

жепной волны, которая при взрыве в вакууме приводит к эффективному торможению продуктов детонации. В результате и ослабляется механическое действие последних на стенку камеры. При этом ослабление взрыва определяется отношением  $\Delta/d - S/(S-1)$  и скоростью разлета продуктов взрыва. Следовательно, диаметр и число стержней при постоянном  $S$  не влияют на коэффициент ослабления.

Таким образом, применение простейшей перфорированной преграды при взрыве в вакууме позволяет существенно уменьшить механическое действие продуктов детонации на стенку камеры. Сравнительно со взрывом в воздухе использование таких преград в вакууме при  $S < 0,75$  более эффективно. Возможно, это связано с образованием сплошного фронта сильной, отраженной от преграды УВ, эффективно тормозящей поток разлетающихся продуктов детонации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гвоздовский Г. Л. Уч. зап. ЦАГИ, 1975, 6, 2, 7.
2. Гурий А. А. Управление воздушными ударными волнами при взрывных работах. — М.: Недра, 1978.
3. Альтшулер Л. В., Кругликов Б. С. ПМТФ, 1984, 5, 24.
4. Минеев В. П., Клоповский В. Е. и др. V-th Symp. Explosive working of Metals. Gottwaldov, 1982.
5. Клоповский В. Е., Минеев В. П. и др. ФГВ, 1983, 19, 5, 115.
6. Сильвестров В. В., Минеев Г. В. и др. Отчет ИГиЛ СО АН СССР, 1986, № гос. регистрации 02870005833.
7. Гавриленко Т. П., Николаев Ю. А. ФГВ, 1982, 18, 3, 127.

Поступила в редакцию 24/XI 1986,  
после доработки — 25/V 1987

#### КИНЕТИКА ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ НИТРАТОВ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

*И. С. Заслонко, В. Н. Смирнов, А. М. Тереза,  
С. А. Цыганов  
(Москва)*

Органические нитраты (изопропилнитрат, изоамилнитрат, циклогексилнитрат и др.) находят все большее применение как химические регуляторы воспламенения моторных топлив (промоторы воспламенения). Систематизация таких сведений приведена в [1].

Основой применения нитратов для этих целей является экспериментально установленный факт существенного сокращения задержек воспламенения топливно-воздушной смеси при введении в нее небольших добавок нитратов. В последнее время развиваются методы кинетического и аналитического моделирования промотированного воспламенения горючих газов [2, 3]. Эти работы в известной степени сдерживаются отсутствием должного числа экспериментальных данных, в полной мере характеризующих особенности воспламенения топливно-воздушных смесей в присутствии промоторов. Так, нет сведений о кинетике энерговыделения при разложении нитроэфиров в области высоких температур, когда характерное время распада измеряется микросекундами, и о кинетическом поведении промежуточных частиц, сопровождающих распад нитроэфиров.

Более того, разложение нитроэфиров при высоких температурах имеет и самостоятельный интерес для исследования горения и детонации, поскольку многие нитроэфиры представляют широкий класс жидких ВВ. С нашей точки зрения, выяснение поставленных выше вопросов следует начать с исследования газфазного разложения нитроэфиров в ударных волнах (УВ), поскольку при этом есть все основания рассчи-

тивать на достаточное разделение во времени основных процессов, приводящих к энерговыделению.

Кинетическая картина газофазного разложения нитратов в УВ может послужить отправной точкой для анализа задач с энерговыделением в присутствии нитратов в процессах детонации газов и гетерогенных систем.

Необходимо отметить, что при изучении воспламенения в УВ реализуются условия, близкие к тем, которые существуют в технических устройствах. При исследованиях в проходящих волнах хорошо моделируются условия горения в камерах сгорания за присоединенными головными скачками уплотнения. В отраженных волнах хорошо воспроизводятся условия воспламенения в дизелях, в камерах сгорания ракетных двигателей, легко охватываются интересные для практики величины давления  $0,1 < p < 10$  МПа и температур  $600 < T < 2500$  К. Постановка настоящей работы обусловлена следующими обстоятельствами:

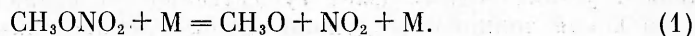
1) установлено сильное промотирующее действие добавок нитратов на самовоспламенение метановых смесей [4], механизм промотирующего действия понятен только в самых общих чертах [3—5] и нуждается в дальнейшей детализации;

2) изучение кинетики энерговыделения при распаде простейших нитроэфиров — важный шаг в направлении исследования процессов в первичной зоне горения твердых горючих на основе высших нитроэфиров.

