

На правах рукописи

*Пест*

Пестерев Алексей Викторович

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре прикладной газовой динамики и горения физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и в отделе газовой динамики и физики взрыва НИИ ПММ ТГУ.

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Архипов Владимир Афанасьевич

Официальные оппоненты Ципилев Владимир Папилович  
доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной и световой техники института физики высоких технологий ТПУ

Смоляков Виктор Кузьмич  
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией математического моделирования физико-химических процессов в гетерогенных системах Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

Ведущая организация Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), г. Новосибирск

Защита состоится «25» июня 2012 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.13 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, 7, корпус 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «    » июня 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат технических наук



А.С. Матвеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** К современным и перспективным композициям высокоэнергетических материалов (ВЭМ) предъявляется ряд требований, включающих высокие значения энергетических и физико-механических характеристик, технологичность при формовании зарядов, длительный срок хранения, возможность регулирования скорости горения, минимальное содержание токсичных компонентов в продуктах сгорания и т.д. Одновременное выполнение указанных требований проблематично, поэтому при разработке компонентных составов ВЭМ приходится искать компромиссные решения, выбирая «приоритетные» характеристики исходя из целей использования ВЭМ.

Современные составы ВЭМ, применяемые в качестве ракетных топлив, базируются, в основном на трех компонентах: окислитель – перхлорат аммония (ПХА), полимерное горючее-связующее (ГСВ) и порошкообразный алюминий. ПХА является достаточно дорогим веществом и в тоже время основным источником экологически неблагоприятных продуктов сгорания. При горении составов на основе ПХА образуется ряд соединений хлора ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и т.д.), которые оказывают вредное влияние на окружающую среду, вплоть до выпадения кислотных дождей и образования озоновых дыр. Снижение количества или полное устранение в продуктах сгорания ВЭМ соединений хлора позволит существенно улучшить экологическую безопасность при эксплуатации ракетной техники и газогенераторов различного назначения.

Одним из перспективных направлений в решении проблемы создания экономичных и экологически чистых (ecology friendly) ВЭМ является использование в качестве окислителя нитрата аммония (НА), частично или полностью замещающего ПХА. В настоящее время поисковые исследования ВЭМ с бесхлорным окислителем интенсивно ведутся в Голландии, Италии, США, России, Франции, Японии и ряде других стран. Ряд экспериментальных результатов по горению ВЭМ на основе НА опубликован в последние годы в работах В.А. Бабука, В.Е. Зарко, Г.Ф. Клякина, Б.Н. Кондрикова, Б.И. Ларионова, Д.Ф. Лемперта, Л. Де Лука, Г.Б. Манелиса, Ю.М. Милехина, Г.Я. Павловца, Н.И. Попок и др.

Предварительные результаты исследований выявили ряд серьезных проблем, связанных с созданием ВЭМ данного класса, – низкие энергетические характеристики, низкий уровень скорости горения, трудности с устойчивым воспламенением, повышенный уровень агломерации металлического горючего, и т.д.

Ряд этих проблем может быть решен путем модификации компонентного состава ВЭМ – использованием в качестве металлического горючего нанопорошков алюминия и смеси порошков разных металлов, введением в состав ВЭМ циклических нитраминнов и катализаторов горения, использованием активных горючих-связующих (АГСВ) и т.д. Данные композиции ранее практически не исследовались.

**Целью диссертационной работы** является исследование влияния компонентного состава на энергетические, баллистические и экологические характеристики ВЭМ при варьировании дисперсности и химического состава металлов, применения комбинированных окислителей и катализаторов горения.

**Объектом** исследования являются металлизированные композиции ВЭМ усложненного состава, содержащие смешанные окислители, порошки разных металлов и катализаторы горения.

**Предметом** исследования являются процессы стационарного горения металлизированных композиций ВЭМ усложненного состава.

**Положения, выносимые на защиту диссертационной работы:**

1. Выбор базовых составов композиций ВЭМ для проведения экспериментальных исследований.

2. Результаты исследования энергетических характеристик и скорости горения ВЭМ, отличающихся химическим составом и дисперсностью металлического горючего, а также составом смешанного окислителя.

3. Результаты исследования влияния дисперсности порошка алюминия на характеристики горения ВЭМ в широком диапазоне давлений, включая субатмосферные давления.

4. Результаты исследования влияния разных металлов и катализаторов на скорость горения, энергетические и экологические характеристики ВЭМ.

**Научная новизна работы:**

1. На основе анализа результатов термодинамических расчетов и измерений скорости горения показана возможность оптимизации энергетических и экологических характеристик ВЭМ путем варьирования их компонентного состава в следующих диапазонах:

- значения коэффициента избытка окислителя  $\alpha = (0,4 \div 0,5)$ ;
- содержание порошка алюминия в составе ВЭМ в диапазоне  $(15 \div 20)$  мас. %;
- не более 20 % ПХА в составе смешанных окислителей ПХА/НА и ПХА/НА/НМХ;
- в состав бесхлорного окислителя на основе НА рекомендуется вводить до 50 % нитрамина (НМХ).

2. Показано, что применение бидисперсного металлического горючего (АСД/Alex) позволяет обеспечить высокий уровень скорости горения ВЭМ, сравнимый с составами, содержащими ультрадисперсный алюминий. Использование бидисперсных порошков алюминия позволяет обеспечить высокую технологичность композиций по сравнению с ВЭМ, содержащими только ультрадисперсный алюминий.

3. Разработаны пастообразные композиции ВЭМ и определено влияние дисперсности металлического горючего на формирование структуры топливной массы.

