim 0,5$ до ~ 3 мм со слабым увеличением температуры от 1200 К до 1450 К, 3) светящаяся зона, образованная несколькими факелами, на расстоянии 4-8 мм от поверхности образца, в которой температура достигала ~ 2600 К. Состав продуктов и температура в разных зонах пламени АДНА/ПКЛ(1250) при 1 атм приведен в таблице 15.

Таблица 15

Т, К	Состав (мольные доли)									
	H ₂ O	N ₂	N ₂ O	NO	NH ₃	HNO ₃	H ₂	CO	CO ₂	O ₂
Светящаяся зона Т ~ 2600 К	0,39	0,32	0	0,10	0	0	0,03	0,02	0,12	0,02
Термод. равновесие (расчет)[21] Т = 2695 К	0,40	0,34	0	0,01	0	0	0,03	0,05	0,09	0,03
Темная зона Т ~ 1120 К	0,32	0,11	0,20	0,20	0,04	0,01	0,01	0,02	0,08	0,01
АДНА, 6 атм Т ~ 920 К	0,31	0,10	0,28	0,23	0,07	0,02	-	-	-	-

Элементный баланс продуктов сгорания в светящейся зоне выполняется с удовлетворительной точностью, наибольшее отклонение ($\sim 15\%$) наблюдается для Н. В темной зоне пламени существенно не выполняется материальный баланс по С ($\sim 40\%$), что связано с плохой регистрацией продуктов неполного распада ПКЛ.

Наличие концентрации NO (Таблица 15) в 10 раз превышающей её термодинамически равновесное значение, показало, что при давлении 1 атм полнота сгорания для смеси АДНА/ПКЛ(1250) не достигается. Наличие высокой концентрации NO показывает, что неполнота сгорания смеси связана с неполнотой сгорания АДНА. В темной зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм протекают те же самые реакции, что и в темной зоне пламени АДНА при давлении 6 атм.

В пятой главе представлены результаты по структуре пламени гексогена при давлении 1 атм, включая определение мольной доли паров нитрамин в газовой фазе, расчет величины тепловыделения в конденсированной фазе по составу продуктов газификации и анализ полноты их горения

На Рисунке 13 представлена двузонная структура пламени гексогена при давлении 1 атм, определенная по профилям концентраций веществ, которая согласуется с данными по литературным температурным профилям [22-24].

Видно, что массовая доля паров гексогена на поверхности горения достаточно велика и составляет $\sim 40\%$. В узкой, прилегающей к поверхности горения зоне пламени шириной $\sim 0,15$ мм распадается уже $\sim 85\%$ паров гексогена, уменьшаются концентрации N_2O , CH_2O и NO_2 с образованием NO , HCN , N_2 , CO , CO_2 , H_2O и H_2 . Полное расхождение N_2O , CH_2O и NO_2 происходит на расстоянии $\sim 0,3$ мм. В конце узкой зоны пламени шириной $\sim 0,15$ мм массовые доли HCN и NO достигают максимума, и начинается вторая зона - зона окисления HCN окисью азота с образованием конечных продуктов. Полное расхождение HCN происходит на расстоянии ~ 1 мм. Полного расхождения NO не происходит даже на расстоянии ~ 2 мм. Массовые доли конечных продуктов горения (N_2 , CO , H_2O , H_2 , CO_2) монотонно возрастают до своих конечных значений. Высокая концентрация NO (~ 0.05), которая также измерена оптическим способом [24], в конечных продуктах сгорания в сравнении с термодинамически равновесным значением (~ 0.005) [21], свидетельствует о неполноте сгорания гексогена при давлении 1 атм.

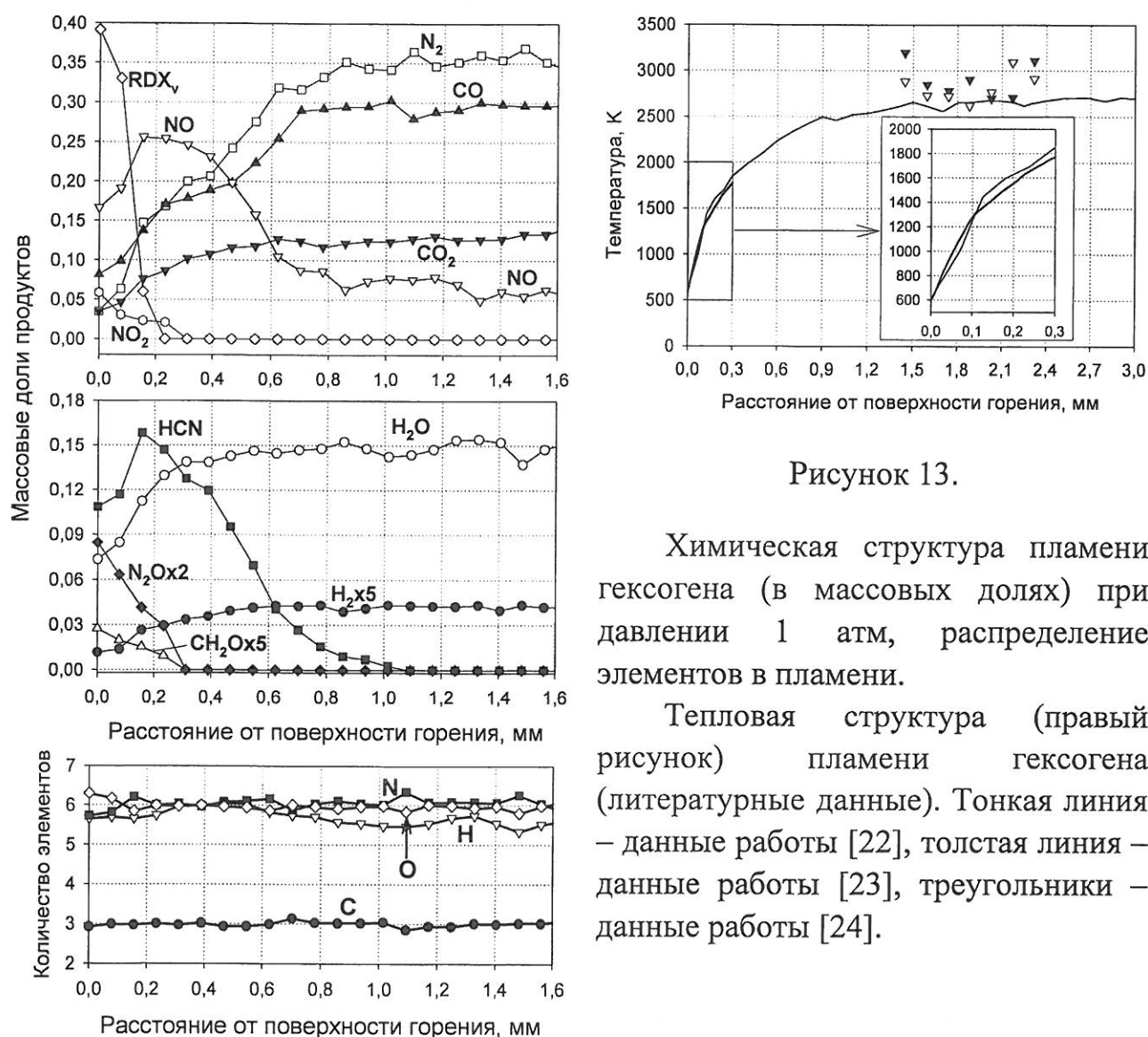
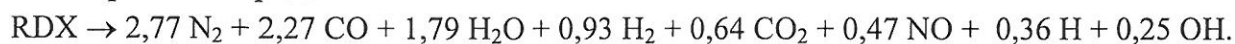


Рисунок 13.

