

На правах рукописи



Коротких Александр Геннадьевич

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕССЫ  
ЗАЖИГАНИЯ И НЕСТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
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 – 2012

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте прикладной математики и механики Томского государственного университета и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант:

Архипов Владимир  
Афанасьевич

доктор физико-математических наук,  
профессор

Официальные оппоненты:

Липанов Алексей Матвеевич

доктор технических наук, академик РАН,  
директор Института механики УрО РАН

Смоляков Виктор Кузьмич

доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией отдела  
структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

Ципилев Владимир  
Папилович

доктор физико-математических наук,  
профессор Национального  
исследовательского Томского  
политехнического университета

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт химической кинетики и  
горения СО РАН» (г. Новосибирск)

Защита состоится 27 декабря 2012 г. в 10.00 ч. 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, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научно-технической библиотеки ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «26» октября 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.269.13  
кандидат технических наук, доцент



А.С. Матвеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние 15 лет в ряде развитых стран (США, Германия, Италия, Франция и др.) проводятся широкомасштабные исследования по созданию нового поколения твердотопливных и гелеобразных высокоэнергетических систем, содержащих порошки алюминия высокой дисперсности. Проводимые работы представляют скоординированную совокупность фундаментальных и прикладных исследований в области создания перспективных гетерогенных конденсированных систем (ГКС) на основе ультрадисперсного порошка (УДП) алюминия, что может обеспечить в ближайшем будущем появление и реальное внедрение ГКС с принципиально новым уровнем энергетических характеристик. В России исследования проблем создания ГКС с УДП алюминия в настоящее время ведутся в ИХКГ СО РАН (г. Новосибирск), ИПХЭТ СО РАН, ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск), ФЦДТ «Союз» (г. Дзержинский), НИИ ПММ ТГУ (г. Томск), ВАРВСН МО РФ (г. Москва), БГТУ «ВОЕНМЕХ» (г. Санкт-Петербург), ИХФ РАН (г. Москва), ИПХФ (г. Черноголовка) и других организациях.

В области технологии получения УДП металлов Россия занимает передовые позиции. Наиболее отработанной является технология получения УДП металлов методом электрического взрыва проводников (ЭВП), созданная в Институте высоких напряжений при Томском политехническом университете в 70 годах XX века. Установки для получения УДП металлов этим методом действуют в ИФПМ СО РАН, ИСЭ ТФ СО РАН и ИФВТ ТПУ (г. Томск). УДП алюминия марки Alex со средним диаметром частиц  $\sim 0.15$  мкм, полученный методом ЭВП в г. Томске, используется в США, Италии, Франции, Японии, Китае, Германии, Южной Кореи и т. д.

В настоящее время в открытой печати опубликован ряд работ по характеристикам зажигания и горения ГКС, содержащих УДП алюминия. Анализ этих работ показывает, что наибольший объем информации получен применительно к характеристикам стационарного горения ГКС в различном диапазоне давлений газовой среды. Вопросы, связанные с нестационарными процессами горения, в том числе и зажигания ГКС, изучены в литературе в гораздо меньшей степени. В частности, вопросам зажигания посвящены единичные публикации, относящиеся к гелеобразным системам, содержащим УДП алюминия (Л.А. Каледин, К.К. Куо, Б. Палашевски, США). Для твердотопливных гетерогенных систем получены экспериментальные данные по характеристикам зажигания монохроматическим потоком излучения и стационарного горения (Л.Т. Де Люка, Италия, А.И. Этвуд, С. Прайс, М.М. Менч, США, К. Перю, Франция, П. Лессард, Канада). В то же время процессы зажигания и нестационарного горения ГКС представляют научный интерес с точки зрения развития теории горения конденсированных систем, так и практическую значимость при иницировании ГКС и их компонентов, оценке пожаро- и взрывобезопасности технологии их производства.

В связи с этим проведение комплексных экспериментальных исследований нестационарных процессов зажигания и горения на модельных

составах ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности, создание физико-математической модели горения, учитывающей влияние размера частиц и содержания металлического горючего в составе ГКС, является актуальной проблемой, которая позволит разработать технологические принципы использования УДП алюминия в составе нового поколения ГКС.

Работа выполнялась в рамках трех федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» при поддержке государственного контракта № 02.513.11.3009, «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы при поддержке государственных контрактов № П474, № 11.519.11.3004, в рамках восьми грантов РФФИ (проекты № 05-03-32729-а, 05-08-18237-а, 08-03-07011-д, 08-03-90701-моб\_ст, 08-08-12013-офи, 09-03-90730-моб\_ст, 10-03-90703-моб\_ст, 11-03-90706-моб\_ст).

**Цель работы** состоит в комплексном экспериментальном исследовании нестационарных процессов зажигания и горения модельных смесевых твердотопливных и гелеобразных композиций, содержащих порошки металлов разной дисперсности (алюминия, железа, никеля, меди) и в построении физико-математической модели горения гетерогенных конденсированных систем, учитывающей влияние размера частиц и содержания порошка алюминия.

В соответствии с этой целью были поставлены следующие **задачи**.

1. Исследование физико-химических свойств, определение дисперсных характеристик, закономерностей процесса зажигания и горения в воздухе при нормальных условиях ультрадисперсного и микроразмерного порошков алюминия.

2. Исследование процессов зажигания модельных составов ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности, при лучистом и кондуктивном нагревах. Определение температур поверхности горения в момент воспламенения исследуемых составов ГКС, зависимостей времени задержки зажигания ГКС от плотности потока излучения (лучистый нагрев) и от температуры поверхности пластины нагретого блока (кондуктивный нагрев). Исследование влияния спектра потока излучения на характеристики зажигания модельного состава ГКС. Расчет кинетических констант процесса зажигания исследуемых составов ГКС.

3. Исследование стационарного процесса горения модельных составов ГКС при атмосферном и повышенных давлениях в бомбе постоянного давления. Определение зависимостей скорости горения модельных составов ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности, от давления окружающей среды. Исследование влияния добавок порошка металлов на скорость горения исследуемых ГКС.

4. Построение физико-математической модели для оценки влияния дисперсности и содержания порошка алюминия на стационарную скорость

горения ГКС. Сравнение результатов численного расчета с полученными экспериментальными данными скорости горения ГКС.

5. Исследование нестационарного процесса горения модельного состава ГКС при резком сбросе давления в камере сгорания методом, основанном на постановке и решении обратной задачи внутренней баллистики. Определение зависимостей нестационарной скорости горения (НСГ) от времени сброса давления и значений параметра гашения исследуемых составов ГКС. Исследование влияния дисперсности порошка алюминия на устойчивость горения модельного состава ГКС.

6. Исследование процесса воспламенения гелеобразного углеводородного топлива. Определение зависимостей времени задержки воспламенения от температуры окружающего воздуха для исследуемых составов гелеобразных топлив, содержащих УДП алюминия. Исследование влияния химической активности УДП алюминия на характеристики воспламенения гелеобразных топлив.

**Научная новизна работы.** На основе проведенных комплексных экспериментальных исследований процессов зажигания и горения модельных составов ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности, были получены зависимости времени задержки зажигания от температуры поверхности пластины  $t_{ign}(T)$  (кондуктивный нагрев), времени задержки зажигания от интенсивности излучения  $t_{ign}(q)$  (лучистый нагрев), стационарной скорости горения от давления окружающей среды  $u(p)$ , нестационарной скорости горения от времени сброса давления  $u(t)$  и времени задержки воспламенения гелеобразных алюминизированных топлив от температуры окружающей среды  $t_{ign}(T)$ , определяющие закономерности протекания процессов.

1. С использованием численного метода идентификации параметров распределений частиц и экспериментальных гистограмм, представленных производителями порошков алюминия, определены функции распределения для используемых УДП алюминия Alex, полученного методом электрического взрыва проводников, и микроразмерных промышленных порошков алюминия марок АСД-4, АСД-6, АСД-8. Рассчитаны наиболее распространенные среднестатистические диаметры частиц алюминия.

2. Установлено, что время задержки зажигания и температура поверхности реакционного слоя в момент появления пламени для модельных составов ГКС на основе нитрата аммония (НА), перхлората аммония (ПХА), октогена (НМХ) и энергетического связующего МПВТ-ЛД, нитрата аммония и инертного каучука СКДМ-80 при лучистом и кондуктивном подводе тепла уменьшается при увеличении дисперсности порошка алюминия в составе ГКС за счет уменьшения толщины оксидного слоя частиц, увеличения химической активности наноразмерных частиц алюминия и тепловыделения в конденсированной фазе.

3. Экспериментально показано, что время задержки зажигания алюминизированных ГКС, зависит от спектрального состава излучения при одинаковых условиях зажигания. Время задержки зажигания модельного

состава ГКС на основе ПХА и бутилкаучука марки БКЛ, содержащего 10 масс. % порошок алюминия и 1 масс. % сажи, при воздействии монохроматическим потоком излучения с длиной волны 10.6 мкм в 1.3–4.0 раза меньше, чем интегральным потоком излучения ( $\lambda = 0.25\text{--}1.85$  мкм) в диапазоне плотности потока излучения 30–240 Вт/см<sup>2</sup>.