Прогресс в решении упомянутых задач тесно связан с возможностями хотя бы полуколичественного понимания достаточно глубоких стадий разложения простейших нитроэфиров. В связи с этим существенно выявить общие особенности кинетики распада в ряду нитратов:  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  (метилнитрат (МН)), этилнитрат (ЭН) и изопропилнитрат (ИПН) и экспериментально изучить кинетику с участием активных частиц (атомов и радикалов), выделяющихся при распаде нитратов. Много возможностей основано на прямой регистрации разогрева в процессе распада. В работе излагаются результаты, относящиеся к распаду метилнитрата.

**Экспериментальная часть.** Опыты проводились в ударной трубе в падающих ударных волнах [3]. Смеси составлялись манометрически (0,5—1% нитрата в аргоне), температура за УВ  $T = 900 \div 1400$  К,  $p = 0,5 \div 1$  атм. Концентрация молекул  $\text{NO}_2$ , образующихся при распаде нитратов, измерялась с помощью абсорбционной спектроскопии [6], а температура газа — лазерным шпирен-методом [7].

**Результаты измерений.** Начальная скорость выхода  $\text{NO}_2$  оказалась равной скорости разложения МН, измеренной по спаду поглощения молекул МН. Это однозначно свидетельствует об отрыве группы  $\text{NO}_2$  в первичном акте диссоциации [3]



Для дальнейшего анализа удобно выбрать следующие временные и амплитудные характеристики измеряемых параметров: время  $\tau_{\text{max}}$  достижения  $[\text{NO}_2]_{\text{max}}$ , относительный максимальный выход  $[\text{NO}_2]_{\text{max}}/[\text{МН}]_0$  и время спада  $[\text{NO}_2]$   $\tau_c$ , полный разогрев газа за время наблюдения и характерный период разогрева  $\tau_r$ , равный  $2/3$  полного разогрева. Температурные зависимости этих параметров представлены на рис. 1—3.

Обратимся к результатам измерений по кинетике образования  $\text{NO}_2$ . Четко выраженный максимум в концентрации  $\text{NO}_2$  наблюдается при  $T > 800$  К (см. рис. 1). При меньшей температуре  $[\text{NO}_2]$  монотонно увеличивается и выходит на стационарный уровень. В исследованном интервале температур выход  $\text{NO}_2$  не достигает 100%. Экстраполируя полученные данные к более высоким температурам, можно ожидать 100% выхода  $\text{NO}_2$  при  $T > 1400$  К. Время достижения максимума почти в точности совпадает со временем диссоциации  $\tau_{\text{max}} \approx 1/k_d$ , т. е. имеет довольно крутую температурную зависимость.  $\tau_c$  примерно на порядок

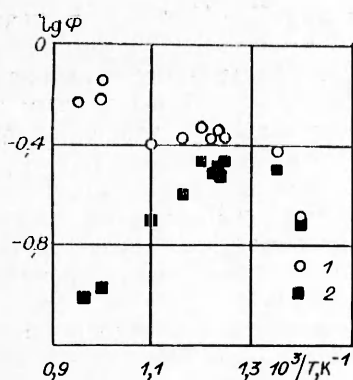


Рис. 1. Температурная зависимость относительной концентрации  $\text{NO}_2$  при разложении МН  $\Phi = [\text{NO}_2]/[\text{CH}_3\text{ONO}_2]$  в максимуме (1) и на плато (2); 0,5% МН в Ar,  $[\text{Ar}] = 5,5 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>.

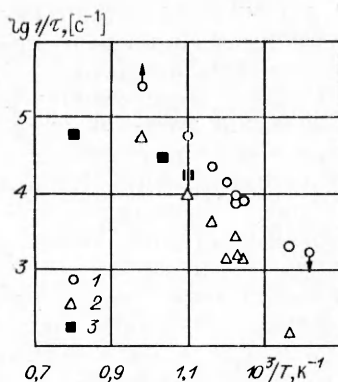


Рис. 2. Температурная зависимость времени выхода на максимум концентрации  $\text{NO}_2$   $\tau_{\text{max}}$  (1), характерное время спада после максимума  $\tau_c$  (2) ( $[\text{Ar}] = 5,5 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>) и характерное время тепловыделения  $\tau_T$  (3) ( $[\text{Ar}] = 3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>) в смеси 0,5% МН в Ar.