Химическая структура пламени гексогена (в массовых долях) при давлении 1 атм, распределение элементов в пламени.

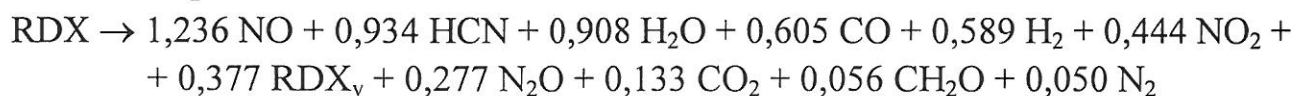
Тепловая структура (правый рисунок) пламени гексогена (литературные данные). Тонкая линия – данные работы [22], толстая линия – данные работы [23], треугольники – данные работы [24].

Анализ материального баланса по элементам экспериментально измеренного состава конечных продуктов сгорания гексогена при 1 атм показал максимальное отклонение от исходного содержания Н на 7,5% (погрешность измерения содержания элементов С, N, О около 2%). Так как данный метод анализа не позволяет измерять радикалы, брутто-реакция превращения гексогена в конечные продукты была дополнена равновесными концентрациями радикалов Н и ОН:



Модифицированный состав конечных продуктов горения соответствует температуре $T_f \approx 2775 \text{ K}$, которая согласуется с литературными данными и собственными измерениями конечной температурой пламени, равной $\sim 2800 \text{ K}$. Это является подтверждением точности измерения состава конечных продуктов горения гексогена при давлении 1 атм.

На основе измеренного состава продуктов вблизи поверхности горения с учетом диффузии и термодиффузии рассчитана брутто-реакция газификации гексогена при давлении 1 атм:



С помощью реакции газификации, модифицированной в пределах погрешности измерения, и по литературным данным измерений профилей температур с помощью уравнения теплового баланса на поверхности горения была рассчитана величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена при давлении 1 атм, равная $\sim 30 \text{ кДж/моль}$.

Соотношение между теплом, выделяющимся в к-фазе, и теплом, подводимым к поверхности горения из газовой фазы, является очень важным параметром. Это соотношение позволяет судить о том, какая фаза контролирует скорость горения. В данном случае, тепловой поток из газовой фазы к поверхности горения за счет теплопроводности и тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы в расчете на 1 моль гексогена составляют 108,2 и 30,2 кДж, соответственно. Это говорит о том, что при горении гексогена при давлении 1 атм ведущую роль в формировании скорости горения играет тепло, подводимое из газовой фазы. Однако, тепло, выделяющееся в реакционном слое к-фазы, составляет заметную величину и, поэтому процессами, протекающими в к-фазе, нельзя пренебрегать.

В шестой главе представлены результаты по химической структуре октогена при давлении 1 атм (Рисунок 14 - в зависимости от времени, Рисунок 15 - в зависимости от расстояния), включая определение мольной доли паров нитрамин в газовой фазе и расчет величины тепловыделения в конденсированной фазе по составу продуктов газификации и анализ полноты их горения при давлении 1 атм.

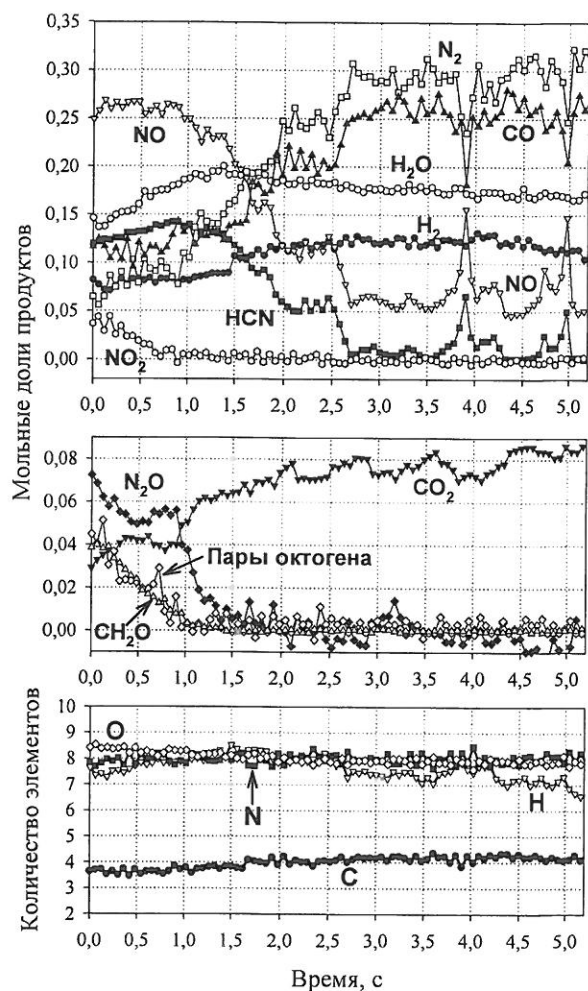


Рисунок 14. Профили концентраций компонентов в пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм в зависимости от времени. Первичные данные.

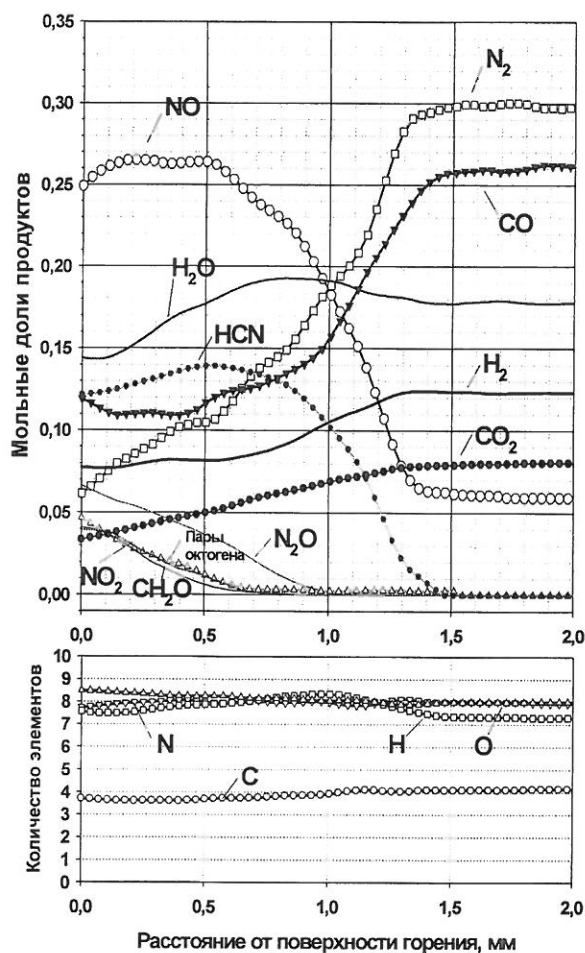


Рисунок 15. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм. Усредненные и сглаженные профили.