4. Для модельного состава ГКС на основе ПХА и бутилкаучука показано, что стационарная скорость горения увеличивается в 2.6 раза, при этом показатель в степенном законе горения изменяется от 0.37 до 0.52 при замещении микроразмерного порошка алюминия АСД-1 на УДП Alex в диапазоне давлений окружающей среды 1–8 МПа, что возможно связано с диффузионным механизмом горения и полным сгоранием наноразмерных частиц алюминия в газофазной зоне химических реакций. Добавка УДП железа, меди, никеля и бора в состав модельной ГКС в количестве 1 масс. % может быть использована в качестве катализатора процесса горения ГКС, за счет увеличения скорости протекания химических реакций в конденсированной и газофазной зонах.

5. На основе теории горения Беляева–Зельдовича разработана физико-математическая модель для оценки влияния размера частиц и содержания порошка алюминия на стационарную скорость горения ГКС. В рамках предлагаемой модели рассматривается горение ГКС с ведущей стадией в газовой фазе и диффузионным механизмом горения частиц алюминия в газофазной зоне реакций.

6. Проведено измерение нестационарной скорости горения (НСГ) для модельного состава ГКС, содержащего порошок алюминия, методом обратной задачи внутренней баллистики при резком сбросе давления в камере сгорания. Установлено, что для модельного состава ГКС на основе ПХА, СКДМ-80, содержащего порошок алюминия, характерны два режима НСГ – квазистационарное изменение скорости горения во время снижения давления в камере сгорания при значениях скорости сброса давления 30–40 МПа/с и полное гашение – при более высоких значениях скорости сброса давления. Показано, что амплитуда колебаний НСГ относительно квазистационарной зависимости скорости горения от времени сброса давления для модельного состава ГКС, содержащего Alex, меньше, чем для состава с АСД-4, что свидетельствует о возможном снижении чувствительности модельной ГКС к быстрым изменениям давления в камере сгорания и увеличению устойчивости процесса горения.

7. Установлено, что добавка УДП алюминия Alex в состав гелеобразных углеводородных систем приводит к снижению времени задержки воспламенения в 1.05–2.0 раза в диапазоне температур воздуха 300–700 °С. Установлено, что на значение времени задержки воспламенения гелеобразных систем существенное влияние оказывает химическая активность УДП алюминия Alex, т. е. газовая среда в которой электровзрывным методом получали Alex.

Научная новизна полученных результатов подтверждена двумя патентами Российской Федерации на изобретения (№ 2429282, 2423338).

**Практическая значимость работы.** Полученные новые экспериментальные результаты и закономерности зажигания и горения ГКС, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, могут быть использованы в развитии теоретических основ применения нового класса конденсированных систем в энергоустановках разного назначения (ракетно-космической техники, средств вооружения, пиротехники, газогенераторах, различных регулируемых ракетных двигателях на твердом и гелеобразном топливах), а также при анализе пожаро- и взрывоопасности технологии производства, авариях техногенного характера. Кроме того, результаты комплексного исследования нестационарных процессов зажигания и горения ГКС могут быть использованы в научно-исследовательских, проектных, научно-производственных организациях открытого профиля, занимающихся исследованием и производством изделий из высокоэнергетических материалов (ИХФ РАН, ИПХФ РАН, ИХКГ СО РАН, ИСМАН РАН, ОСМ ТНЦ СО РАН) и на предприятиях оборонного комплекса, занимающихся проектированием, производством, хранением ГКС и двигателей (ФНПЦ «Алтай», ГРЦ им. акад. В.П. Макеева, ФЦДТ «Союз»).

Разработанные способы получения и регулирования скорости горения ГКС (патенты РФ № 2429282, 2423338), включающие последовательное механическое перемешивание окислителей – ПХА, НА, НМХ, горючего-связующего – инертного каучука марки СКДМ-80, отвердителя и УДП алюминия Alex с порошком хлорида олова, позволяют осуществить изменение скорости горения модельного состава ГКС от 1.1 до 1.8 раза за счет варьирования содержания порошка хлорида олова в количестве от 0.1 до 2.0 масс. %.

**Достоверность** результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведенных экспериментов, использовании классических экспериментальных методов измерения времени задержки зажигания, стационарной и нестационарной скорости горения, воспроизводимости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в пересекающихся областях исследований и использованием классических методов статистического анализа экспериментальных данных.

**Личный вклад автора** состоит в разработке методов экспериментального исследования нестационарных процессов зажигания и горения ГКС; в постановке задач и проведении экспериментов по зажиганию, стационарному и нестационарному горению ГКС; обработке экспериментальных данных и определении зависимостей; проведении численных расчетов характеристик зажигания и горения ГКС; в анализе и обобщении полученных в работе результатов; в разработке физико-математической модели горения ГКС. Представление изложенных в диссертации и выносимых на защиту экспериментальных и расчетных

результатов, полученных в совместных исследованиях, согласовано с соавторами.

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

1. Результаты экспериментального исследования физико-химических свойств, процесса зажигания используемых порошков алюминия, функции распределения частиц, полученные с помощью метода идентификации параметров, по экспериментальным данным производителей порошков.

2. Результаты экспериментального исследования процесса зажигания модельных составов ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности, при лучистом и кондуктивном подводе тепла. Закономерности влияния размера частиц порошка алюминия и добавок металлов на время задержки зажигания модельных ГКС.

3. Результаты экспериментального исследования стационарного процесса горения модельных составов ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности. Закономерности влияния размера частиц порошка алюминия и добавок металлов на скорость горения ГКС.

4. Физико-математическая модель для оценки влияния размера частиц и содержания порошка алюминия на стационарную скорость горения ГКС.

5. Результаты численного анализа влияния диаметра частиц и содержания порошка алюминия на скорость горения ГКС.

6. Метод для определения нестационарной скорости горения ГКС, основанный на решении обратной задачи внутренней баллистики по измеренной зависимости давления в камере сгорания.

7. Результаты экспериментального исследования нестационарного процесса горения ГКС. Закономерности влияния размера частиц порошка алюминия на режимы и устойчивость горения модельного состава ГКС, содержащего порошок алюминия.

8. Результаты экспериментального исследования процесса воспламенения гелеобразных систем, содержащих УДП алюминия. Закономерности влияния УДП алюминия Alex на время задержки воспламенения гелеобразных систем.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских научных конференциях «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 1999, 2000, 2001, 2002, 2004, 2006, 2008, 2011), Всероссийских научно-технических конференциях «Аэрокосмическая техника и высокие технологии» (Пермь, 2000, 2001, 2002), III–V Международных школа-семинарах «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2000, 2004, 2006), Всероссийских научно-технических конференциях «Фундаментальные основы баллистического проектирования» (Санкт-Петербург, 2008, 2010), Международных конференциях «Сопряженные задачи механики, информатики и экологии» (Томск, 2000, 2002, Горно-Алтайск, 2004), 8<sup>th</sup> International Workshop on Combustion and Propulsion «Rocket Propulsion:

Present and Future» (Pozzuoli, Naples, Italy, 2002), III, V International Colloquiums on Pulsed and Continuous Detonations (ICPCD) (Moscow, Russia, 2002, 2006), VI Всероссийской (международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Томск, 2002), I–VI Всероссийских научных конференциях «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2003, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010), I–IV International Symposiums on Non-Equilibrium Processes, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP) (Saint Petersburg, Russia, 2003, Sochi, Russia, 2005, 2007, 2009), Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы механики» (Хабаровск, 2003), International Workshops «High Energy Materials: Demilitarization and Civil Applications (HEMs)» (Biysk, Russia, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, Arcachon, France, 2007, Biarritz, France, 2009, La Rochelle, France, 2011), XIII Симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2005), 38<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT (Karlsruhe, Germany, 2007), II–III Russian-French Seminars «Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL)» (Tomsk, Russia, 2008, Toulouse, France, 2009), 7 Международном симпозиуме по предотвращению промышленных взрывов (Санкт-Петербург, 2008), V–VII Всероссийских конференциях «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах (ICOC)» (Москва, 2005, Санкт-Петербург, 2008, Ижевск, 2011), II–III International Seminars «Applied Particle Technology» (Tomsk, Russia, 2008, 2009), 1<sup>st</sup> Korean International Symposium on High Energy Materials (KISHEM) (Incheon, Korea, 2009), 8<sup>th</sup> International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion (ISICP) (Cape Town, South Africa, 2009), XVI Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 2010), I–II Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий» (Томск, 2010, 2011), Всероссийской конференции «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений» (Бийск, 2011), 7<sup>th</sup> International Seminar of Flame Structure (Novosibirsk, Russia, 2011), International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (IASPEP) (Nanjing, China, 2011), III–IV European Conferences for Aerospace Sciences (EUCASS) (Paris, France, 2009, Saint-Petersburg, Russia, 2011).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 112 печатных работах, включающих 2 монографии, 22 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук, 2 патента РФ на изобретение. Список основных публикаций приведен в автореферате диссертации.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка используемой литературы.

Диссертационная работа изложена на 302 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков, 57 таблиц, библиография включает 271 наименование.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, указываются научная новизна, аспекты данных экспериментальных исследований и их практического применения, сформулированы цели и задачи исследования.