4. Показано, что введение в состав ВЭМ 2 мас. %  $\text{SiO}_2$  или  $\text{SnCl}_2$  в качестве катализаторов приводит к увеличению скорости горения на (46÷70) %. Рассмотренные добавки не требуют изменения технологии изготовления ВЭМ, а также изменения основного компонентного состава ВЭМ.

5. Исследованы композиции ВЭМ, содержащие порошки разных металлов и ряд их механических смесей и сплавов. Показано, что наиболее перспективной является композиция ВЭМ, содержащая механическую смесь Al/B в соотношении 2/1.

#### **Практическая ценность работы:**

На основе анализа проведенных исследований даны рекомендации по характеристикам ВЭМ (коэффициент избытка окислителя; содержание ПХА в составе смешанного окислителя; содержание, дисперсность и химический состав металлического горючего), обеспечивающим оптимальные энергетические и экологические характеристики, а также возможность рецептурного регулирования скорости горения ВЭМ. Полученные результаты позволяют путем варьирования компонентного состава обеспечить одновременное повышение энергетических и экологических характеристик, возможность регулирования скорости горения ВЭМ без существенного изменения технологии их изготовления.

Работа проведена в рамках государственного контракта № 02.513.11.3009 «Высокоэнергетические нанокompозиты», выполняемого в соответствии с федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы». Результаты исследований использованы в отчетах по госбюджетной тематике НИИ ПММ ТГУ и по гранту РФФИ (проект № 10-03-90724-моб\_ст).

**Достоверность** научных положений и выводов, полученных в работе, следует из строгого физического обоснования проведенных экспериментов, использования классических апробированных экспериментальных методик, согласования с результатами, полученными дру-

гими авторами в смежных областях исследований, а также из проведения статистического анализа экспериментальных данных по стандартным методикам.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XLV Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2007), XI Международной научной конференции «Решетневские чтения» (Красноярск, 2007), IV Международной конференции «НЕМs-2008» (Белокураха, 2008), VII Международном семинаре по структуре пламен (Новосибирск, 2011), Международной молодежной научной школе «Энергия и человек» (Томск, 2011), Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2006, 2008, 2011), XIII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-13» (Новосибирск, 2007), Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и образование» (Томск, 2007, 2008), Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2007, 2009), Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред» (Томск, 2010), XVI Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 2010), XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011), Всероссийской конференции «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений» (Бийск, 2011), II Всероссийской научно-практической конференции «Теплофизические основы энергетических технологий» (Томск, 2011), II Всероссийской молодежной научной конференции «Современные проблемы математики и механики» (Томск, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 5 статей – в журналах, рекомендованных ВАК: «Буглеровские сообщения», «Химическая физика и мезоскопия», «Известия ВУЗов. Физика» и «Вестник ТГПУ». Список публикаций представлен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка использованной литературы.

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков, 52 таблицы, библиография включает 115 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и практическая значимость выбранного направления исследований. Сформулированы и обоснованы цели и задачи исследований, новизна полученных результатов, выносимых на защиту.

**В первой главе** на основе анализа литературных данных обоснованы пути решения поставленных задач.

**Во второй главе** приводится описание используемых методов исследования. Основные методы заключаются в следующем:

1. Расчеты компонентных составов, эквивалентных формул и коэффициента избытка окислителя композиций ВЭМ по методике Р.Е. Соркина.

2. Термодинамические расчеты удельного импульса и компонентного состава продуктов сгорания ВЭМ по программе «Астра-4» (МГТУ им. Н.Э. Баумана).

3. Методика изготовления образцов ВЭМ и подбора бронирующих покрытий.

В работе использовали окислители ПХА дисперсностью (160÷315) мкм и менее 50 мкм, НА дисперсностью (160÷315) мкм и октоген (НМХ) дисперсностью (160÷315) мкм. В качестве металлического горючего применяли микронные порошки алюминия марки АСД-1, АСД-4, АСД-6 дисперсностью от 10 до 20 мкм и ультрадисперсный алюминий марки «Alex»<sup>TM</sup> дисперсностью порядка 0,1 мкм. Дисперсность других порошков металлов и сплавов на их основе составляла (10÷15) мкм. Дисперсность используемых в работе каталитических добавок составляла (160÷315) мкм. В качестве отвердителя применяли отвердитель ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол.

4. Методики измерения скорости горения образцов ВЭМ в широком диапазоне давлений, включая субатмосферные давления.

Измерение скорости горения ВЭМ при повышенных давлениях проводили на установке (рисунок 1), включающей «бомбу постоянного давления» – стальной сосуд объемом 3,5 литра, баллон высокого давления с азотом, и баллоны-ресиверы. Эксперименты проводили при комнатной температуре в атмосфере азота в диапазоне давлений (2,0÷8,0) МПа. Исследовали образцы ВЭМ диаметром 10 мм и высотой (30÷35) мм, бронированные по боковой поверхности. На каждую экспериментальную точку проводили 3 – 5 дублирующих опытов. Методическая погрешность измерения скорости горения ВЭМ в приборе постоянного давления не превышает 2 %.