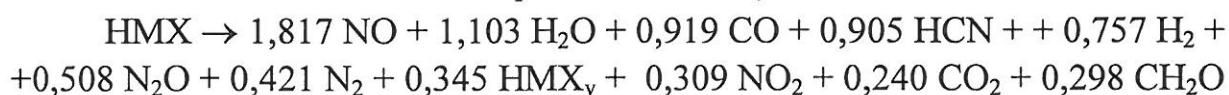
Горение октогена в воздухе (в инертной атмосфере октоген не горит) при давлении 1 атм характеризуется периодическими пульсациями концентраций продуктов горения (Рисунок 14), которые происходят в противофазе – концентрации HCN и NO синхронно увеличиваются, а CO и N_2 – уменьшаются. Однако, даже значительные изменения (в момент пульсаций) концентраций веществ (до 30% от максимального значения) не отразились на общем содержании элементов по зоне пламени. Анализ видеозаписи показал, что в эти же моменты происходит увеличение скорости горения с $\sim 0,45$ мм/с до $\sim 0,8$ мм/с, которое приводит к увеличению ширины зоны пламени, и, как следствие, к появлению этих пульсаций на профилях концентраций.

В пламени октогена идентифицировано 11 компонентов: H_2 , H_2O , HCN, N_2 , CO, CH_2O , NO, N_2O , CO_2 , NO_2 и пары октогена, массовая доля которых составляет 35%. Усредненная структура пламени октогена (Рисунок 15) имеет

две основные зоны химических реакций. В первой зоне шириной ~0,8 мм, прилегающей к поверхности горения, имеет место распад паров октогена и реагирование NO_2 , N_2O и CH_2O с образованием HCN и NO . Во второй зоне с ~0,8 мм до ~1,5 мм идет реакция окисления HCN окисью азота с образованием конечных продуктов горения.

В экспериментах были обнаружены в масс-спектре продуктов газификации октогена при горении следующие массовые пики: 40, 41, 42, 43 (HNC O), 45 (H_3NCO), 47 (HNO_2), 52 (C_2N_2), 54 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$), 56, 67, 70 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{NO}$), 75, 81 ($\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3$), 97 ($\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}$). В настоящее время идентификация всех зарегистрированных пиков невозможна из-за сложной химии горения октогена и недостаточности информации об индивидуальных масс-спектрах веществ, образующихся в пламени. Указанные в скобках предполагаемые вещества в расчетах структуры пламени не учитывались.

На основе измеренных профилей концентраций компонентов вблизи поверхности горения с учетом диффузии и термодиффузии рассчитана брутто-реакция газификации октогена при давлении 1 атм (отклонение содержания для всех элементов от исходного не превышает ~6 %):



Расчеты показали, что тепловыделение (Q) в реакционном слое конденсированной фазы октогена, полученное с использованием брутто-реакции газификации, существенно превосходит величину тепловыделения, определенную из уравнения теплового баланса на поверхности горения с использованием литературных данных микротермопарных измерений разных авторов [25, 26]. Выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры [27, 28] оказывает сильное влияние на результат расчета: разница между значениями Q может достигать 50%.

Учет концентрации не идентифицированных продуктов, которые не рассматриваются в балансе тепла на поверхности горения, может существенно уменьшить наблюдающуюся разницу в величинах тепловыделения в конденсированной фазе, т.к. некоторые вещества имеют высокие положительные значения энтальпии образования.

Анализ экспериментально измеренного состава конечных продуктов горения октогена при 1 атм, дополненный равновесными концентрациями радикалов H и OH (Таблица 16), показал, что рассчитанная с использованием значения энтальпии образования октогена [28] температура в пламени (2710 К) не достигает адиабатического значения (2925 К) [21]. Оценка температуры пламени по составу совпадает с результатами измерений [29]. Наличие NO в составе конечных продуктов свидетельствует о неполноте горения октогена при давлении 1 атм.

Таблица 16 - Состав конечных продуктов горения октогена при 1 атм

T, K	N ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	NO	H	OH
2710	0,279	0,244	0,167	0,075	0,115	0,056	0,038*	0,026*

В седьмой главе представлены результаты по структуре пламени смеси октоген/ГАП при давлениях 5 и 10 атм и гексоген/ГАП при давлении 10 атм, включая определение доли паров в пламени и анализ состава продуктов газификации.

Скорость горения смеси гексоген/ГАП, исследуемой в работе, близка к результатам других авторов (Рисунок 16), и немного выше для смеси октоген/ГАП (Рисунок 17).

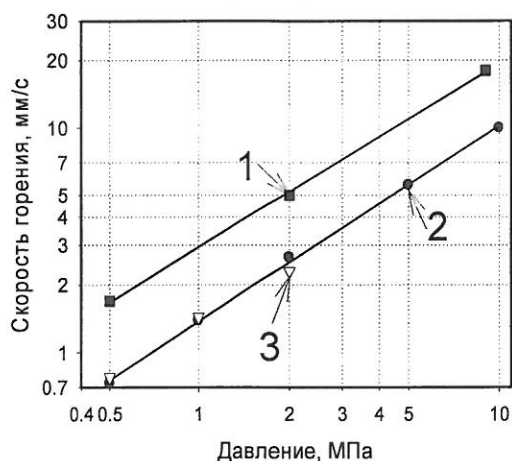


Рисунок 16. Скорость горения гексогена (1 – [23]) в сравнении со скоростью смеси гексоген/ГАП (80/20) (2 – [12]; 3 – эта работа).

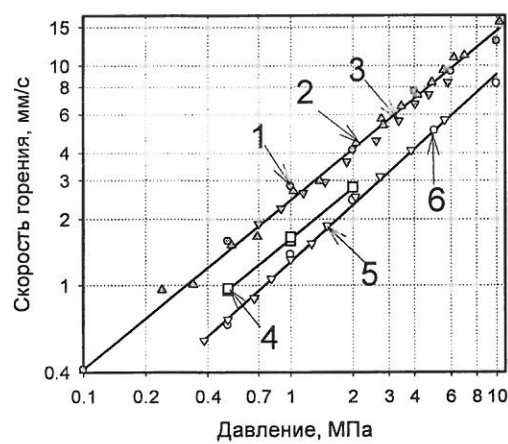


Рисунок 17. Скорость горения октогена (1 – [23]; 2 – [30]; 3 – [31]) в сравнении со скоростью смеси октоген/ГАП (80/20) (4 – эта работа; 5 – [31]; 6 – [12])

Скорость горения смесей нитрамин/ГАП ниже скорости горения чистых нитраминов. Анализ литературных данных [12] показал существование широкого участка плато на температурном профиле (при температуре ~ 1300 К) в пламени смесей нитрамин/ГАП при давлении 5 атм и 10 атм (Рисунок 18), который не был установлен в наших экспериментах. Кроме того, конечная температура пламени наших образцов (независимо от размера порошка мелкой фракции октогена) на 300 градусов выше, чем в работе [12], а ширина зоны пламени в 2 раза меньше. Возможной причиной отличия, по-видимому, является разница в ГАП [12] (элементный состав, энтальпия образования) и плотность топлива (88% от расчетной плотности в [12], 98% - наши образцы). Дополнительные эксперименты с визуализацией показали, что наличие углеродистого каркаса в газовой фазе вблизи поверхности горения приводит к появлению плато на температурном профиле при температуре ~ 1300 К, поэтому в наших экспериментах выход термопары в газовую фазу (Рисунок 4) и подход зонда к поверхности горения (Рисунок 19) контролировался видеосъемкой.