**Первая глава** носит обзорный характер. Рассмотрены способы получения и основные характеристики УДП металлов, требования к металлическим горючим как компонентам ГКС. Первые экспериментальные исследования по использованию УДП алюминия в составе ГКС проводились в СССР (ИХФ АН СССР) в 60–70 годах под руководством О.И. Лейпунского и М.Я. Гена. Анализ литературы и материалов последних международных симпозиумов и конференций показал, что активизация исследований по методам получения и использования УДП металлов в составе ГКС наблюдается с конца 90 годов и по настоящее время учеными из разных стран – В.А. Бабук, Г.Я. Павловец, В.Ф. Комаров, В.Н. Симоненко, Ю.В. Фролов, Н.И. Попок, А.Е. Салько, В.Е. Зарко, Д.Ф. Лемперт (Россия), К.К. Куо, М.М. Менч, А.И. Этвуд, С. Прайс (США), Л. Де Лука (Италия) К. Перю (Франция) и др. Исследования ведутся по двум направлениям – зажигание, горение ГКС и гелеобразных топлив, содержащих УДП алюминия. В настоящее время нет ясного понимания влияния УДП металлов, в частности алюминия, на процессы зажигания и горения ГКС, поэтому все еще существует потребность получения дополнительной экспериментальной информации, особенно по нестационарным процессам зажигания и горения современных ГКС, основанных на двойном или тройном окислителях, энергетическом горючем-связующем.

**Вторая глава** посвящена исследованию физико-химических свойств, процессов зажигания и горения, определяющих химическую активность используемых порошков алюминия и определению функций распределения частиц с использованием экспериментальных гистограмм, представленных производителями порошков. Определены среднестатистические диаметры частиц исследуемых порошков алюминия. Получены значения параметров удельной и насыпной плотности, гигроскопичности, адсорбции влаги, содержания активного металла, температуры начала окисления, зажигания и поверхности горения порошков алюминия разной дисперсности.

Результаты исследования физико-химических свойств используемых порошков алюминия показали, что насыпная плотность УДП алюминия, полученного пневматическим способом (механический метод) дисперсностью 0.30–0.50 мкм составляет  $0.54 \text{ г/см}^3$ , что в 3.6 раза выше по сравнению с УДП алюминия Alex, полученного методом ЭВП, и в 2 раза меньше по сравнению с микроразмерным порошком АСД-4. Различие насыпной плотности порошков алюминия возможно связано со структурой и толщиной оксидного слоя частиц. По данным электронного просвечивающего микроскопа и рентгенофазового анализа частица УДП алюминия Alex диаметром 0.1 мкм имеет рыхлую структуру оксидной

оболочки, в составе которой находятся газы в количестве до 3 масс. %.

УДП алюминия Alex имеет более высокое значение гигроскопичности  $A_{\text{гиг}}$  и адсорбции влаги  $B_{\text{ад}}$  ( $A_{\text{гиг}} = 17.4\%$ ,  $B_{\text{ад}} = 42.1\%$ ) по сравнению с микроразмерным порошком АСД-4 ( $A_{\text{гиг}} = 3.2\%$ ,  $B_{\text{ад}} = 4.2\%$ ), что подтверждает предположение о поверхностном характере взаимодействия частиц алюминия с водяным паром.

Содержание активного алюминия  $C_{\text{Al}}$  в УДП Alex составляет 86 масс. %, что на 12.6 и 8.7 масс. % меньше по сравнению с микроразмерным АСД-4 и УДП алюминия, полученным пневматическим методом.

Толщину оксидного слоя частицы алюминия диаметром равным среднемассовому размеру порошка рассчитывали по формуле:

$$\delta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{d_{43}}{2} \left[ 1 - \left( 1 + \left( \frac{100}{C_{\text{Al}}} - 1 \right) \frac{\rho_p}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right)^{-1/3} \right],$$

где  $\rho_p$ ,  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  – плотность алюминия, оксида алюминия, г/см<sup>3</sup>,  $d_{43}$  – среднемассовый диаметр порошка алюминия, мкм.

Результаты расчета показали, что толщина оксидного слоя среднеразмерной частицы УДП алюминия Alex составляет 3.1 нм, АСД-4 – 10.8 нм.

Температуру начала интенсивного окисления алюминия определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). Степень окисленности порошка алюминия рассчитывали по изменению массы навески образца по формуле:

$$\alpha_{\text{ок}} = \frac{\Delta m}{m_{\text{O}_2}} \cdot 100\%,$$

где  $\Delta m$  – прирост массы навески в ходе опыта, мг;  $m_{\text{O}_2}$  – масса кислорода, необходимая для полного окисления навески, мг.

Термический анализ порошков алюминия проводили на дериватографе Q-1500 в интервале температур 30–1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Анализ дериватограмм показал, что крупноразмерные партии порошка алюминия, такие как «999» и АСД-4 имеют одну стадию интенсивного окисления, а ультрадисперсные порошки – две. Первая стадия определяется температурой начала интенсивного окисления равной 500 °С, вторая стадия – 710 °С. Для микроразмерного порошка алюминия АСД-4 температура начала интенсивного окисления равна 790 °С. С уменьшением размера частиц алюминия степень окисленности порошка возрастает от 26.4 % (АСД-4) до 69.2 % (Alex) во всем исследуемом интервале температур. Исключением является высокая степень окисленности УДП алюминия, полученного пневматическим методом  $\alpha_{\text{ок}} = 90.6\%$ .

Температуру зажигания и поверхности горения порошков алюминия измеряли с помощью видеосъемки тепловизором марки Jade J 530 SB в инфракрасной области спектра 2.5–2.7 мкм в воздухе при нормальных условиях. Принцип действия тепловизора основан на преобразовании

инфракрасного излучения в электрический сигнал, который воспроизводится на экране в виде цветового поля, где определенному цвету соответствует определенная температура. Погрешность измерения температуры тела тепловизором не превышает 2 %. Использовались образцы непрессованного УДП Alex, микроразмерного порошка алюминия АСД-4, ПАП-2 массой 3 г. Коэффициент излучения  $\epsilon$  исследуемых образцов принимался равным 0.9. Зажигание порошков алюминия осуществлялось вольфрамовой проволокой с вершины конуса образцов. Типичные термограммы процесса зажигания и горения исследуемых порошков алюминия, полученные с помощью обработки программным комплексом Altair, представлены на рис. 1.

Горение образцов УДП алюминия Alex и микроразмерного порошка алюминия ПАП-2 протекало в две стадии. Первая стадия горения, согласно результатам тепловизионных измерений, представляла собой процесс распространения фронта горения от вершины конуса к основанию с низкой интенсивностью свечения (поверхностное горение). После прохождения первой стадии горения и достижения температуры плавления алюминия ( $660\text{ }^\circ\text{C}$ ) наблюдалось резкое увеличение температуры до  $\sim 1690\text{ }^\circ\text{C}$ , сопровождающееся ярким свечением, которое охватывало весь конический образец. На второй стадии достигалась максимальная температура, после чего начиналось медленное охлаждение образцов.

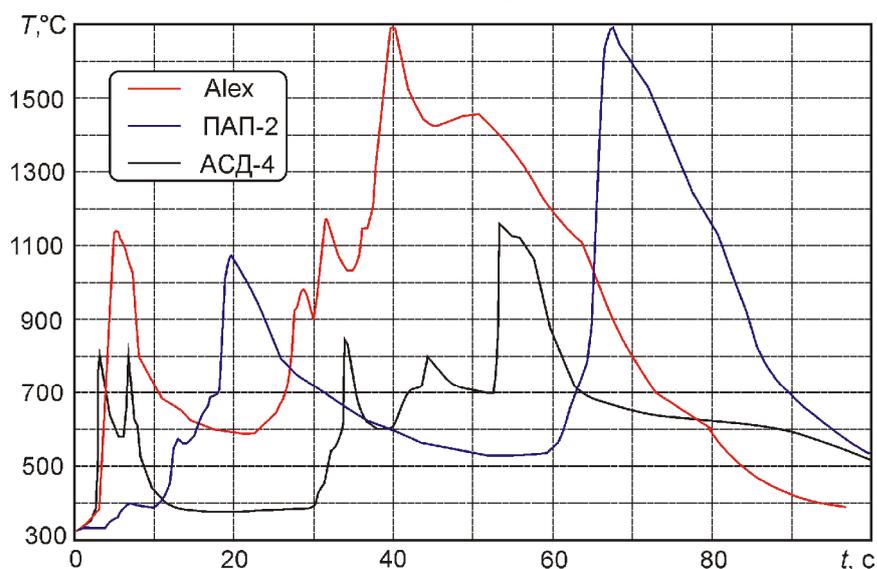


Рис. 1. Термограмма процессов зажигания и горения порошков алюминия в воздухе ( $\epsilon = 0.9$ )

Температура зажигания УДП алюминия Alex в воздухе при нормальных условиях составила  $\sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ , микроразмерного порошка ПАП-2 –  $790\text{ }^\circ\text{C}$ . Микроразмерный порошок алюминия АСД-4 не загорался и не поддерживал самораспространяющегося механизма горения. На первой стадии горения максимальная температура на поверхности образца УДП алюминия достигала  $1160\text{ }^\circ\text{C}$ , ПАП-2 –  $1070\text{ }^\circ\text{C}$ . На второй стадии горения максимальная температура порошков алюминия Alex и ПАП-2 была примерно одинаковой и составляла  $\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ . Порошок алюминия марки АСД-4 прогрелся до температуры  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , но не загорался.

Для получения функций распределения частиц порошков алюминия использовали метод идентификации параметров распределений частиц с использованием технологии прямого поиска по экспериментальным гистограммам, представленных производителями исследуемых порошков. С помощью данного подхода получены функции распределения частиц для микроразмерных порошков алюминия марок АСД-4 (рис. 2а), АСД-6 и УДП алюминия Alex (рис. 2б).