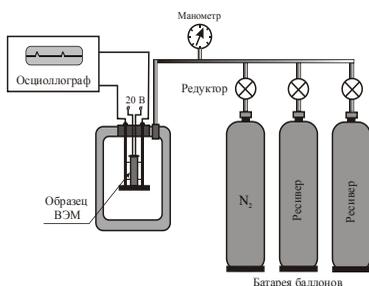


Рисунок 1 – Установка для измерения скорости горения ВЭМ при высоких давлениях

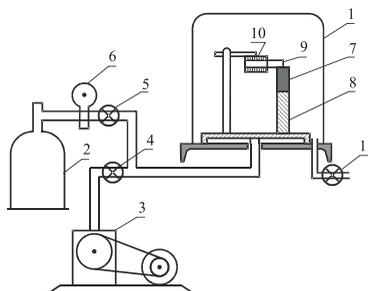


Рисунок 2 – Установка для измерения скорости горения ВЭМ при давлениях ниже атмосферного

Измерение скорости горения ВЭМ при давлениях ниже атмосферного проводили на экспериментальной установке, представляющей собой вакуумную систему (рисунок 2): 1 – вакуумный колпак; 2 – баллон-ресивер; 3 – вакуумный насос; 4, 5, 11 – кран; 6 – манометр; 7 – образец топлива; 8 – стойка для образца; 9 – запал; 10 – электромагнит. Эксперименты проводили при комнатной температуре в диапазоне давлений (0,04÷0,10) МПа. Исследовали образцы ВЭМ диаметром 10 мм и высотой (30÷35) мм, бронированные по боковой поверхности. На каждую экспериментальную точку проводили 5–7 дублирующих опытов. Методическая погрешность измерения скорости горения ВЭМ при субатмосферных давлениях не превышает 1 %.

Относительная погрешность измерений скорости горения при доверительной вероятности 0,95 определяется разбросом скорости горения и представлена в таблицах с экспериментальными данными.

**В третьей главе** представлены результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований, позволяющие определить выбор основных характеристик базовых составов.

Выбор оптимального содержания металлического горючего проводили по оценке эффективности влияния последнего на скорость горения безметаллических составов при одном и том же  $\alpha$ . Определение предельного содержания ПХА в смешанном окислителе проводили с учетом расчета термодинамических характеристик, в том числе состава продуктов сгорания.

Опыты проводили при атмосферном давлении, что позволяет наиболее полно оценить эффективность влияния указанных факторов. В модельных композициях ВЭМ в качестве металлического горючего использовали порошок алюминия микронных размеров марки АСД-4 ( $D_{43} = 7,34$  мкм,  $S_{уд} = 0,51$  м<sup>2</sup>/г). В качестве инертного ГСВ для всех

модельных композиций ВЭМ использовали бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом, марки СКДМ-80.

Для безметалльных модельных композиций ВЭМ с двойным окислителем варьировали значение коэффициента избытка окислителя в диапазоне  $\alpha = 0,3 \div 0,7$  и содержание ПХА в составе двойного окислителя (ПХА/НА) в диапазоне 0/100÷50/50.

Композиции ВЭМ с  $\alpha = 0,3$  не поддерживают самостоятельного горения при атмосферном давлении независимо от количества вводимого ПХА (до 50 %) в состав смешанного окислителя. Скорость горения рассмотренных модельных композиций ВЭМ с ростом  $\alpha$  от 0,5 до 0,7 увеличивается на (16÷33) %, причем с увеличением содержания ПХА в составе смешанного окислителя влияние  $\alpha$  на скорость горения снижается (рисунок 3).

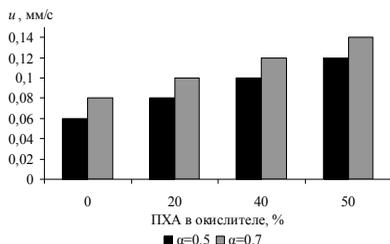


Рисунок 3 – Скорость горения при атмосферном давлении модельных композиций безметалльных ВЭМ на двойном окислителе

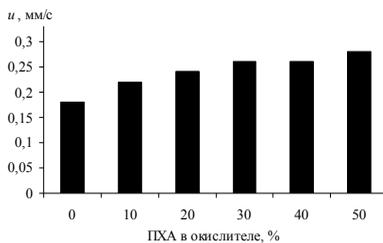


Рисунок 4 – Скорость горения при атмосферном давлении модельных композиций безметалльных ВЭМ на тройном окислителе

Далее рассмотрены безметалльные композиции, содержащие тройной окислитель ( $\alpha = 0,5$ ). С увеличением содержания ПХА в составе тройного окислителя величина удельного импульса практически не изменяется. Введение в состав окислителя НМХ позволяет обеспечить высокие энергетические характеристики ВЭМ (удельный импульс) при одновременном существенном снижении содержания токсичных хлорсодержащих компонентов продуктов сгорания.

Для композиций ВЭМ с тройным окислителем снижение скорости горения при замене ПХА на бесхлорный окислитель менее существенно, чем для композиций с двойным окислителем (рисунок 4).

Для алюминизированных композиций ВЭМ на ПХА в диапазоне  $\alpha = 0,5 \div 0,7$  рассмотрено влияние содержания алюминия на термодинамические характеристики и скорость горения.

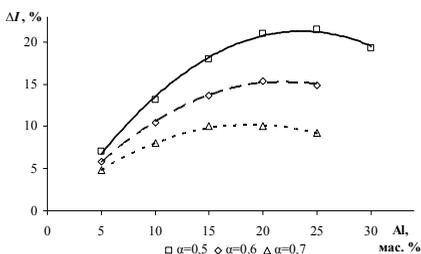


Рисунок 5 – Зависимость прироста удельного импульса от содержания алюминия в составе ВЭМ

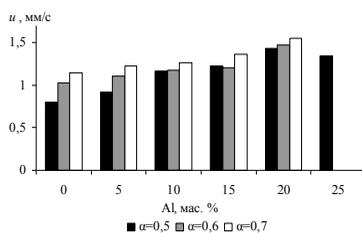


Рисунок 6 – Скорость горения при атмосферном давлении алюминизированных композиций ВЭМ на ПХА

Повышение содержания алюминия в композиции до 20 мас. % включительно приводит к росту удельного импульса композиций ВЭМ, при дальнейшем повышении содержания металлического горючего до (25÷30) мас. % наблюдается незначительное снижение удельного импульса (Рисунок 5). При содержании алюминия в составе ВЭМ (20÷30) мас. % величина  $\alpha$  практически не влияет на величину удельного импульса. Содержание конденсированной фазы ( $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в продуктах сгорания монотонно возрастает с увеличением количества, вводимого в состав ВЭМ алюминия, до 4,6 моль/кг. Повышение содержания алюминия в композициях ВЭМ приводит к снижению содержания HCl в продуктах сгорания на (3÷6) % и практически не зависит от величины  $\alpha$ .