В темной зоне шириной $0,4 \div 0,5$ мм, были выделены две зоны химических реакций. В первой зоне шириной $\sim 0,1$ мм (прилегающей к поверхности горения), практически полностью расходуются пары октогена и NO_2 , а также частично расходуется CH_2O с образованием NO , HCN и N_2O (Рисунок 20). Концентрации CO , N_2 и H_2 изменяются незначительно. Температура в этой зоне увеличивается с 600 до ~ 970 К. Затем, на расстоянии $0,1-0,5$ мм, происходит расходование N_2O , CH_2O , HCN и NO с образованием H_2 , CO и N_2 . Температура при этом увеличивается с ~ 970 до ~ 2000 К (Рисунок 20). Таким образом, на профилях концентраций NO , HCN и N_2O существует максимум на расстоянии $\sim 0,12-0,15$ мм. На расстояниях больших $0,5$ мм начинается светящаяся зона, в которой происходит дальнейшее расходование HCN . Ширина зоны расходования HCN и NO , определенная с помощью масс-спектрометрических измерений, совпадает с шириной темной зоны измеренной по видеозаписи.

Анализ кадров видеосъемки (Рисунок 19) показал, что плохая воспроизводимость состава продуктов вблизи поверхности горения смеси в разных экспериментах связана с наличием или отсутствием частицы на поверхности горения вблизи кончика зонда (место отбора пробы).

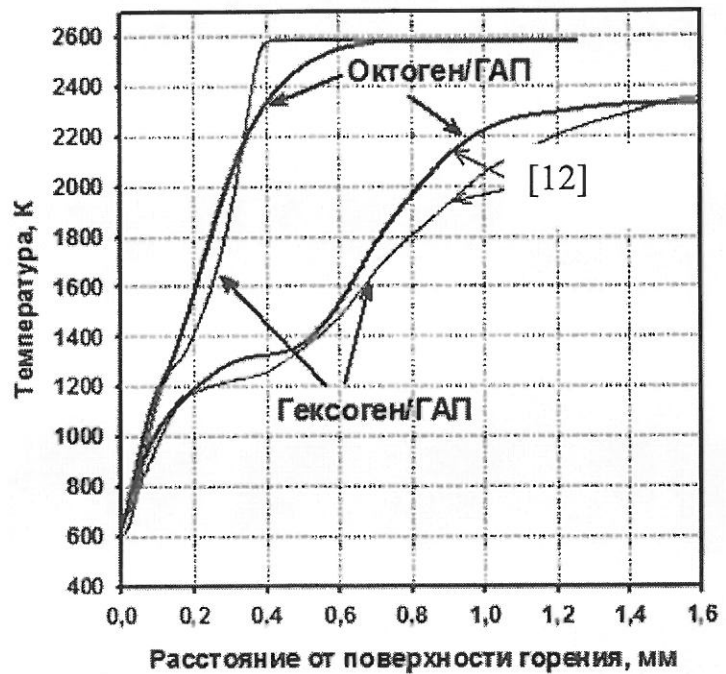


Рисунок 18. Температурные профили в пламени модельных смесей нитрамин/ГАП

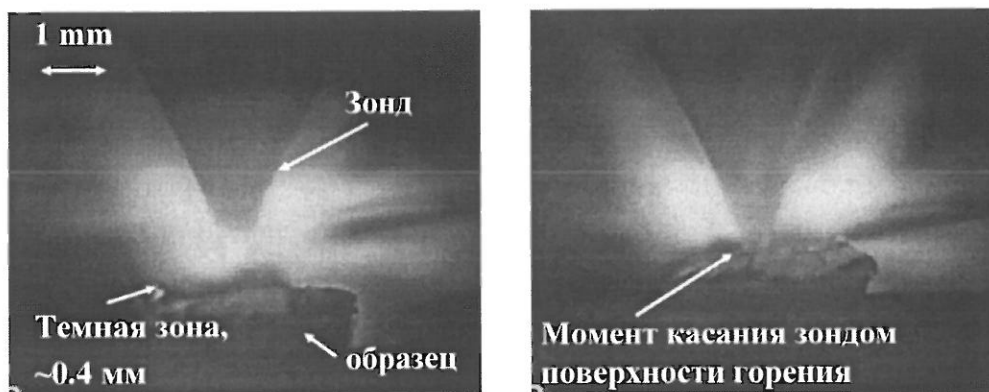


Рисунок 19. Кадры видеозаписи подхода поверхности к зонду в пламени октоген/ГАП при давлении 5 атм