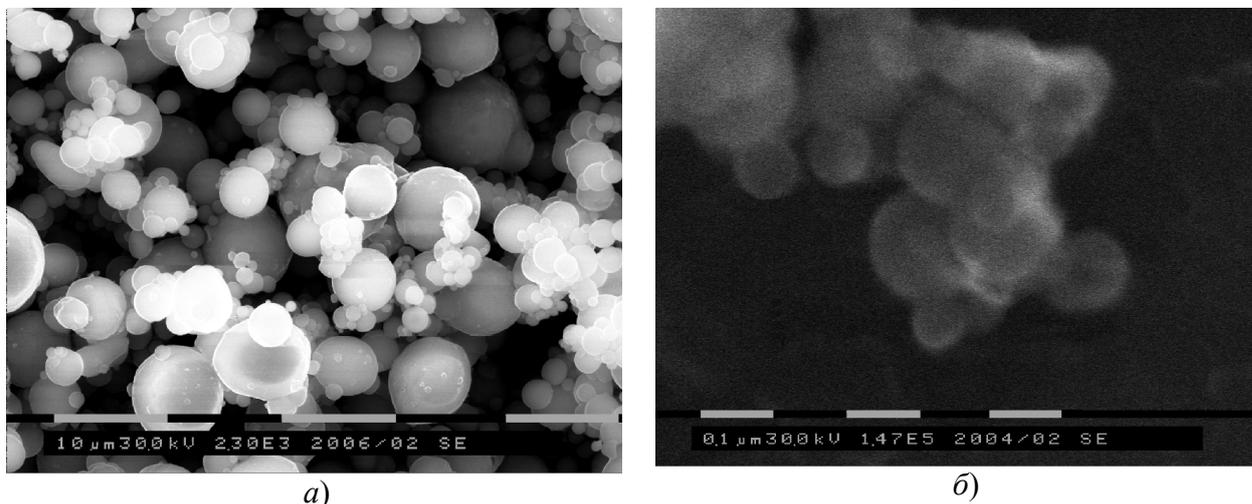


Рис. 2. Фотографии микроразмерного порошка марки АСД-4 (а) и УДП алюминия Alex (б)

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных для дифференциальной функции массового распределения  $g(d)$  микроразмерных порошков алюминия марок АСД-4, АСД-6 представлены на рис. 3. Наиболее точной функцией распределения частиц, описывающей экспериментальные данные, является обобщенного гамма-распределения (ОГР).

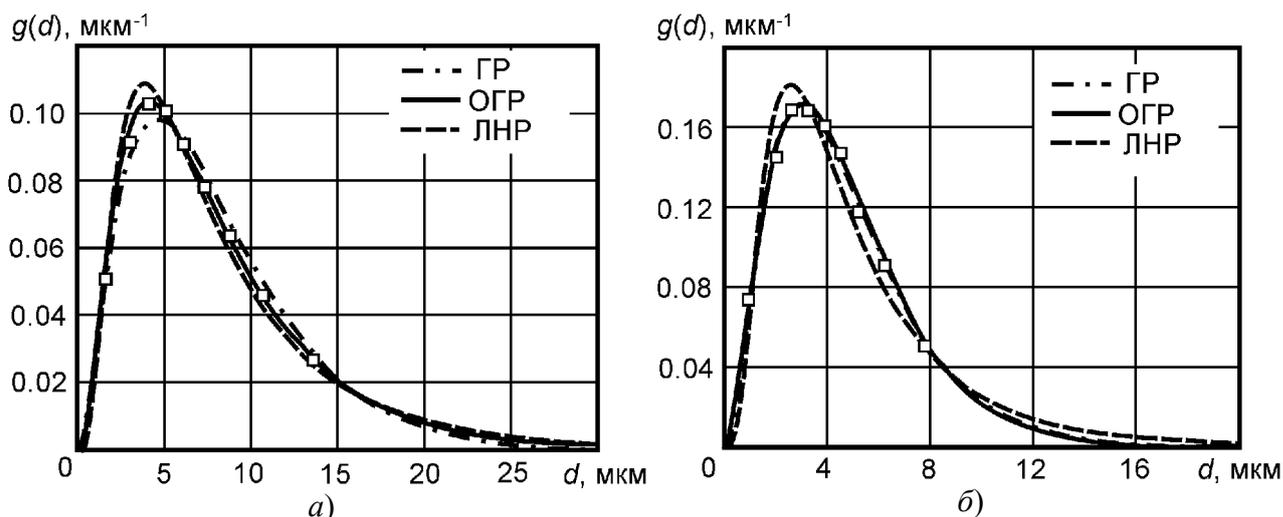


Рис. 3. Функция массового распределения частиц по размерам для порошков алюминия АСД-4 (а) и АСД-6 (б) (точки на графике соответствуют экспериментальным данным):

$$g(d) = 0.64 \cdot d^{3.14} \exp(-3.09d^{0.50}) - \text{АСД-4 (ОГР)},$$

$$g(d) = 0.11 \cdot d^{1.52} \exp(-0.34d^{1.18}) - \text{АСД-6 (ОГР)}$$

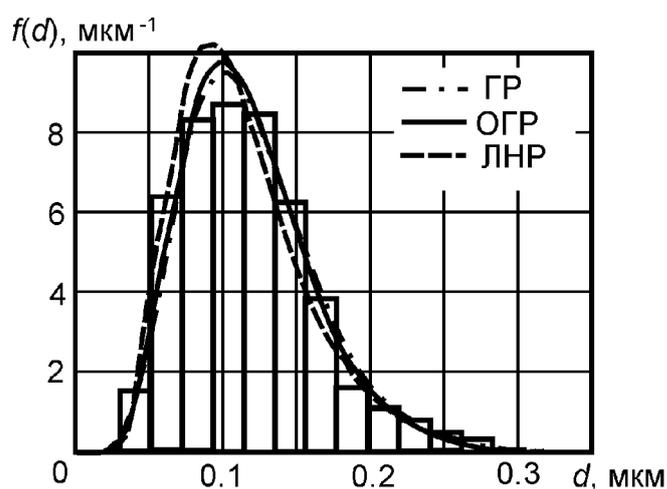


Рис. 4. Функция счетного распределения частиц по размерам для УДП алюминия Alex (ОГР)

$$f(d) = 2.90 \cdot 10^{11} \cdot d^{6.91} \exp(-59.2d^{0.86}) -$$

Экспериментальные данные для УДП алюминия Alex представлены в виде гистограммы, представляющей дифференциальную функцию счетного распределения частиц по размерам (рис. 4). Данная гистограмма была получена обработкой микрофотографии порошка. Необходимо отметить, что в процессе длительного хранения УДП алюминия Alex, наноразмерные частицы могут образовывать агрегаты в виде «виноградных гроздей» (рис. 2б).

На основе дифференциальных функций распределения рассчитывались среднестатистические диаметры частиц порошков алюминия, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Среднестатистические диаметры частиц порошков алюминия

Марка порошка алюминия	$d_{10}$ , мкм	$d_{20}$ , мкм	$d_{30}$ , мкм	$d_{32}$ , мкм	$d_{43}$ , мкм
АСД-4	1.23	1.66	2.28	4.34	7.34
АСД-6	0.85	1.17	1.60	3.01	4.72
Alex	0.12	0.13	0.14	0.16	0.18

В третьей главе приведены результаты исследования процесса зажигания модельных составов ГКС при лучистом и кондуктивном подводе тепла. Представлены метод изготовления, компонентные составы модельных ГКС и установки для экспериментального исследования характеристик зажигания. Получены зависимости времени задержки зажигания ГКС, содержащих порошки алюминия и других металлов разной дисперсности, от интенсивности излучения (лучистый нагрев), от температуры поверхности пластины нагретого блока (кондуктивный нагрев). Определены значения температур на поверхности реакционного слоя для модельных составов ГКС в момент появления видимого пламени, а также константы химической кинетики процесса зажигания.

Экспериментальное исследование процесса зажигания проводили на модельных составах ГКС, состоящих из ПХА, НА, НМХ различной дисперсности (менее 50 мкм, 160–315 мкм) и разного типа горючего-связующего. В качестве горючих использовали инертные связующие: бутилкаучук БКЛ, бутадиеновый каучук марки СКДМ-80, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами марки R-20LM (ПБКГГ), а также активное горючее-связующее, содержащее нитрогруппы –

метилполивинилтетразол марки МПВТ-ЛД. Образцы диаметром 10 и высотой 30 мм изготавливали методом проходного прессования с последующим отверждением в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение трех суток. Перед опытом образцы нарезались на таблетки высотой 5 мм. В качестве металлического горючего использовали микроразмерные порошки алюминия АСД-1, АСД-4, АСД-6, а также УДП алюминия Alex, содержание которых варьировалось в диапазоне 5–20 масс. %. Кроме того, в модельный состав ГКС вводили катализаторы (сажа марки МП-75, порошки железа, титана, аморфного бора, средний диаметр частиц которых ~2–20 мкм, порошки хлорида олова, оксида кремния со средним размером частиц 10 мкм, УДП железа, никеля, меди, полученные методом ЭВП в аргоне) в количестве от 1 до 4 масс. %.

Исследование процесса зажигания ГКС проводили в воздухе при нормальных условиях. Для измерения времени задержки зажигания ГКС интегральным потоком излучения использовали установку «Уран-1» (рис. 5).