выше  $\tau_{\text{max}}$  и близко к характерному времени разогрева газа (см. рис. 2). Кинетические характеристики поведения  $\text{NO}_2$  показательны сопоставить с поведением другого «осколка» распада МН — радикалами  $\text{CH}_3\text{O}$  [3]. Выход  $\text{CH}_3\text{O}$  составляет 100% при  $T > 1300$  К. Величина  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{max}}$  уменьшается с понижением температуры значительно более резко, чем  $[\text{NO}_2]_{\text{max}}$ . Такое поведение связано с тем, что радикалы  $\text{CH}_3\text{O}$  значительно эффективнее уводятся в реакциях с исходной молекулой и с продуктами распада.

Рассмотрим результаты измерений по кинетике разогрева газа в процессе распада. На рис. 3 видна зона взаимодействия лазерного луча с фронтом ударной волны —  $\tau_p$ . В этой области термокинетическая информация полностью теряется. Время нарастания температуры при  $T \approx 1000$  К близко к  $\tau_c$   $[\text{NO}_2]$ , но существенно длиннее времени распада МН и связанного с ним  $\tau_{\text{max}}$ . Из такого сопоставления вытекает, что вторичные радикальные реакции с выделением тепла заметно отстают от первичной стадии распада. С повышением температуры разрыв увеличивается. Это, в частности, указывает на невыполнимость часто используемого упрощающего предположения о том, что скорость энерговыделения при разложении нитроэфиров и других эндотермических соединений «подстраивается» под первичный акт диссоциации и определяется скоростью этого акта.

Возникает вопрос о главных реакциях, определяющих скорость тепловыделения. Ответ на этот вопрос требует количественного анализа полной кинетической схемы. Выскажем в этой связи пока лишь качественные соображения, связанные с распадом радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ . По крайней мере для  $T < 1000$  К время распада  $\text{CH}_3\text{O}$  близко к  $\tau_T$ , при более высоких  $T$  наблюдается удлинение периода тепловыделения по сравнению с временем диссоциации  $\text{CH}_3\text{O}$ . Это можно объяснить тем, что экзотермические реакции, следующие за реакцией  $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$ , имеют более низкую энергию активации, чем сам распад и по этой причине при  $T < 1000$  К энерго-

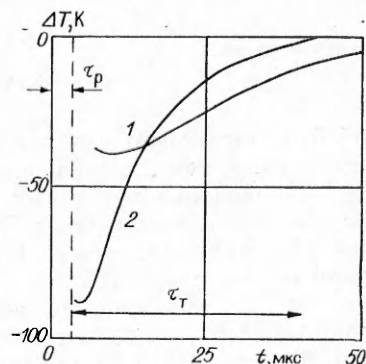
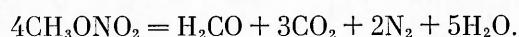


Рис. 3. Временные профили температуры в зоне кинетических измерений для смесей: 1 — 0,5% МН в Ar,  $T = 940$  К; 2 — 1% МН в Ar,  $T = 1360$  К.

выделение лимитируется распадом  $\text{CH}_3\text{O}$ , а при  $T > 1000 \text{ K}$  — последующими экзотермическими реакциями.

Описание глубоких стадий превращения нитратов представляет собой трудную в кинетическом отношении задачу. Тем более ценным становится возможность измерения кинетики выделения тепла, которая в интегральном виде содержит в себе все основные факторы, приводящие к энергосвободению. В определенном смысле обращение к такой интегральной характеристике системы в чем-то идейно близко к методу задержки воспламенения, но в то же время измерения кинетики энергосвободения богаче по своим возможностям, так как кроме временной характеристики имеют всегда и амплитудную  $\Delta T(t)$ .

Обратимся к рассмотрению регистрируемого тепловыделения за время наблюдения за УВ (см. рис. 3). Разогрев в смесях МН — аргон соответствует экзотермике химических превращений в зоне  $\tau_r \sim 40 \text{ ккал/моль}$ , что составляет  $\sim 1/3$  от максимальной теплоты при разложении метилнитрата по уравнению

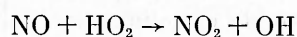
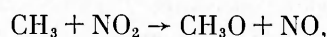


Следует подчеркнуть, что в исследованном диапазоне условий разложение нитрата в целом термонейтрально. Действительно, в первичном эндотермическом акте разрыва связи (1) расходуется  $\sim 40 \text{ ккал/моль}$ , столько же выделяется в регистрируемой экзотермической зоне. Анализ показывает, что основной эффект тепловыделения достигается при окислении формальдегида. Относительно низкое суммарное тепловыделение обусловлено, по-видимому, тем, что реагирующая система не приходит к полному равновесию и в ней присутствует много неокисленного формальдегида. Этот вывод в качественном отношении согласуется с опытными данными [2]. Можно было бы предположить, что неполное тепловыделение связано с дефицитом кислорода в молекуле  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ . Однако это предположение не согласуется с опытом — введение избыточного кислорода в количестве 25% уменьшает регистрируемое тепловыделение примерно в 2 раза.