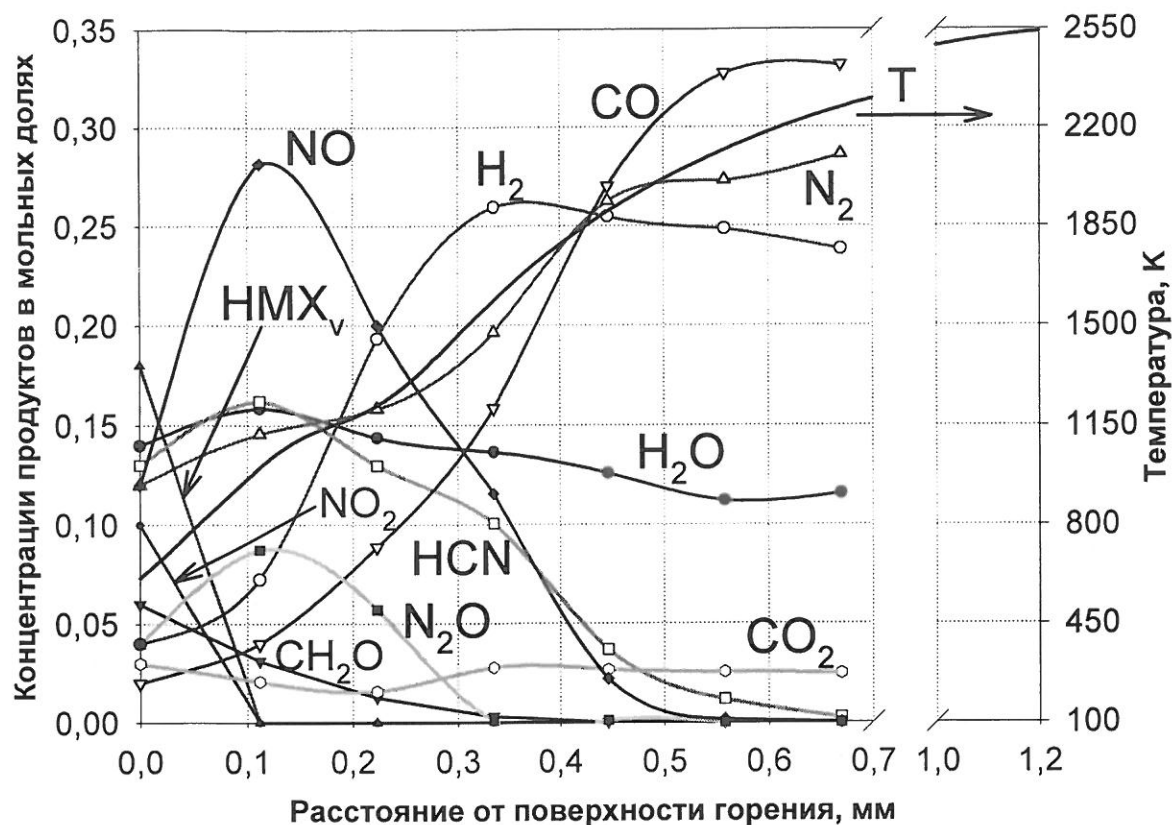


Рисунок 20. Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

Основное отличие в продуктах газификации связано с изменением мольной доли паров октогена с 0,01 до 0,27. В зависимости от изменения концентрации паров октогена, концентрация NO изменялась с 0,24 до 0,10, концентрация NO₂ — с 0,03 до 0,14, а концентрация H₂O — с 0,20 до 0,06 соответственно. Концентрации остальных продуктов изменялись слабо. Состав продуктов газификации был определен путем усреднения и обработки данных по интенсивностям массовых пиков, измеренных в двух разных экспериментах, характеризующихся наличием паров октогена (т.е. в отсутствие углеродистой частицы). Максимальные отклонения содержания элементов N и H составляют ~ 20% и ~ 35% соответственно. Содержание кислорода совпадает с начальным количеством в топливе по всей ширине зоны пламени. Наибольшее отклонение (~ 40%) от начального содержания наблюдается для углерода.

Структура пламени октоген/ГАП при давлении 10 атм так же, как и при давлении 5 атм, имеет две зоны химических реакций: зона расходования паров октогена и NO₂ с образованием NO, HCN, CO, H₂, N₂ и зона расходования N₂O, CH₂O, NO и HCN с дальнейшим образованием CO, H₂, N₂. В первой зоне

температура растет с 640 до ~ 1200 К, а во второй с ~ 1200 до ~ 2350 К. При давлении 10 атм (также как при 5 атм) ширина зоны расходования HCN больше, чем у других продуктов. Структура пламени смеси октоген/ГАП (Рисунок 21) и гексоген/ГАП (Рисунок 22) при давлении 10 атм качественно близки и отличаются количественно (полное расходование CH_2O , N_2O , NO и HCN в пламени гексоген/ГАП происходит на большем расстоянии ($\sim 0,6$ мм) от поверхности горения, чем в случае октоген/ГАП ($\sim 0,4$ мм); в продуктах сгорания гексоген/ГАП концентрации NO_2 и N_2O выше, как вблизи поверхности горения, так и по зоне пламени, а концентрация CH_2O – ниже).

Анализ состава продуктов газификации нитрамин/ГАП (Таблица 17) показал, что большинство газообразных продуктов - N_2 , CO, CO_2 , CH_2O , H_2O , HCN и H_2 (7 из 11-ти, Таблица 17) - могут образовываться из обоих компонентов смеси: нитрамин и ГАП [32]. Четыре компонента продуктов сгорания из 11-ти, такие как окислы азота (NO_2 , NO, N_2O) и пары нитрамина, образуются только из нитраминов. Массовая доля паров октогена/гексогена вблизи поверхности горения смеси при давлении 10 атм в продуктах газификации составляет $\sim 70/80$ масс. %.

Таблица 17. Состав продуктов (в мольных долях) вблизи поверхности горения смесей октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 10 атм.

T_s , К	H_2	H_2O	HCN	N_2	CO	NO	CH_2O	CO_2	NO_2	N_2O	HMX _v	RDX _v
октоген/ГАП												
638 ^{a)}	0,12	0,16	0,12	0,09	0,12	0,08	0,04	0,02	0,05	0,04	0,17	–
гексоген/ГАП												
635	0,12	0,11	0,10	0,01	0,11	0,04	0,02	0	0,09	0,06	–	0,33

^{a)} – данные работы [12]

В пламени топлив нитрамин/ГАП ведущую роль играют те же реакции, что и в пламени чистых нитраминов. В пламени нитраминов ширины зон расходования CH_2O и NO_2 совпадают, HCN расходуеться полностью, а NO присутствует в конечных продуктах сгорания. Влияние ГАП на структуру пламени топлив заключается в том, что зона расходования CH_2O становится больше, чем зона расходования NO_2 , а зона расходования HCN больше, чем зона расходования NO. Это связано с тем, что ГАП является дополнительным источником CH_2O и HCN, а количеств NO и NO_2 , образующихся из нитраминов, не достаточно для их полного окисления.

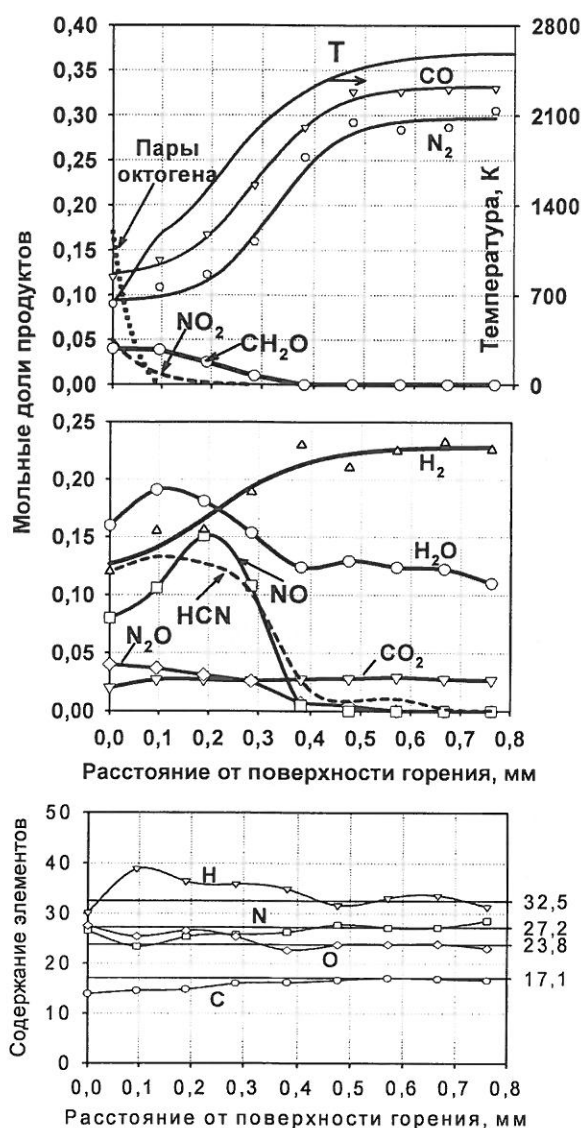


Рисунок 21.

Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 10 атм и профили содержания элементов по зоне пламени

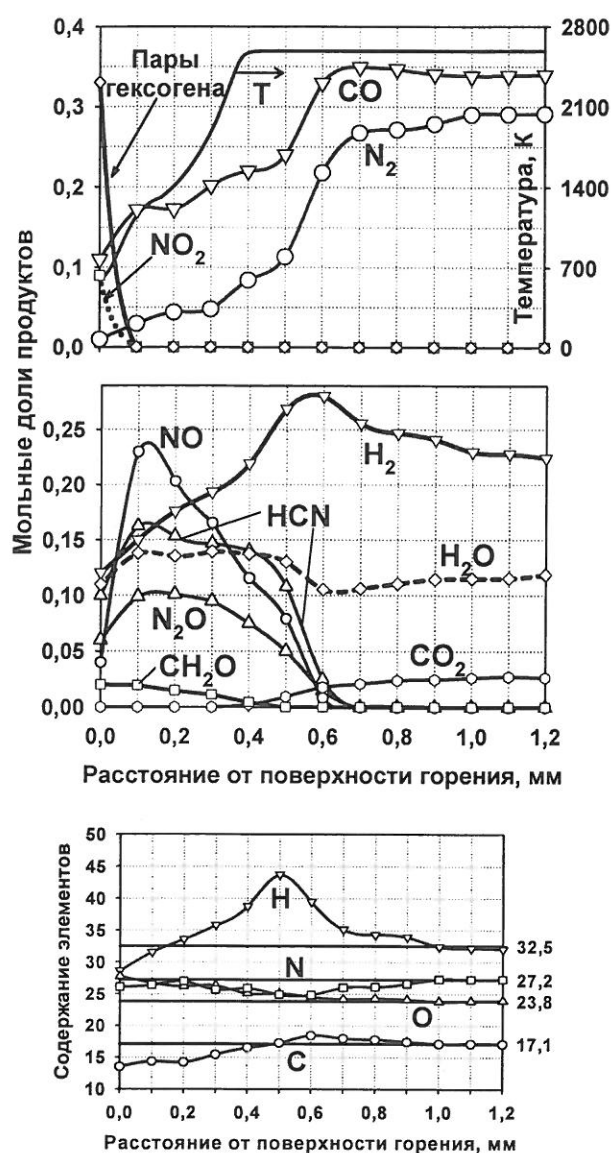


Рисунок 22. Структура пламени смеси гексоген/ГАП при давлении 10 атм и профили содержания элементов по зоне пламени

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Расширен диапазон применимости метода молекулярно-пучкового масс-спектрометрического (МПМС) зондирования пламен конденсированных систем до давления 10 атм. Повышена разрешающая способность метода для анализа состава продуктов вблизи поверхности.

2) Установлена химическая и тепловая структуры пламени бесхлорных конденсированных систем таких как: динитрамид аммония (АДНА) при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм, циклические нитрамины (гексоген, октоген) при давлении 1 атм, а также модельных смесей на их основе

(АДНА/поликапролактон - 89,08/10,92 масс.% при давлении 1 и 40 атм, октоген/глицидилазидный полимер - 80/20 масс.% при давлениях 5 и 10 атм и гексоген/глицидилазидный полимер - 80/20 масс.% при давлении 10 атм)

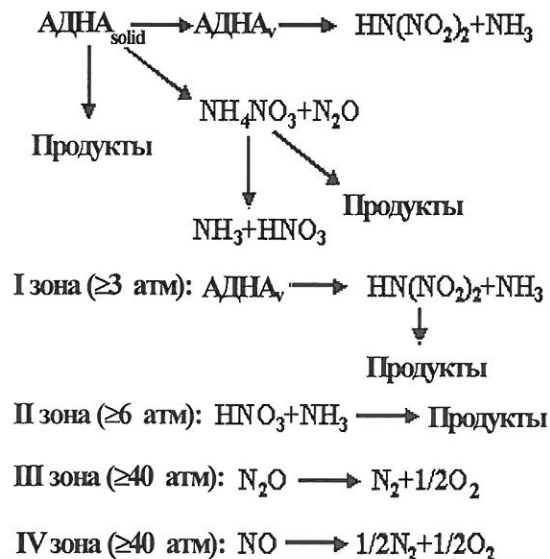
3) Идентифицировано восемь основных компонентов в пламени АДНА (HNO_3 , NO_2 , N_2O , NH_3 , NO , N_2 , H_2O и пары АДНА), одиннадцать веществ в пламени гексогена и октогена и смесей на их основе (H_2 , H_2O , HCN , CO , CO_2 , N_2 , N_2O , CH_2O , NO , NO_2 , пары гексоген/октоген). Необходимо особо выделить экспериментальное измерение в продуктах газификации концентрации паров бесхлорных конденсированных монотоплив: динитрамида аммония (~11 масс.% АДНА_v при 3 атм), гексогена (~38 масс. % RDX_v при 1 атм) и октогена (~35% масс. % НМХ_v при 1 атм). Пары этих веществ предполагаются в моделях их горения, но экспериментального подтверждения этого до сих пор не было.

4) Получены брутто уравнения реакции газификации, включая их пары, для гексогена и октогена при давлении 1 атм, для АДНА при 3 атм.

5) Величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена, рассчитанная с использованием реакции газификации, удовлетворительно согласуется с величиной, рассчитанной по уравнению теплового баланса на поверхности горения гексогена (по температурным профилям из литературных данных), что говорит об удовлетворительной согласованности экспериментальных параметров волны горения гексогена, которые необходимы для моделирования. В случае расчета для октогена аналогичных величин наблюдается существенное расхождение (превосходит).

6) Установлено, что горение октогена в воздухе при давлении 1 атм характеризуется периодическим изменением скорости, сопровождающимся периодическим изменением состава продуктов сгорания. Показано, что при горении гексогена и октогена при давлении 1 атм термодинамическое равновесие в конечной зоне пламени не достигается.

7) В пламени АДНА с ростом давления происходит последовательное формирование 4 зон химических превращений, в которых происходит изменение химического состава в соответствии с представленной схемой и увеличение температуры продуктов сгорания в каждой зоне с 670 К до 920 К, 1390 К, 1770 К, 2070 К, соответственно, вплоть до достижения термодинамически равновесного состава.



8) На базе экспериментальных данных по структуре пламени АДНА при давлении 3 атм разработан механизм химических превращений в пламени

АДНА. Результаты моделирования по предложенному механизму удовлетворительно описывают 4-х зонную химическую и тепловую структуру пламени АДНА при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм. Выделены наиболее важные стадии в каждой из зон.

9) В пламени гексогена/октогена при давлении 1 атм и их смесей с глицидилазидным полимером при давлениях 5 и 10 атм установлены две зоны химических превращений. При горении смесей при давлении 10 атм значительная часть гексогена/октогена переходит в газовую фазу в виде паров (~ 80/70 масс. % октоген/гексоген). В первой зоне происходит расхождение NO_2 , N_2O , CH_2O и паров нитрамин с образованием HCN и NO . Во второй высокотемпературной зоне пламени чистых нитрамин и смесей на их основе ведущую роль играет одна и та же реакция - окисление HCN окисью азота с образованием конечных продуктов горения.

10) Структуры пламени смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 10 атм качественно схожи, имеются некоторые количественные отличия. Экспериментальные значения конечной температуры пламени для модельных смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП (~ 2580 К) при давлении 10 атм и модельной смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм (~ 2870 К) в пределах погрешности термопарной методики совпадают с адиабатическими значениями температуры, что свидетельствует о полноте сгорания этих смесей.

11) В темной зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм протекают те же самые реакции, что и в темной зоне пламени АДНА при давлении 6 атм.

12) Показано, что барический показатель скорости горения смеси АДНА/ПКЛ в диапазоне давлений 40-80 атм можно существенно изменить путем использования полимеров с одинаковой брутто формулой, но различными молекулярными весами, а также добавлением малой концентрации CuO (2%). Анализ параметров тепловой структуры волны горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 40 атм показал, что местом действия CuO является конденсированная фаза, реакции в которой контролируют скорость горения топлив на основе АДНА.