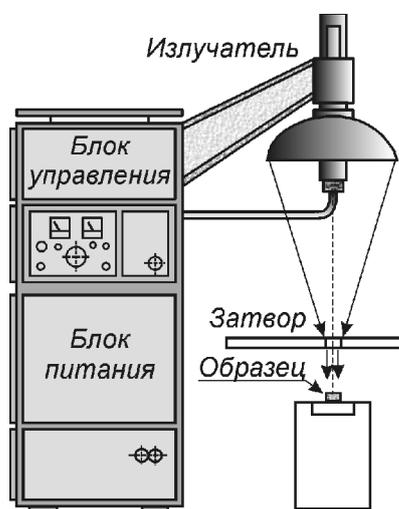


Рис. 5. Установка интегрального лучистого нагрева «Уран-1»

Излучатель установки «Уран-1» состоит из эллиптического зеркала, прибора поджига и ксеноновой лампы типа ДКСР-10000. Излучение ксеноновой лампы фокусировали эллиптическим зеркалом в пятно диаметром 12 мм. Распределение излучения по областям спектра составляет 0.5 кВт (9 %) в ультрафиолетовой части спектра, 2 кВт (36 %) в видимой части и 3 кВт (55 %) в инфракрасной части. Плотность потока излучения установки лучистого нагрева «Уран-1» измерялась калориметрическим методом с относительной погрешностью 10 %.

Время задержки зажигания  $t_{ign}$  ГКС определяли по появлению пламени, регистрируемого ионизационным датчиком. Электроды ионизационного датчика располагались на расстоянии 3–5 мм от поверхности образца ГКС, на которые подавалось напряжение 600 В. При действии светового потока излучения электрический сигнал фотодиода ФД-9 запускал электронносчетный частотомер ЧЗ-54, а по появлению пламени срабатывал ионизационный датчик, сигнал которого также шел на частотомер. Показания частотомера соответствовали времени задержки зажигания образца ГКС. Методическая погрешность измерения  $t_{ign}$  прибором не превышала 1 %.

Получены зависимости времени задержки зажигания ГКС от плотности потока излучения. Некоторые результаты измерений, осредненные по трем дублирующим опытам для каждого значения плотности потока излучения, представлены на рис. 6. Относительная погрешность измерения  $t_{ign}$  (характеризующая разброс опытных данных) при величине доверительной

вероятности 0.95 составляла 2–5 %.

Аппроксимация опытных данных проводилась методом наименьших квадратов с использованием степенной зависимости

$$t_{ign} = a \cdot q^{-n}, \quad (1)$$

где  $[t_{ign}] = \text{мс}$ ;  $[q] = \text{Вт/см}^2$ .

Полученные при этом значения параметров  $a$ ,  $n$  приведены в табл. 3.

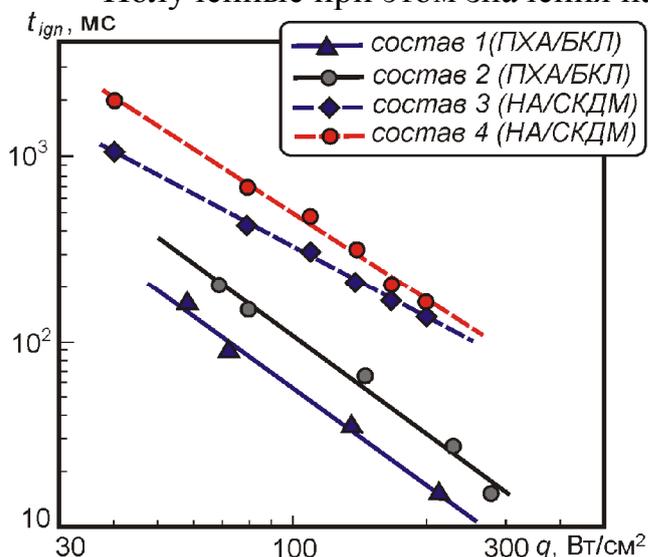


Рис. 6. Зависимость времени задержки зажигания ГКС от плотности потока излучения

Таблица 3

Значения  $a$  и  $n$  уравнения (1) ГКС при  $q = 30\text{--}300 \text{ Вт/см}^2$

Состав №	$a \cdot 10^{-5}$	$n$
1, (ПХА/БКЛ/Alex)	1.73	1.74
2, (ПХА/БКЛ/АСД-4)	3.57	1.76
3, (НА/СКДМ/Alex)	1.15	1.27
4, (НА/СКДМ/АСД-4)	6.24	1.55

Если при  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$  разница в  $t_{ign}$  для составов ГКС 2 и 1 (рис. 6) составляет 0.097 с, т. е. время задержки зажигания ГКС, содержащей Alex, в 1.6 раза меньше по сравнению с ГКС, содержащей АСД-4, то при  $q = 250 \text{ Вт/см}^2$  разница  $t_{ign}$  составов 2 и 1 – 0.013 с, т. е. отношение  $t_{ign}$  ГКС, содержащей АСД-4, к ГКС, содержащей Alex, в 2.6 раза меньше.

Время задержки зажигания составов ГКС 3 и 4 на основе НА, НМХ и СКДМ-80 в 4–6 раз больше, чем для составов на основе ПХА и БКЛ, при одинаковых условиях зажигания. Возможно, это связано с термостойкостью инертного каучука СКДМ-80 и меньшим количеством выделившегося тепла при разложении нитрата аммония.

Влияние добавки УДП металла в качестве катализатора в ГКС оценивалось коэффициентом эффективности  $K_{ign}$  (отношением  $t_{ign}$  металлизированного состава без добавки катализатора к  $t_{ign}$  состава ГКС с добавкой катализатора). Исследования проводились на базовом составе ГКС, содержащем ПХА и БКЛ. В качестве металлического горючего использовался микроразмерный порошок алюминия АСД-4, содержание которого составляло 10 масс. %. Влияние УДП металла на характеристики зажигания базового состава ГКС при постоянном значении плотности потока излучения  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$  приведены в табл. 4.

Анализ результатов исследования показал, что наиболее эффективной добавкой катализатора в базовый состав ГКС является УДП меди. Так при содержании 1 масс. % УДП меди в базовом составе ГКС время задержки

зажигания уменьшается на 20 %. Введение 1 масс. % УДП железа в базовый состав ГКС сокращает время задержки зажигания на 5 %, 4 масс. % УДП железа – на 28 %. Введение 4 масс. % микроразмерного порошка железа в базовый состав ГКС уменьшает время задержки зажигания на 20 %. Таким образом с уменьшением размера частиц порошка железа время задержки зажигания ГКС уменьшается.

Таблица 4

Эффективность зажигания ГКС на основе ПХА и БКЛ в зависимости от содержания катализатора при  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$

Коэффициент эффективности зажигания $K_{ign}$	Содержание катализатора в ГКС, масс. %				
	1, УДП Fe	1, УДП Cu	1, УДП Ni	4, УДП Fe	4, Fe
	1.1	1.2	1.0	1.3	1.2

Для измерения времени задержки зажигания ГКС при действии монохроматического потока излучения использовали установку на основе оптического квантового генератора (ОКГ) – одномодового  $\text{CO}_2$ -лазера непрерывного действия с длиной волны излучения 10.6 мкм и максимальной мощностью излучения 100 Вт (рис. 7). Диаметр пучка выходного лазерного излучения составлял 20 мм.

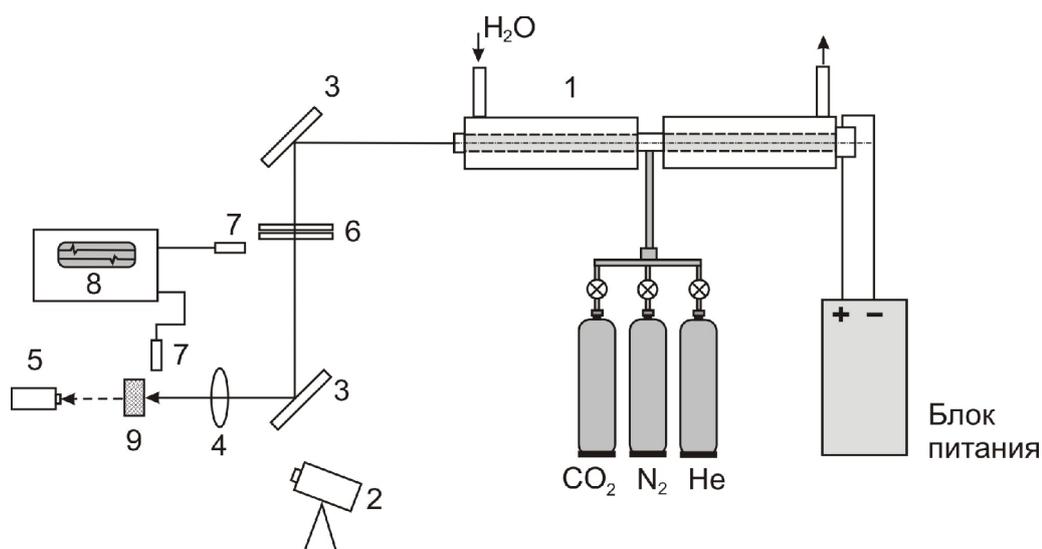


Рис. 7. Схема установки на базе  $\text{CO}_2$ -лазера

Излучение  $\text{CO}_2$ -лазера (1) при открытии затвора центрального типа (6) фокусировалось системой зеркал (3) и линзой (4) из хлорида натрия на исследуемый образец ГКС (9). Время задержки зажигания определяли по сигналам двух фотодиодов (7), один из которых при открытии затвора включал развертку запоминающего осциллографа Owon PDS 5022 S (8), второй регистрировал появление пламени образца ГКС. Относительная погрешность измерения  $t_{ign}$ , определяющая разброс опытных данных, при величине доверительной вероятности 0.90 составляла 5–18 %. Мощность излучения, падающего на образец ГКС, измерялась измерителем средней мощности излучения (5) марки ИМО-2. Измерение температурного поля на поверхности реакционного слоя исследуемых составов ГКС проводили с

помощью тепловизора (2) марки Jade J 530 SB с цифровой записью на персональном компьютере.