Для всех рассмотренных композиций ВЭМ введение порошка алюминия приводит к увеличению скорости горения на (7÷79) %, причем, чем больше содержание алюминия, тем выше скорость горения (при одинаковом значении  $\alpha$ ) (рисунок 6). С увеличением  $\alpha$  эффективность введения алюминия в состав ВЭМ снижается. Наиболее чувствительны к влиянию содержания алюминия композиции ВЭМ с  $\alpha = 0,5$ . Повышение содержания алюминия в составе ВЭМ более 20 мас. % приводит наряду с уменьшением удельного импульса к ухудшению механических свойств образцов ВЭМ.

В работе рассмотрены композиции ВЭМ ( $\alpha = 0,5$ ), содержащие порошок алюминия в диапазоне (0÷20) мас. %. Содержание ПХА в составе двойного окислителя варьировалось в диапазоне (5÷20) %.

С увеличением содержания алюминия в составе ВЭМ от 5 мас. % до 20 мас. % скорость горения при атмосферном давлении монотонно увеличивается в (1,5÷2,5) раза, при одновременном росте удельного

импульса на (6÷25) % по сравнению с соответствующими безметалльными составами.

Увеличение содержания ПХА в составе двойного окислителя от 5 % до 20 % также приводит к приросту скорости горения, но в меньшей степени – на (15÷25) % (рисунок 8, где  $K = u/u_0$ ,  $u$  – скорость горения алюминизированной композиций ВЭМ;  $u_0$  – скорость горения безметалльной композиции ВЭМ для соответствующих значений  $\alpha$ ).

Содержание НС1 в продуктах сгорания снижается на 8 % при введении алюминия более 15 мас. % и только для составов с высоким содержанием ПХА (более 15 %).

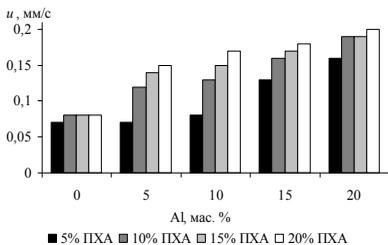


Рисунок 7 – Скорость горения при атмосферном давлении алюминизированных ВЭМ на двойном окислителе

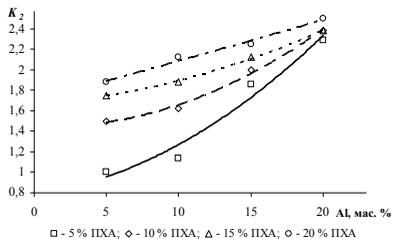


Рисунок 8 – Зависимость  $K_2$  от содержания алюминия в составе ВЭМ

В качестве базовых композиций выбраны составы ВЭМ ( $\alpha = 0,4 \div 0,5$ ), содержащие (15÷20) мас. % Al и смешанный окислитель (ПХА/НА) с содержанием ПХА не более 20 % или бесхлорный окислитель на основе НА, содержащий до 50 % нитрамина (НМХ).

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования влияния дисперсности порошка алюминия в составе ВЭМ и структуры образцов на скорость горения при субатмосферных давлениях в диапазоне (0,04÷0,1) МПа и повышенных давлениях в диапазоне (2÷6) МПа.

Компонентные составы исследуемых модельных композиций ВЭМ приведены в таблице 1, где АГСВ – метилполивинилтетразол, пластифицированный ДНДЭГ/ДНТЭГ = 70/30, МПВТ ЛД-70; ГСВ – полибутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом в соотношении 20/80, СКДМ-80.

Горение композиций ВЭМ при субатмосферных давлениях

В данной серии экспериментов образцы бронировали по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне. Результаты измерения скорости горения композиций Е1 с АГСВ приведены на рисунке 9, пара-

метры степенного закона скорости горения приведены в таблице 2, для композиций E2, содержащих тройной окислитель (ПХА/НА/НМХ) и инертное ГСВ – на рисунке 10 и в таблице 2.

Таблица 1 – Компонентные составы исследуемых композиций ВЭМ

ВЭМ	$\alpha$	Содержание, мас. %						
		ПХА	НА	НМХ	ГСВ	АГСВ	АСД-6	Alex
E1(0)	0,5	–	30	26	–	24	20	–
E1(10)							10	10
E1(20)							–	20
E2(0)	0,4	15	29	29	12	–	15	–
E2(10)							10	5
E2(15)							–	15

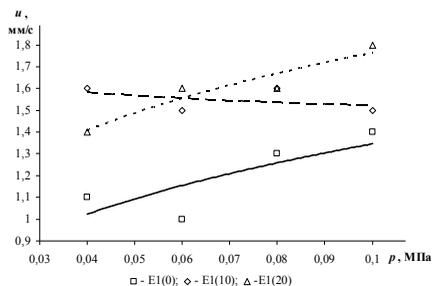


Рисунок 9 – Зависимость скорости горения от давления композиций ВЭМ с АГСВ

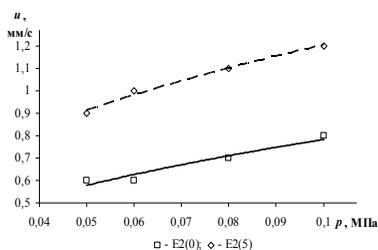


Рисунок 10 – Зависимость скорости горения от давления для ВЭМ на тройном окислителе