13) Получен набор экспериментальных параметров волны горения ряда бесхлорных конденсированных систем (динитрамид аммония, гексоген, октоген) и некоторых модельных смесей на их основе в широком диапазоне давлений. В случае индивидуальных монотоплив успешно решены задачи граничных условий (температура поверхности, температурный градиент и состав продуктов разложения) при переходе продуктов реакции, протекающих в конденсированной фазе, в газовую фазу с последующим их превращением.

14) Полученные экспериментальные результаты по структуре пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм были использованы другими специалистами для разработки, создания и проверки модели горения,

включающей детальную химическую кинетику, и представлены в работах отечественных и зарубежных исследователей:

- Ермолин Н.Е. О механизме тепловыделения в пламени динитрамида аммония / Н.Е. Ермолин // Физика горения и взрыва. – 2007. - Т.43, №5. – С. 64-76.
- Ермолин, Н.Е. Численное моделирование химических процессов в пламенах газофазных и конденсированных систем: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Ермолин Николай Егорович. – Новосибирск, 2007.
- Thakre, P. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics / P. Thakre, Yi Duan, V. Yang // Combustion and Flame. – 2014. - Vol. 161. - P. 347–362.

Цитируемая литература

- 1) Thakre, P. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics / P. Thakre, Yi Duan, V. Yang // Combustion and Flame. – 2014. - Vol. 161. - P. 347–362.
- 2) Anderson, W.R. Comparison of gas-phase mechanisms applied to RDX combustion model / W.R. Anderson, C.B. Conner // Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – P. 2123–2130
- 3) Ермолин Н.Е. О механизме тепловыделения в пламени динитрамида аммония / Н.Е. Ермолин // Физика горения и взрыва. – 2007. - Т.43, №5. – С. 64-76.
- 4) Ward, M.J. Steady Deflagration of HMX With Simple Kinetics: A Gas Phase Chain Reaction Model / M. J. Ward, S. F. Son, M. Q. Brewster // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 114. – P. 556–568.
- 5) Ермолин, Н.Е. Моделирование горения циклических нитраминов / Н.Е. Ермолин, В.Е. Зарко // Физика горения и взрыва. – 1998. - Т. 34, №5. – С. 3-22.
- 6) Liao, Y.-C. Modeling of RDX/GAP Propellant Combustion with Detailed Chemical Kinetics / Y.-C. Liao, V. Yang, S.T. Thynell // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. - Vol. 185. – Eds. V. Yang, T.B. Brill, W.-Z. Ren. - Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA. – 2000. – P. 477-500.
- 7) Kim, E. S. Modeling of HMX/GAP Pseudo-Propellant Combustion / E. S. Kim, V. Yang, Y.-C. Liao // Combustion and Flame. – 2002. - Vol. 131. – P. 227–245.
- 8) Beckstead, M.W. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients / M.W. Beckstead, K. Puduppakkam, P. Thakre, V. Yang // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. - Vol. 33. – P. 497-551.
- 9) Zenin, A.A. Physics of Combustion of Energetic Binder-Nitramine Mixtures / A.A. Zenin, S.V. Finjakov // Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT. – Karlsruhe: Fraunhofer Institut Chemische Technologie, 2002. - P. 6.1-6.14.

- 10) Коробейничев, О.П. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс для исследования структуры пламен и проведения термического анализа / О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, И.Н. Сковородин, С.В. Полозов, В.И. Мальцев, А.Г. Воробьева, Л.М. Левина // Препринт №11. – Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, СКБ НП СО АН СССР, НГУ, 1981.
- 11) Зенин, А.А. Экспериментальное исследование механизма горения ТРТ и течения продуктов их сгорания: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Зенин Анатолий Афанасьевич. - Москва, 1976.
- 12) Zenin, A.A. Physics of Combustion of Energetic Binder-Nitramine Mixtures / A.A. Zenin, S.V. Finjakov // Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT. – Karlsruhe: Fraunhofer Institut Chemische Technologie, 2002. - P. 6.1-6.14.
- 13) Korobeinichev, O.P. Molecular-beam Mass-Spectrometry to Ammonium Dinitramide Combustion Chemistry Studies / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov // Journal Propulsion and Power. – 1998. - Vol. 14, No 6. - P. 991-1000.
- 14) Шмаков А. Г. Исследование кинетики и механизма термического разложения динитрамида аммония и полиглицидилазида методом динамической масс-спектрометрии: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Шмаков Андрей Геннадьевич. - Новосибирск, 2001.
- 15) Behrens Jr., R. Identification of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) Pyrolysis Products by Simultaneous Thermogravimetric Modulated Beam Mass Spectrometry and Time-of-Flight Velocity-Spectra Measurements / R. Behrens Jr. // International Journal of Chemical Kinetics. - 1990. - V. 22. - P. 135-157.
- 16) Volk, F. Mass Spectrometric Investigation of Explosives / F. Volk, H. Schubert // Explosivstoffe. - 1968. - No.1. - P. 2-10.
- 17) Терещенко, А.Г. Зондовый метод отбора продуктов сгорания твердого ракетного топлива при температурах и давлениях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя / А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, П.А. Сковородко, А.А. Палецкий, Е.Н. Волков // Физика горения и взрыва. – 2002. - Т. 38, № 1. – С. 92-104.
- 18) Fogelzang, A.E. Combustion Behavior and Flame Structure of Ammonium Dinitramide / A.E. Fogelzang, V.P. Sidnitskii, V.Y. Egorshv, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin, V.I. Kolesov // Combustion and Detonation, 28th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany. – 1997. - P. 99-1 - 99-
- 19) Zenin, A.A. Physics of ADN Combustion / A.A. Zenin, V.M. Puchkov, S.V. Finjakov // AIAA. – 1999. - Paper № 0595.
- 20) Kee, R.J. Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-dimensional Premixed Flames. / R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller // Sandia Rept. SAND85-8240, Livermore, CA, 1989.