Исследование процесса зажигания монохроматическим потоком излучения проводили в воздухе при нормальных условиях для двух базовых твердотопливных композиций с одинаковым коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 0.545$ . Первая композиция (состав А) содержала 24 масс. % МПВТ-ЛД, 56 масс. % смешанный окислитель (НА и НМХ в соотношении 50/50) и 20 масс. % порошок алюминия. Вторая композиция ГКС (состав В) содержала 12 масс. % СКДМ-80, 73 масс. % смешанный окислитель (НА, НМХ, ПХА в соотношении 40/40/20) и 15 масс. % порошок алюминия. Дисперсность порошков окислителя НА, НМХ и ПХА составляла 160–315 мкм. Для каждого из базовых составов ГКС варьировалось соотношение содержания порошков алюминия марок АСД-4 и Alex.

Получены времена задержки зажигания исследуемых составов ГКС в зависимости от плотности потока монохроматического излучения  $t_{ign}(q)$ . Результаты измерений, осредненные по трем дублирующим опытам для каждого значения  $q$ , представлены на рис. 8. Аппроксимация опытных данных проводилась с использованием зависимости (1) в диапазоне  $q = 60–200$  Вт/см<sup>2</sup>. Полученные при этом значения параметров  $a$ ,  $n$  приведены в табл. 5.

С увеличением дисперсности порошка алюминия в базовом составе А воспламеняемость ГКС существенно улучшается при низких и средних значениях  $q$ . Время задержки зажигания составов А2–А3, содержащих Alex, в 4–6 раз меньше, чем состава А1, содержащего АСД-4. При более высоких значениях  $q$  эффективность влияния дисперсности порошка алюминия на воспламеняемость ГКС уменьшается ( $K_{ign} = t_{ign,АСД}/t_{ign,Alex} = 1.3–2.1$ ).

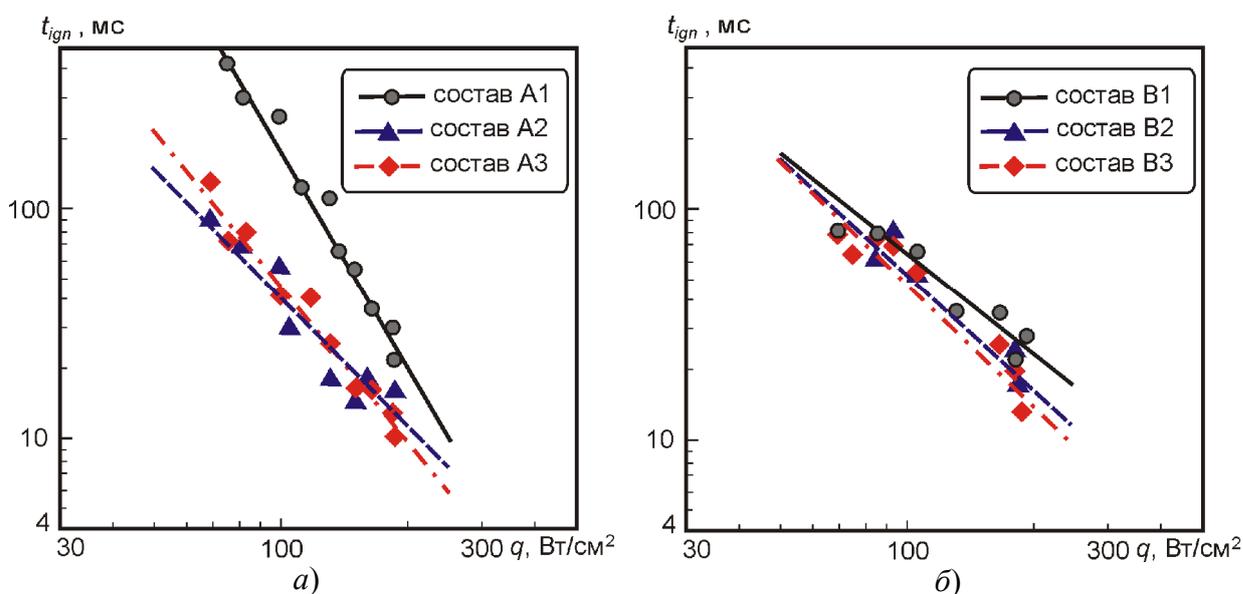


Рис. 8. Время задержки зажигания составов А1–А3 на основе НА, НМХ, МПВТ-ЛД (а), В1–В3 на основе НА, НМХ, ПХА, СКДМ-80 (б) в зависимости от плотности потока излучения

Таблица 5  
Значения  $a$  и  $n$  зависимости (1) ГКС  
при  $q = 60\text{--}200 \text{ Вт/см}^2$

Состав №	$a \cdot 10^{-6}$	$n$
A1	375.00	3.16
A2	0.25	1.89
A3	1.59	2.27
B1	0.04	1.42
B2	0.11	1.66
B3	0.17	1.77

Для базового состава В на основе инертного горючего-связующего коэффициент эффективности влияния дисперсности порошка алюминия на задержку зажигания мал по величине ( $K_{ign} = 1.0\text{--}2.1$ ), по сравнению с базовым составом А. В диапазоне низких и средних значений  $q$  дисперсность порошка алюминия практически не влияет на время задержки зажигания,

значительное уменьшение  $t_{ign}$  состава В, содержащего Alex, наблюдается при  $q > 190 \text{ Вт/см}^2$ .

Определены осредненные значения температур на поверхности реакционного слоя исследуемых ГКС в момент появления видимого пламени с помощью тепловизионной съемки при  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$  при постоянном значении коэффициента излучения поверхности образцов  $\varepsilon = 0.95$ . Установлено, что зажигание состава А3, содержащего Alex, происходит вблизи поверхности конденсированной фазы при температуре  $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 9) с образованием жидкого вспененного слоя. Появление видимого пламени состава А1, содержащего АСД-4, происходит при температуре поверхности  $\sim 710 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 10), при этом время прогрева реакционного слоя и появления пламени существенно больше, чем для состава А1 с Alex. Частичная замена порошка АСД-4 на Alex в базовом составе А позволяет снизить осредненную температуру на поверхности реакционного слоя образца ГКС до  $\sim 660 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 9).

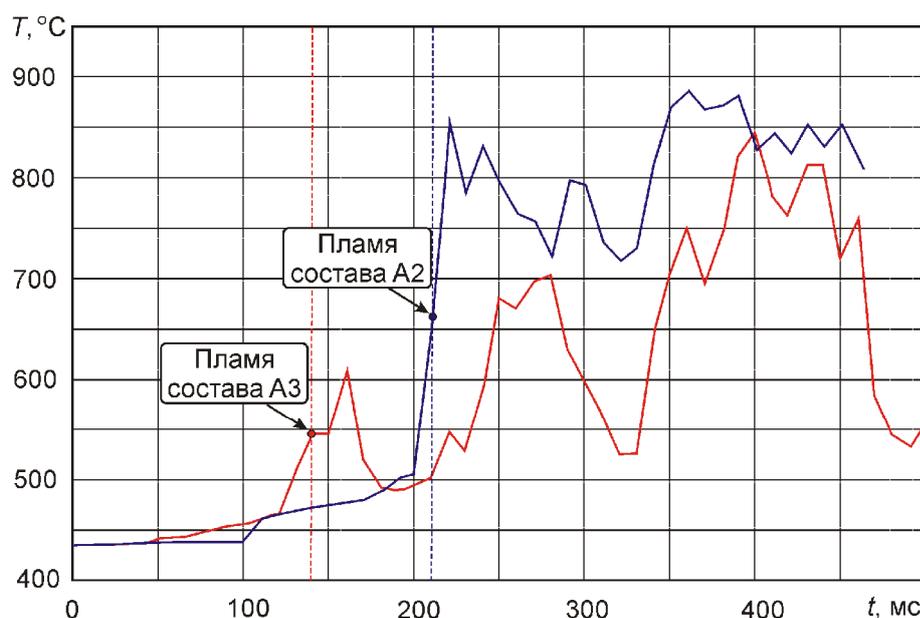


Рис. 9. Термограмма процесса зажигания составов А2–А3 на основе НА, НМХ, МПВТ-ЛД, содержащих Alex, при  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$  ( $\varepsilon = 0.95$ )

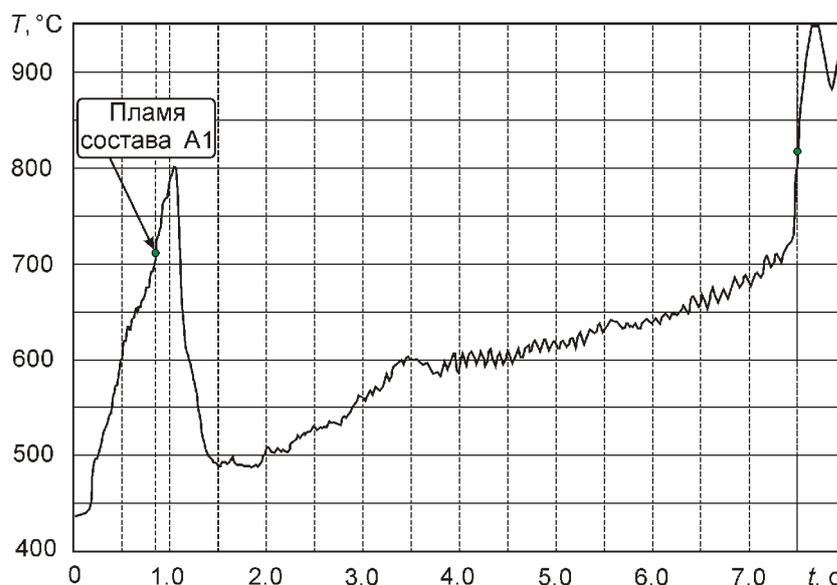


Рис. 10. Термограмма процесса зажигания состава А1 на основе НА, НМХ, МПВТ-ЛД, содержащего АСД-4, при  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$  ( $\varepsilon = 0.95$ )

Зажигание базового состава В основе НА, НМХ, ПХА и СКДМ-80 происходит без образования жидкого вспененного слоя. При этом время прогрева реакционного слоя и появления видимого пламени состава В1 на основе СКДМ-80 значительно меньше, чем для состава А1 на основе МПВТ-ЛД, содержащего АСД-4.