Таблица 2 – Параметры закона скорости горения композиций ВЭМ при субатмосферных давлениях

$p = (0,04 \div 0,1)$ МПа					
E1(0)		E1(10)		E1(20)	
$b$ , мм/с	$\nu$	$b$ , мм/с	$\nu$	$b$ , мм/с	$\nu$
1,35	0,30	1,52	-0,04	1,76	0,25
$p = (0,05 \div 0,1)$ МПа					
E2(0)		E2(5)		E2(15)	
$b$ , мм/с	$\nu$	$b$ , мм/с	$\nu$	$b$ , мм/с	$\nu$
0,78	0,44	1,20	0,40	–	–

Определен нижний предел по давлению устойчивого зажигания и горения рассматриваемых ВЭМ (композиции E1 и E2).

Композиция ВЭМ E2(15), содержащая 15 мас. % Alex, самостоятельное устойчивое горение не поддерживает.

Горение композиций ВЭМ при повышенных давлениях

Результаты измерения скорости горения композиций E1 с АГСВ приведены на рисунке 12, параметры степенного закона скорости горения приведены в таблице 3, для композиций E2 – на рисунке 13 и в таблице 3. Образцы ВЭМ, содержащие АСД-6, бронировали раствором линолеума в ацетоне. Образцы ВЭМ, содержащие Alex, бронировали электроизоляционной лентой ПВХ.

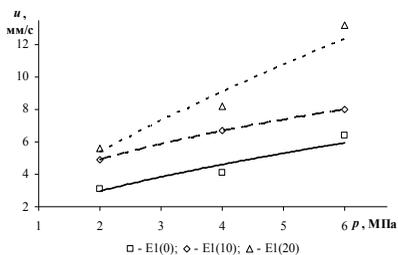


Рисунок 12 – Зависимость скорости горения композиций ВЭМ с АГСВ от давления

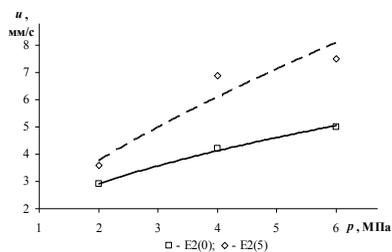


Рисунок 13 – Зависимость скорости горения композиций ВЭМ с тройным окислителем от давления

Показано, что применение бидисперсного металлического горючего (АСД/Alex) позволяет обеспечить высокие энергетические и экологические характеристики и уровень скорости горения ВЭМ, сравнимые с характеристиками составов, содержащими Alex. При этом установлены следующие соотношения: АСД/Alex = 1/1 – в композициях ВЭМ со смешанными окислителями и АГСВ; АСД/Alex = 2/1 – в композициях ВЭМ со смешанными окислителями и инертным ГСВ. Использование бидисперсных порошков алюминия позволяет обеспечить высокую технологичность композиций по сравнению с ВЭМ, содержащими только ультрадисперсный алюминий.

При горении композиции ВЭМ E2(15), содержащих 15 мас. % Alex, скорость горения резко возрастает (> 20мм/с) и используемая методика измерения скорости горения не применима. Нарушение послойно-устойчивого режима горения происходит, по-видимому, вследствие большой удельной поверхности порошка металла, где начинает играть роль проникновение газообразных продуктов сгорания вглубь образца ВЭМ.

Таблица 3 – Параметры закона скорости горения композиций ВЭМ при повышенных давлениях

$p = (2,0 \div 6,0)$ МПа					
E1(0)		E1(10)		E1(20)	
$b$ , мм/с	$v$	$b$ , мм/с	$v$	$b$ , мм/с	$v$
0,45	0,63	1,29	0,45	0,56	0,76
$p = (2,0 \div 6,0)$ МПа					
E2(0)		E2(5)		E2(15)	
$b$ , мм/с	$v$	$b$ , мм/с	$v$	$b$ , мм/с	$v$
0,65	0,50	0,47	0,70	–	–

### Роль структурирования ВЭМ в формировании баллистических характеристик

В данном разделе проведены независимые опыты с пастообразными композициями ВЭМ серии E2, того же состава, за исключением отверждающего агента. Таким образом, остается только зависимость от природы исходных компонентов, в том числе структурирование за счет дисперсности алюминия. Результаты измерения скорости горения композиций E2 приведены на рисунке 14, параметры степенного закона скорости горения приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры закона скорости горения пастообразных композиций ВЭМ в диапазоне давлений (2÷6) МПа

E2(0)		E2(5)		E2(15)	
$b$ , мм/с	$v$	$b$ , мм/с	$v$	$b$ , мм/с	$v$
0,38	0,52	0,33	0,60	0,09	1,19

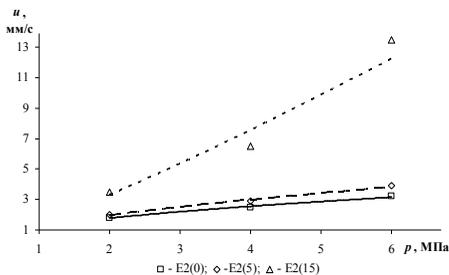


Рисунок 14 – Зависимость скорости горения пастообразных композиций ВЭМ с тройным окислителем от давления

Определено влияние дисперсности металлического горючего на формирование структуры топливной массы, что позволяет выбирать

эффективное содержание ультрадисперсного алюминия в композиции. Для пастообразных композиций ВЭМ, содержащих 15 мас. % Al, ведущей процесс горения является газовая фаза, о чем свидетельствует высокое значение барического показателя  $v > 1$ .