Таким образом, наблюдаемый эффект имеет чисто кинетические причины. Другими словами, мы имеем дело с довольно явно выраженной двухстадийностью. На первой быстрой стадии происходит спад концентраций всех атомов и радикалов после максимума до низкого квазистационарного уровня и наработка относительно больших концентраций формальдегида. Здесь выделяется всего  $\sim 30\%$  теплоты реакции разложения. На второй, куда более медленной стадии, окисляется избыточный формальдегид в смеси, содержащей продукты распада. Кинетика именно этой стадии исследовалась в [2].

В свете изложенного можно высказать соображения относительно масштаба промотирующего действия добавок МН на воспламенение метана [3—5]. Роль нитратного промотора в сокращении задержек воспламенения сводится, по нашему мнению, к трем основным причинам:

- 1) окислы азота помогают через последовательность реакций



обойти медленную стадию окисления метильных радикалов молекулярным кислородом, которая является ключевой при горении углеводородов;

- 2) введение в систему альдегида способствует усилению процессов разветвления путем переработки атомов О и различных радикалов в атомы Н, например, путем  $\text{H}_2\text{CO} + \text{R} \rightarrow \text{RH} + \text{H} + \text{CO}$  с последующей стадией разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ ;

- 3) за счет выброса активных центров при распадах промоторов сокращается период экспоненциального накопления концентраций «коллектива» атомов и радикалов, ведущих цепной процесс.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лернер М. О. Химические регуляторы горения моторных топлив.— М.: Химия, 1979.
2. Fifer R. 17-th Symp. (Intern.) on Combustion. Leeds, England, 1978.
3. Заслонко И. С., Кочергина Т. И., Мукосеев Ю. К. и др. Хим. физика, 1983, 2, 8, 1060.
4. Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Драгалова Е. В. и др. Хим. физика, 1983, 2, 6, 838.
5. Слуцкий В. Г. ФГВ, 1985, 21, 2, 11.
6. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1965.
7. Kiefer J. N., Lutz R. W. J. Chem. Phys., 1963, 42, 17.

Поступила в редакцию 16/V 1986

## РЕЖИМЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕФЕНОЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОвого ПОТОКА

В. И. Зинченко, А. С. Якимов

(Томск)

Математическому моделированию термохимического разрушения полимерных материалов на основе углефенольных композитов (УФК) с учетом неравновесных термохимических процессов одновременно внутри и на поверхности конденсированной фазы посвящено ограниченное число работ. Если в [1] найдено, что механическая эрозия являлась причиной уноса большей части всего уносимого поверхностного слоя материала, то расчеты [2] показали, что определение массы теплозащитного пакета в значительной степени зависит от точного предсказания режима течения (замороженного, равновесного, неравновесного) газообразных продуктов разложения связующего в прококсированном слое. Анализ теоретических и экспериментальных работ [3—6], посвященных вопросу взаимодействия высокоэнтальпийного воздуха с графитовой поверхностью, показал, что для правильной оценки величины массового уноса тела необходимо также учитывать ряд гетерогенных химических реакций и сублимацию материала.

В данной работе для описания термохимического разрушения УФК используется модель недеформированного пористого реагирующего тела [3] с учетом многослойности покрытия, неравновесных гетерогенных химических реакций и реакции пиролиза в материале тела.

### Постановка задачи

Считается, что тело выполнено из многослойного УФК на подложке (сталь). Армирующие волокна первого, второго и третьего слоев — графиты В-1, ВП и ГМЗ, связующее — фенолформальдегидная смола — в общем случае разных типов для каждого слоя. Структура УФК такова, что каждый последующий слой от нагреваемой границы имеет меньшую плотность и теплопроводность, но большую толщину.

Физика процесса в к-фазе такова [6]. Под воздействием высокотемпературного потока температура  $T_w$  увеличивается до температуры разложения смолы, затем начинается пиролиз с образованием углеродистого остатка (кокса), который удерживается внутри матрицы армирующих волокон. При  $T_w > 1000$  К углеродистая поверхность разрушается в результате взаимодействия с компонентами диссоциированного воздуха. Газы пиролиза могут фильтроваться к границе раздела сред  $y = 0$ , вдуваться в пограничный слой и вместе с продуктами окисления и сублимации графита снижать поступающий к телу конвективный тепловой поток.

Следует отметить, что использование многокомпонентных материалов приводит в общем случае к необходимости взаимосвязанного решения сопряженных задач тепло- и массопереноса [3].