Появление видимого пламени состава В1, содержащего АСД-4, происходит при осредненной температуре поверхности реакционного слоя  $\sim 470^\circ\text{C}$ . Для составов В2 и В3, содержащих УДП алюминия Alex, осредненная температура поверхности горения образцов немного ниже и составляет  $\sim 455$  и  $460^\circ\text{C}$  (рис. 11).

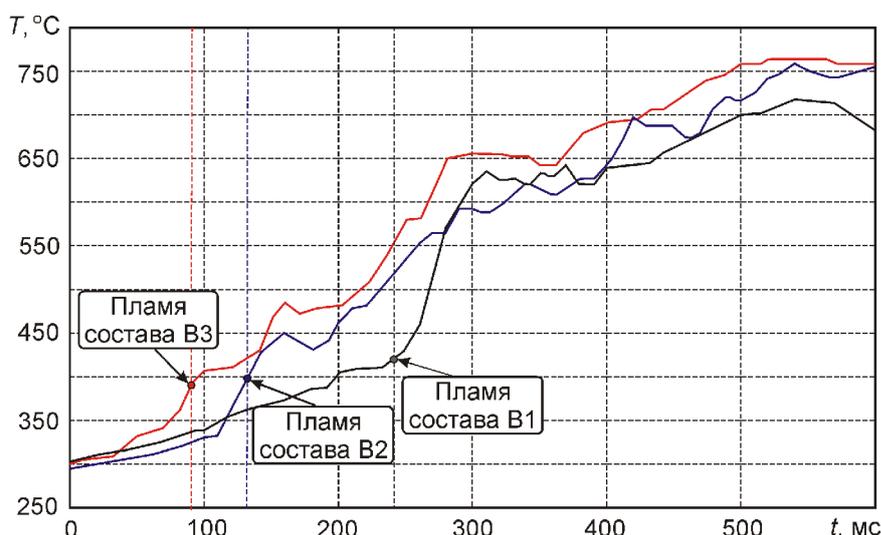


Рис. 11. Термограмма процесса зажигания составов В1–В3 на основе НА, НМХ, ПХА, СКДМ-80, содержащих порошок алюминия разной дисперсности, при  $q = 60 \text{ Вт/см}^2$  ( $\varepsilon = 0.95$ )

Исследование влияния спектрального состава потока излучения на характеристики зажигания ГКС проводили на базовых составах 1 и 2, содержащих ПХА, бутилкаучук, порошок алюминия разной дисперсности.

Коэффициент отражения поверхности ГКС, определенный на шаровом фотометре ФМШ-56М в диапазоне длин волн  $\lambda = 0.36\text{--}1.10$  мкм, составлял 11–13 % и практически не зависел от длины волны излучения. Для снижения оптической неоднородности поверхности образцов в процессе изготовления ГКС вводилась ламповая сажа со средним размером частиц  $d_{43} = 48$  нм в количестве 1 масс. % (сверх 100 масс. %).

Выявлены закономерности процесса зажигания базового состава ГКС (рис. 12) интегральным («Уран-1») и монохроматическим (CO<sub>2</sub>-лазер) потоками излучения, где в качестве излучателей использовались ксеноновая лампа ДКсР-10000 со спектром излучения  $\lambda = 0.25\text{--}1.85$  мкм и ОКГ с  $\lambda = 10.6$  мкм.

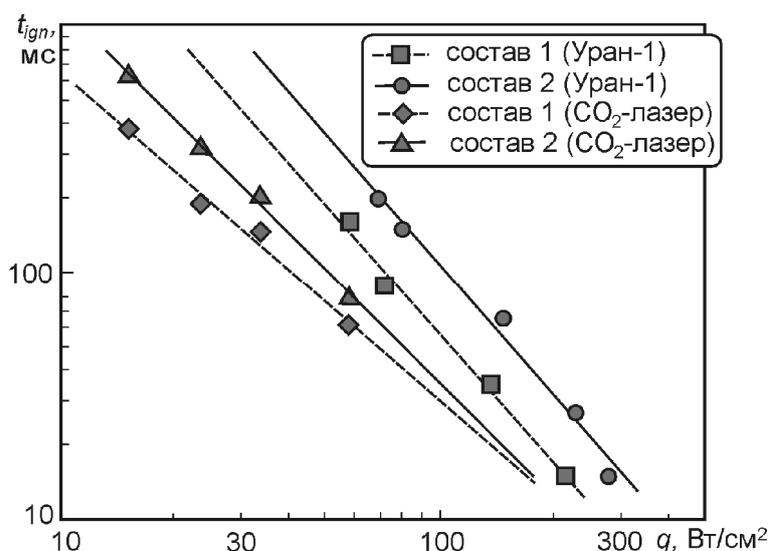


Рис. 12. Зависимость времени задержки зажигания ГКС от плотности потока излучения

Результаты исследования показали, что время задержки зажигания состава 1, содержащего Alex и сажу, при интегральном потоке излучения в 1.3–3.1 раза больше, чем при монохроматическом,  $t_{ign}$  состава 2, содержащего АСД-4 и сажу, в 2.5–4.0 раза больше при одинаковых значениях плотности потока излучения. С увеличением  $q$  разница в  $t_{ign}$  ГКС уменьшается. Причем разница во времени

задержки зажигания зависит от размера частиц и химической активности порошков алюминия.

Время задержки зажигания ГКС зависит от показателя поглощения компонентов при одинаковых значениях плотности потока излучения и условиях теплообмена с окружающей средой. При поглощении теплового потока излучения температура в подповерхностных слоях конденсированной системы повышается быстрее, чем при передаче тепла за счет теплопроводности от поверхности образца, что определяет время прогрева и толщину реакционного слоя ГКС. Прогрев реакционного слоя и скорость химической реакции разложения компонентов ГКС зависит от дисперсности порошка алюминия. При уменьшении среднемассового размера частиц алюминия время задержки зажигания уменьшается в 1.3–4.0 раза в зависимости от плотности и спектрального состава потока излучения.

В качестве катализаторов горения ГКС применяют металлы, их оксиды, хлориды, которые оказывают влияние на скорость термического разложения окислителей (ПХА, НА). Наиболее распространенными и универсальными в этой группе катализаторов являются системы, содержащие медь, хром, железо,

никель. В качестве предполагаемых катализаторов процессов зажигания и горения ГКС были выбраны порошки хлорида олова, диоксида кремния, титана, аморфного бора и УДП железа. Исследование проводилось на базовом составе ГКС, содержащем 64.6 масс. % ПХА, 19.7 масс. % СКДМ-80, 13.7 масс. % порошок алюминия разной дисперсности, 2 масс. % катализатора. Результаты влияния добавок металлов на время задержки зажигания ГКС при различном значении  $q$  приведены в табл. 6, 7.

Таблица 6

Эффективность добавки катализатора на зажигание состава ГКС на основе ПХА, СКДМ-80, Alex при лучистом подводе тепла

$q$ , Вт/см <sup>2</sup>	$t_{ign}$ состав 1 (Alex), мс	Значение $K_{ign}$ для состава ГКС				
		2, SnCl <sub>2</sub>	3, SiO <sub>2</sub>	4, Ti	5, B	6, УДП Fe
14	550 ± 20	1.1	1.1	1.0	0.6	1.5
58	59 ± 7	0.9	1.2	0.9	1.3	1.3
85	3.0 ± 0.4	0.8	1.0	0.4	1.5	1.5

Таблица 7

Эффективность добавки катализатора на зажигание состава ГКС на основе ПХА, СКДМ-80, АСД-4 при лучистом подводе тепла

$q$ , Вт/см <sup>2</sup>	$t_{ign}$ состав 7 (АСД-4), мс	Значение $K_{ign}$ для состава ГКС				
		8, SnCl <sub>2</sub>	9, SiO <sub>2</sub>	10, Ti	11, B	12, УДП Fe
15	542 ± 39	1.1	1.6	1.4	0.7	1.2
58	119 ± 17	1.9	1.3	1.0	1.3	1.8
80	13.0 ± 2.0	1.3	1.2	0.9	1.9	1.1

Анализ результатов исследования показал, что добавка порошка хлорида олова, титана и аморфного бора (при  $q = 14$  Вт/см<sup>2</sup>) в состав 1, содержащий Alex, увеличивает время задержки зажигания. Результаты тепловизионной съемки показали, что осредненная температура поверхности реакционного слоя ГКС в момент появления видимого пламени уменьшается на ~40 °С при введении в базовый состав 1 порошка хлорида олова. При введении порошка титана и бора средняя температура поверхности реакционного слоя ГКС увеличивается на ~110 и 290 °С. Добавки порошков диоксида кремния, аморфного бора и УДП железа позволяют уменьшить время задержки зажигания базового состава 1 (при  $q = 58-85$  Вт/см<sup>2</sup>). Эффективность влияния данных порошков на задержку зажигания ГКС возрастает с увеличением размера и толщины оксидного слоя частиц алюминия (табл. 7).