**В пятой главе** представлены результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований композиций ВЭМ в широком диапазоне давлений при варьировании как типа металлического горючего (порошки разных металлов и их смеси) так и его агрегатного состояния (механическая смесь или сплав). Проведен подбор катализаторов горения через металлическое горючее. Исследовали композиции ( $\alpha = 0,5$ ), содержащие инертное ГСВ СКДМ-80 и окислитель – ПХА.

В качестве индивидуальных металлов в работе использовали Al, B, Si, Ti, Co, Cu, Ni, W. Металлы вводили в количестве 15 мас. %. Дисперсность порошков металлов ~ 10 мкм. Опыты проводили на воздухе при атмосферном давлении, образцы бронировали по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне.

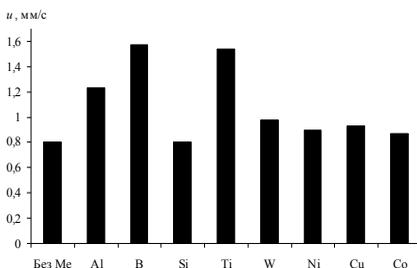


Рисунок 15 – Скорость горения при атмосферном давлении модельных композиций ВЭМ, содержащих различные металлы

По эффективности влияния на скорость горения ВЭМ (рисунок 15), по отношению к безметалльной композиции, металлы располагаются в ряд  $B, Ti > Al > W > Cu, Ni > Co > Si$ . Таким образом, замена алюминия целесообразна только в случае бора и титана.

В работе наиболее подробно изучено влияние бора, титана на процессы горения ВЭМ. С увеличением содержания Ti от 5 до 25 мас. % в составе ВЭМ величина удельного импульса нарастает от 3 до 10 % по сравнению с безметалльной композицией (рисунок 16). Зависимость удельного импульса от содержания бора достигает максимального значения при 10 мас. % последнего. Повышение содержания металлического горючего в составе ВЭМ приводит к снижению количества HCl в продуктах сгорания, что способствует повышению экологической чистоты последних (рисунок 17). Минимальное содержание

к-фазы в продуктах сгорания для композиций достигается при введении металлического горючего (Ti, B) (15÷20) мас. % (рисунок 18). Следует отметить, что с повышением металлического горючего в композиции изменяется состав к-фазы, так для титана происходит смена оксида с  $TiO_2$  на  $Ti_4O_7$ , а для бора образуется не только оксид бора ( $B_2O_3$ ), но и нитрид (BN).

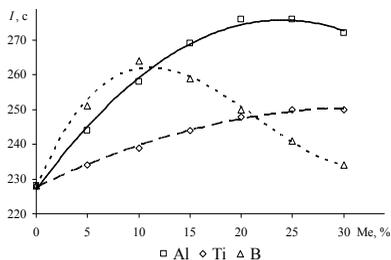


Рисунок 16 – Влияние металла на удельный импульс ВЭМ

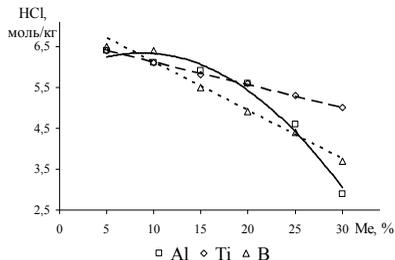


Рисунок 17 – Влияния металла на содержание HCl в продуктах сгорания ВЭМ

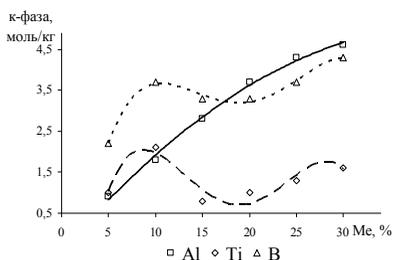


Рисунок 18 – Содержание к-фазы в продуктах сгорания металлизированных ВЭМ

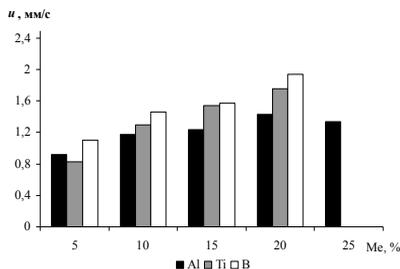


Рисунок 19 – Скорость горения при атмосферном давлении модельных композиций ВЭМ

Независимо от количества металлического горючего, введенного в состав ВЭМ, влияние последнего на скорость горения уменьшается по ряду  $B > Ti > Al$  (рисунок 19).

Далее рассмотрены композиции ВЭМ, содержащие механические смеси Al/B (15 мас. %) при переменном соотношении составляющих.

С увеличением содержания бора от 2 до 10 % в составе ВЭМ величина удельного импульса практически не изменяется. При соотношении Al/B = 2/1 содержание хлороводорода в продуктах сгорания снижается на 8,5 % по сравнению с алюминизированной системой. Суммарное содержание к-фазы в продуктах сгорания растет с увеличением

содержания бора в смешанном металлическом горючем.

Тип металлического горючего влияет не только на энергетические и баллистические характеристики ВЭМ, но и на экологическую чистоту продуктов сгорания, поэтому целесообразно использовать механические смеси различных металлов. В качестве металлического горючего целесообразно использовать механическую смесь Al/B = 2/1, которая приводит к повышению скорости горения ВЭМ по сравнению с композициями, содержащими алюминий на ~ 20 % (Рисунок 20).