- 21) Трусов, Б. Многоцелевой программный комплекс "АСТРА" моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах / Б. Трусов. - МГТУ им. Н.Э. Баумана, версия 2/24. - 1990.
- 22) Parr, T.P. Solid Propellant Flame Structure / T.P. Parr, D.M. Hanson-Parr // Symposium Proceedings of Materials Research Society. - V. 418. - Pittsburgh, Pennsylvania. - 1996. - P. 207-219.
- 23) Zenin, A.A. HMX and RDX: Combustion Mechanism and Influence on Modern Double-Base Propellant Combustion / A.A. Zenin // Journal of Propulsion and Power. - 1995. - Vol. 11, No. 4. - P. 752-758.
- 24) Homan, B.E. Absorption Diagnostics and Modeling Investigations of RDX Flame Structure / B.E. Homan, M.S. Miller, J.A. Vanderhoff // Combustion and Flame. - 2000. - V. 120. - P. 301-317.
- 25) Зенин, А.А. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах / А.А. Зенин, В.М. Пучков, С.В. Финяков // Физика горения и взрыва. - 1998. - Т. 34, №2. - С. 59-66.
- 26) Sinditskii, V.P. Study on Combustion of New Energetic Nitramines / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, M.V. Berezin // Proceedings of 32th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. - 2001. - P. 59.1-59.13.
- 27) Shoemaker, R.L. Thermophysical Properties of Propellants / R.L. Shoemaker, J.A. Stark, R.E. Taylor // High Temperatures - High Pressures. - 1985. - V. 17. - P. 429-435.
- 28) Lyman, J.L. Thermochemical Functions for Gas-Phase, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), Its Condensed Phases and Its Larger Reaction Products / J.L. Lyman, Y.-C. Liao, H.V. Brand // Combustion and Flame. - 2002. - V. 130. - P. 185-203.
- 29) Parr, T. Solid Propellant Flame Chemistry and Structure / T. Parr, D. Hanson-Parr // Non-Intrusive Combustion Diagnostics. - Eds. K.K. Kuo, T.P. Parr. - Begell House, Inc., New York, Wallingford (UK). - 1994. - P. 571-599.
- 30) Atwood, A.I. Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 1: Pressure and Initial Temperature Effects / A.I. Atwood, T.L. Boggs, P.O. Curran, T.P. Parr, D.M. Hanson-Parr // Journal of Propulsion and Power. - 1999. - Vol. 15, No.6. - P. 740-752.
- 31) Kubota, N. Burning Rate Catalysis of Azide/Nitramine Propellants / N. Kubota, T. Sonobe // Proceedings of Twenty-third Symposium (International) on Combustion. - Pittsburgh, PA: Combustion Inst., 1990. - P. 1331-1337.
- 32) Korobeinichev, O.P. Mass Spectrometric study of combustion and thermal decomposition of GAP / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, E.N. Volkov, A.G. Shmakov // Combustion and Flame. - 2002. - Vol. 129, N 1-2. - P. 136-150.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Korobeinichev, O.P. Combustion Chemistry of Energetic Materials Studied by Probing Mass Spectrometry / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, **A.A. Paletsky**, A.G. Shmakov // In: Material Research Society Symposium Proceedings. - Vol. 418. – Eds. T.B. Brill, T.P. Russell, W.C. Tao, R.B. Wardle. Pittsburgh, Pennsylvania: MRS, 1996. - P. 245-255.

2. Korobeinichev, O.P. Study of Solid Propellant Flame Structure By Mass-Spectrometric Sampling / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, **A.A. Paletsky**, A.A. Chernov // Combustion Science and Technology. – 1996. - Vols. 113-114. - P.557-571.

3. Korobeinichev, O.P. Study of Flame Structure, Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Solid Propellants by Probing Mass Spectrometry / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, **A.A. Paletsky**, A.G. Shmakov // In: Challenges in Propellants and Combustion. /100 years after Nobel. – Ed. Kenneth K. Kuo. - New York, Wallingford (U.K.): Begell House Inc., 1997. - P. 38-47.

4. Korobeinichev, O.P. Molecular-beam Mass-Spectrometry to Ammonium Dinitramide Combustion Chemistry Studies / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, **A.A. Paletsky**, A.G. Shmakov // Journal Propulsion and Power. – 1998. - Vol. 14, No 6. - P. 991-1000.

5. Korobeinichev, O.P. Modeling the Chemical Reactions of Ammonium Dinitramide (ADN) in a Flame / O.P. Korobeinichev, T.A. Bolshova, **A.A. Paletsky** // Combustion and Flame. – 2001. - Vol. 126. - P. 1516-1523.

6. Korobeinichev, O.P. Structure of Ammonium Dinitramide Flame at 4.0 MPa / O.P. Korobeinichev, **A.A. Paletsky**, A.G. Tereshchenko, T.A. Bolshova // In: “Combustion of Energetic Materials. - Ed. K.K. Kuo. - NY, Wallingford (U.K.): Begell House Inc., 2001. - P. 486-491.

7. Korobeinichev, O.P. Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants / O.P. Korobeinichev, **A.A. Paletsky** // Combustion and Flame. – 2001. - Vol. 127. - P. 2059-2065.

8. Kuibida, L.V. Mass Spectrometric Study of Combustion of GAP- and ADN-based Propellants / L.V. Kuibida, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, E.N. Volkov, **A.A. Paletsky** // Combustion and Flame. – 2001. - Vol. 126. - P. 1655-1661.

9. Терещенко, А.Г. Зондовый метод отбора продуктов сгорания твердого ракетного топлива при температурах и давлениях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя / А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, П.А. Сковородко, **А.А. Палецкий**, Е.Н. Волков // Физика горения и взрыва. – 2002. - Т. 38, №1. - С. 92-104.

10. Korobeinichev, O.P. Combustion of Ammonium Dinitramide/ Polycaprolactone Propellants / O.P. Korobeinichev, **A.A. Paletsky**, A.G. Tereshenko,

E.N. Volkov // Proceedings of The Combustion Institute. – 2002. - Vol. 29. - P. 2955-2962.

11. Korobeinichev, O.P. Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide/Polycaprolactone Propellants / O.P. Korobeinichev, **A.A. Paletsky**, A.G. Tereshenko, E.N. Volkov // Journal of Propulsion and Power. – 2003. - Vol. 19, No. 2. - P. 203-212.

12. Paletsky, A.A. Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure // **A.A. Paletsky**, O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko, E.N. Volkov, P.D. Polyakov // Proceedings of the Combustion Institute. - 2004. - Vol. 30, No. 2. - P. 2102-2109.

13. Волков, Е.Н. Исследование структуры пламени смесевых топлив на основе нитраминов и глицидилазидполимера методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии при давлении 1 МПа / Е.Н. Волков, **А.А. Палецкий**, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2006. - Т. 42, №6. - С.48-57.

14. Paletsky, A.A. Flame structure of composite pseudo-propellants based on nitramines and azide polymers at high pressure / **A.A. Paletsky**, E.N. Volkov, O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. - Vol. 31. - P. 2079-2087.

15. Волков, Е.Н. Структура пламени гексогена при атмосферном давлении / Е.Н. Волков, **А.А. Палецкий**, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, №1. - С.49-62.

16. Коробейничев, О.П. Структура пламени и химия горения энергетических материалов // О.П. Коробейничев, **А.А. Палецкий**, Е.Н. Волков // Химическая физика. – 2008. - Т.27, №4. - С. 34-59.

17. Палецкий, А.А. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм / **А.А. Палецкий**, Е.Н. Волков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, №6. - С. 26-43.

18. Volkov, E.N. RDX and HMX Flame Structure at a Pressure of 0.1 MPa / E.N. Volkov, **A.A. Paletsky**, O.P. Korobeinichev // In: Advancements in Energetic Materials and Chemical Propulsion. – Eds. Kenneth K. Kuo, Keiichi Hori. - New York, Connecticut, Wallingford, UK: Begell House Inc., 2008. - P. 730-746.

19. Палецкий, А.А. Исследование структуры пламени CL-20 методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии / **А.А. Палецкий**, А.Г. Терещенко, Е.Н. Волков, О.П. Коробейничев, Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, В.А. Шандаков // Физика горения и взрыва. – 2009. - Т. 45, №3. - С. 58-65.

20. Korobeinichev, O.P. Development of the ideas of Ya. Zel'dovich in studying the kinetics and chemistry of combustion // O.P. Korobeinichev, **A.A. Paletsky**, A.G. Shmakov // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade. - Vol. 1. - Eds. A.A. Borisov, S.M. Frolov. – Moscow: TORUS PRESS, 2014. - P. 3-7.

Подписано в печать 30.06.2016 Тираж 150 экз.
Кол-во стр. 20. Заказ 106. Объем п.л.1
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.
Отпечатано в типографии ООО «СПБ Графикс»
634034, г.Томск, ул. Усова 4 а, оф. 150.
Тел. 89528074686,89039547361