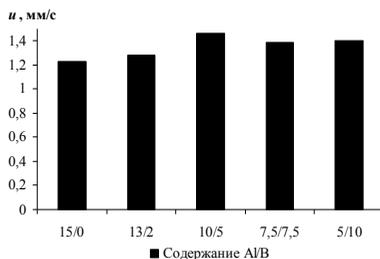


Рисунок 20 – Скорость горения при атмосферном давлении модельных композиций ВЭМ, содержащих механические смеси Al/B

Таблица 5 – Параметры закона скорости горения металлизированных композиций ВЭМ в диапазоне давлений (2,0÷8,0) МПа

Me	Тип металлического горючего	Параметры закона скорости горения	
		<i>b</i> , мм/с	<i>v</i>
Al 100 %	–	1,26	0,45
Al+Ni (31 + 69) %	механическая смесь	1,86	0,48
	сплав	1,79	0,50
Al+Co (35 + 65) %	механическая смесь	1,88	0,50
	сплав	1,84	0,52
Al+Cu (35 + 65) %	механическая смесь	1,72	0,50
	сплав	1,66	0,52

Смешанное металлическое горючее (Al/Ni, Al/Co и Al/Cu) вводилось в состав композиции ВЭМ в количестве 15 мас. %. Применение смешанного металлического горючего приводит к существенному снижению удельного импульса по сравнению с композицией, содержащей только алюминий. Содержание хлороводорода в продуктах

сгорания находится на уровне алюминизированной композиции.

Влияние механических смесей металлов на скорость горения ВЭМ, практически совпадает с влиянием сплавов такого же состава, различие результатов не превышает 4–5 % (таблица 5). По эффективности влияния на скорость горения ВЭМ смешанные металлические горючие располагаются в ряд  $Al/Co > Al/Ni$ ,  $Al/Cu > Al$ .

В ходе опытов варьировали дисперсность алюминия (АСД-4 или Alex), при фиксированном содержании 15 мас. %. Каталитическую добавку вводили в количестве 2 мас. % сверх 100 %.

Эффективность влияния вводимых добавок на скорость горения композиций ВЭМ находится в прямой зависимости от дисперсности алюминия и повышается с ростом последней (Рисунок 21 а) и б)).

Эффективность действия добавок располагается по ряду  $K_2Cr_2O_7 > SnCl_2 > SiO_2 > CuO$  независимо от дисперсности порошка алюминия, однако эффективность действия добавки повышается с ростом дисперсности алюминия.

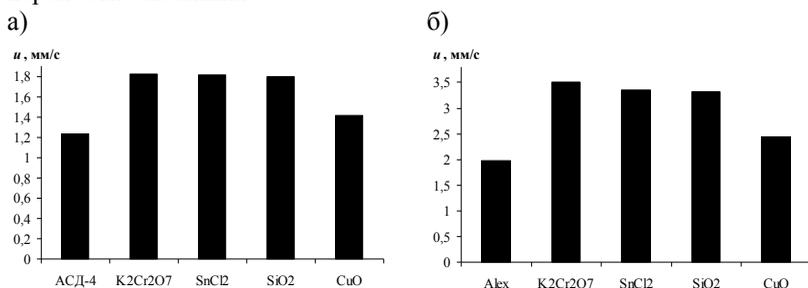


Рисунок 21 – Скорость горения при атмосферном давлении модельных композиций ВЭМ, содержащих микронный алюминий а) и ультрадисперсный алюминий б)

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Выбор основных базовых композиций, проведенный с учетом анализа комплекса энергетических, экологических и технологических характеристик ВЭМ, позволил рекомендовать следующие диапазоны изменения компонентного состава:

- значения коэффициента избытка окислителя выбраны в диапазоне  $\alpha = 0,4 \div 0,5$ ;
- содержание порошка алюминия в составе ВЭМ в диапазоне (15÷20) мас. %;
- в состав смешанных окислителей ПХА/НА и ПХА/НА/НМХ необходимо вводить не более 20 % перхлората аммония;
- в состав бесхлорного окислителя на основе нитрата аммония ре-

комендуется вводить до 50 % нитрамина (НМХ) для компенсации снижения энергетических характеристик ВЭМ.

2. Показано, что применение бидисперсного металлического горючего (АСД/Alex) позволяет обеспечить высокие энергетические и экологические характеристики и уровень скорости горения ВЭМ, сравнимые с характеристиками составов, содержащими ультрадисперсный алюминий. При этом установлены следующие соотношения: АСД/Alex = 1/1 – в композициях ВЭМ со смешанными окислителями и АГСВ; АСД/Alex = 2/1 – в композициях ВЭМ со смешанными окислителями и инертным ГСВ. Использование бидисперсных порошков алюминия позволяет обеспечить высокую технологичность композиций по сравнению с ВЭМ, содержащими только Alex.

3. Разработаны пастообразные композиции ВЭМ, содержащие ультрадисперсный алюминий, с высоким барическим показателем в законе горения ( $v = 1,19$ ,  $p = 2 \div 6$  МПа). Определено влияние дисперсности металла на формирование структуры топливной массы, что позволяет выбирать эффективное содержание Alex в композиции.

4. На основе анализа результатов термодинамических расчетов, а также результатов экспериментальных исследований скорости горения содержание металлического горючего, не зависимо от типа металла (В или Ti) не должно превышать 15–20 мас. %.

5. Тип металлического горючего влияет не только на энергетические и баллистические характеристики ВЭМ, но и на экологическую чистоту продуктов сгорания, поэтому целесообразно использовать механические смеси различных металлов. В качестве металлического горючего целесообразно использовать механическую смесь Al/B = 2/1.

6. Экспериментально показано, что введение веществ, способствующих взаимодействию алюминия с продуктами распада исходных компонентов ВЭМ, позволяет подобрать эффективные катализаторы для оптимизации характеристик горения ВЭМ. Таковыми являются добавки диоксида кремния и хлорида олова, не требующие изменения технологического режима изготовления ВЭМ, а также изменения основного компонентного состава ВЭМ.

## **СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**1. Архипов В.А. Влияние катализаторов на горение гетерогенных конденсированных систем / В.А. Архипов, Т.И. Горбенко, А.С. Жуков, А.В. Пестерев // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 17. – С. 34–41.**

**2. Архипов В.А. Влияние хлорида олова на скорость горения**

гетерогенных конденсированных систем / В.А. Архипов, Т.И. Горбенко, А.С. Жуков, А.В. Пестерев // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 463–469.

3. Медведев В.В. Влияние концентрации кислорода в окружающей атмосфере на пороги зажигания пористого двухосновного топлива при воздействии миллисекундного лазерного импульса / В.В. Медведев, И.А. Евсеенко, А.В. Пестерев // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 172–174.

4. Архипов В.А. Влияние каталитических добавок порошков металлов на зажигание высокоэнергетических материалов / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, А.А. Громов, В.Т. Кузнецов, А.В. Пестерев, И.А. Евсеенко // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 299–306.

5. Bondarchuk S.S. About one approach to condensed systems non-steady burning rate estimation / S.S. Bondarchuk, A.S. Zhukov, A.V. Pesterev // TSPU Bulletin. – 2011. – 8 (110). – P. 64–66.

6. Любинский Р.Б. Исследование характеристик горения высокоэнергетических материалов при давлениях ниже атмосферного / Р.Б. Любинский, Т.И. Горбенко, А.В. Пестерев [и др.] // XIII Всерос. науч. конф. студентов физиков и молодых ученых. – Екатеринбург – Ростов н/Д – Таганрог: изд-во АСФ России, 2007. – С. 506–507.

7. Пестерев А.В. Энергетические возможности металлизированных топлив, с пониженным содержанием хлора в продуктах сгорания / А.В. Пестерев [и др.] // Физика и химия высокоэнергетических систем: III Всерос. конф. молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2007. – С. 354–357.

8. Пестерев А.В. Горение топлив на смешанном окислителе с ультрадисперсным порошком алюминия / Р.Б. Любинский, А.В. Пестерев // Решетневские чтения: XI Междунар. науч. конф. – Красноярск, 2007. – С. 187–188.

9. Пестерев А.В. Оптимизация составов высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония по содержанию металлов и неметаллов / А.В. Пестерев, В.Н. Попок // Науч. сессия МИФИ – 2008. Сб. науч. тр. Т. 4. – М.: МИФИ, 2008. – С. 49–50.

10. Архипов В.А. Влияние дисперсности алюминия и коэффициента избытка окислителя на показатель степени в законе скорости горения / В.А. Архипов, Т.И. Горбенко, А.В. Пестерев [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики. – Томск: Том. гос. ун-т, 2008. – С. 39–40.

11. Архипов В.А. Горение и термическое разложение высокоэнергетических материалов на основе смешанного окислителя /

В.А. Архипов, В.Н. Попок, **А.В. Пестерев** [и др.] // *Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики.* – Томск: Том. гос. ун-т, 2008. – С. 47–48.

12. **Пестерев А.В.** Влияние дисперсности окислителя на характеристики горения металлизированного твердого топлива // *Физика и химия наноматериалов: II Междунар. школа-конф. молодых ученых.* – Томск: изд-во «ТМЛ-Пресс», 2009. – С. 408–410.

13. Архипов В.А. Горение высокоэнергетических материалов на основе смешанных окислителей НА/ПХА и НА/НМХ / В.А. Архипов, **А.В. Пестерев**, Л.А. Савельева // *Тр. Том. гос. ун-та.* – Т. 276. – Сер. Физ.-мат.: Молодежная науч. конф. Том. гос. ун-та 2010 г. – Томск: изд-во Том. ун-та, 2010. – С. 26–30.

14. Горбенко Т.И. Рецептурное регулирование скорости горения гетерогенных конденсированных систем / Т.И. Горбенко, В.А. Архипов, **А.В. Пестерев** [и др.] // *Энергетика: экология, надежность, безопасность: XVI Всерос. научно-техническая конф.* – Томск: изд-во ТПУ, 2010. – С. 75–77.

15. **Пестерев А.В.** Изучение влияния каталитических добавок на скорость горения высокоэнергетических материалов // XII Всерос. научно-практическая конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». Т. 1. – Томск: изд-во ТПУ, 2011. – С. 306–307.

16. **Pesterev A.V.** Effect of the metal fuel nature on power and ecological performances of compositions based on ammonium perchlorate / **A.V. Pesterev** [et. al] // 7<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure. – Novosibirsk, 2011. – P. 59.

17. **Пестерев А.В.** Влияние смешанного металлического горючего на скорость горения высокоэнергетических материалов / **А.В. Пестерев**, Т.И. Горбенко, Л.А. Савельева // *Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений: Всерос. конф.* – Бийск: изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – С. 82–83.

18. **Пестерев А.В.** Влияние диоксида кремния на скорость горения высокоэнергетических материалов, содержащих алюминий / **А.В. Пестерев** [и др.] // *Теплофизические основы энергетических технологий: II Всерос. научно-практическая конф.* – Томск: изд-во ТПУ, 2011. – С. 136–139.

19. **Пестерев А.В.** Роль структурообразования в формировании скорости горения высокоэнергетических материалов // *Энергия и человек: Междунар молодежная науч. школа.* – Томск: изд-во ТПУ, 2011. – С. 14–15.