Исследование процесса зажигания ГКС нагретым телом проводили в условиях кондуктивного нагрева на горячей металлической пластине в воздухе при нормальных условиях в диапазоне температур 320–480 °С (рис. 13). Исследуемый образец ГКС крепится к штоку, который свободно перемещается в вертикальном направлении по направляющей штанге. Для

исключения теплового влияния штока, на котором крепился исследуемый ГКС, материал штока выбирался таким образом, что его теплофизические характеристики близки к соответствующим значениям характеристик ГКС (асбоцементная композиция). Образец ГКС прижимался к нагретой металлической пластине с силой  $\sim 3$  Н. Момент зажигания ГКС фиксировался по появлению пламени. За время задержки зажигания  $t_{ign}$  принимался промежуток времени от момента соприкосновения образца с нагретой пластиной до появления видимого пламени. Измерение температуры поверхности пластины производилось термопарой.

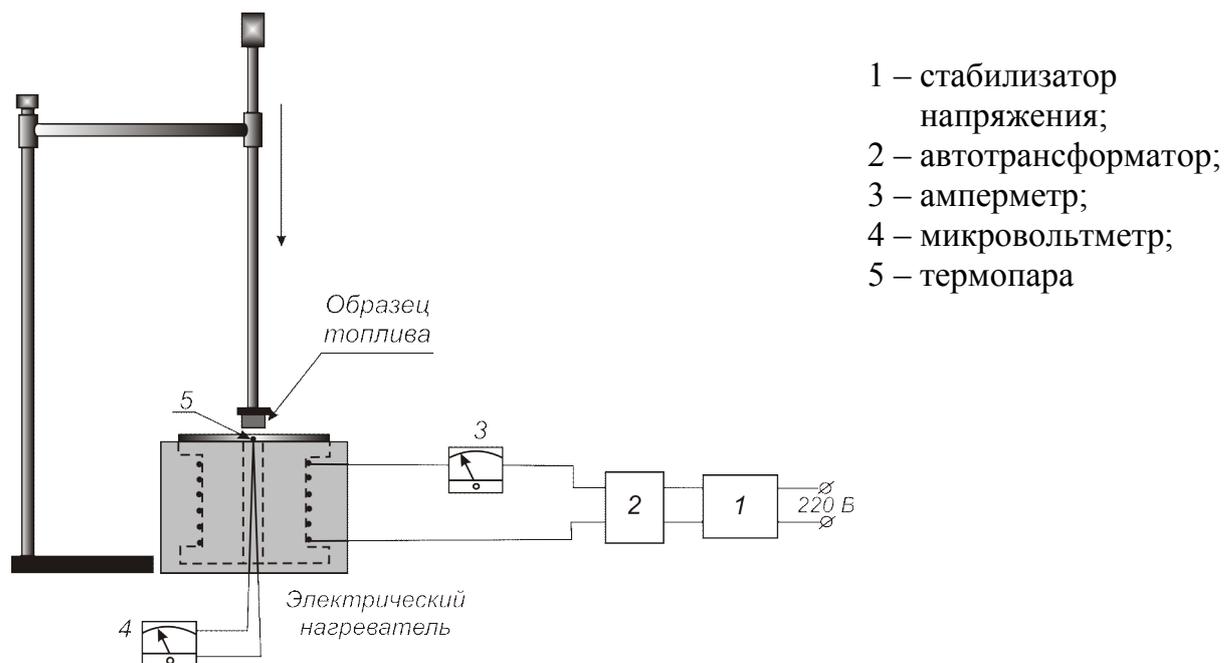


Рис. 13. Установка кондуктивного нагрева накаленной поверхностью

Для получения каждого значения  $t_{ign}$  исследуемого состава ГКС проводилось 3–5 дублирующих опытов. Относительная погрешность измерения времени задержки зажигания при величине доверительной вероятности 0.90 составляла 8–14 %. Исследовались составы ГКС на основе ПХА с размером частиц менее 50 мкм и 160–315 мкм, бутылкаучука и полибутадиена с концевыми гидроксильными группами марки R-20LM.

Аппроксимация опытных данных проводилась с использованием зависимости в диапазоне температур поверхности нагрева 350–440 °С:

$$t_{ign} = a \cdot \exp(-b \cdot T), \quad (2)$$

где  $[t_{ign}] = \text{с}$ ;  $[T] = \text{К}$ .

Полная замена порошка алюминия АСД-4 на Alex приводит к уменьшению времени задержки зажигания ГКС в 1.2–1.8 раза в диапазоне  $T = 350\text{--}440$  °С для составов ГКС на основе ПХА, БКЛ и ПХА, ПБКГГ (рис. 14). Механизм влияния УДП алюминия на процесс зажигания ГКС определяется возможностью интенсивного окисления частиц порошка алюминия на поверхности реакционного слоя или в непосредственной близости от нее. Если процесс окисления частиц алюминия происходит в прогретом слое, то возможен аномальный режим зажигания,

сопровождающийся резким звуковым эффектом, растрескиванием поверхностного слоя, его дроблением и выгоранием.

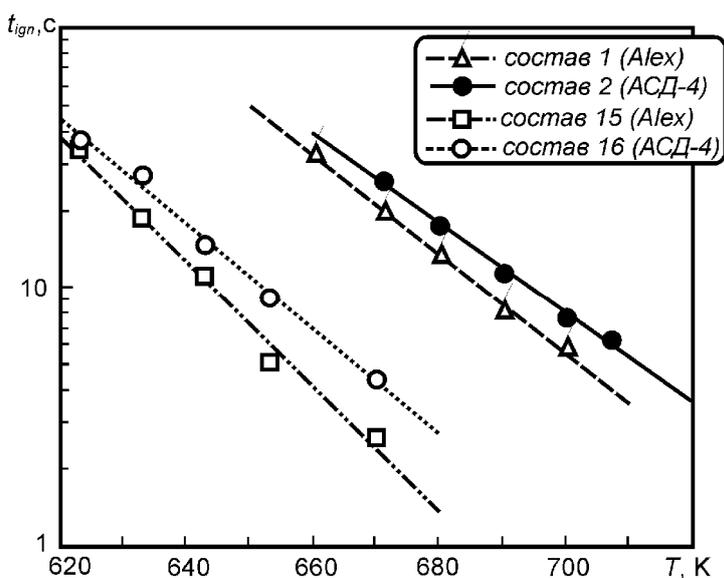


Рис. 14. Время задержки зажигания ГКС на основе ПХА и БКЛ (составы 1, 2), ПХА и ПБКГГ (составы 15, 16) в зависимости от температуры поверхности

Влияние добавки УДП металла в базовом составе ГКС оценивалось коэффициентом эффективности  $K_{ign}$ . Результаты исследования приведены в табл. 8. Анализ результатов показал, что с увеличением температуры поверхности пластины эффективность добавки УДП металлов в качестве катализатора возрастает, исключением является УДП никеля. Увеличение содержания УДП железа до 4 масс. % приводит к увеличению коэффициента эффективности  $K_{ign}$ .

Таблица 8

Эффективность влияния добавки УДП металла на зажигание состава ГКС на основе ПХА и БКЛ нагретой пластиной в диапазоне  $T = 350-440$  °С

$K_{ign} = \frac{t_{ign}}{t_{ign,кат}}$	Содержание катализатора в ГКС, масс. %				
	1, УДП Cu	1, УДП Ni	1, УДП Fe	2, УДП Fe	4, УДП Fe
	1.5–27.0	1.0–1.1	3.7–6.0	3.7–8.9	4.8–11.0

Процесс кондуктивного зажигания ГКС лимитируется экзотермическими реакциями в конденсированной фазе и математически задача сводится к решению уравнения теплопроводности с тепловым источником. Приближенное аналитическое решение для времени задержки зажигания, полученное В.Н. Вилуновым, имеет вид:

$$t_{ign} = 1.18 \left( 1 - \frac{T_H}{T_s} \right) \sqrt{T_s - T_H} \frac{c}{Qz} \sqrt{\frac{E}{R}} \exp(E/RT_s), \quad (3)$$

где  $t_{ign}$  – время задержки зажигания, с;  $T_H$  – начальная температура ГКС, К;  $T_s$  – температура пластины, К;  $Q$  – тепловой эффект реакции конденсированной фазы, отнесенный к единице массы, Дж/г;  $z$  – предэкспонент, 1/с;  $c$  – удельная теплоемкость, Дж/(г·К);  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Если экспериментальные данные по зажиганию ГКС при кондуктивном нагреве представить в координатах  $\ln \frac{t_{ign}}{(1 - T_H/T_s) \sqrt{T_s - T_H}}$  и  $\frac{1}{T_s}$ , то экспериментальные точки должны ложиться на прямую, наклон которой

определяет эффективную энергию активации  $E$ , а при известных теплофизических константах (по пересечению с осью абсцисс) можно определить произведение  $Qz$ .

Рассчитанные значения кинетических параметров зажигания исследуемых составов ГКС представлены в табл. 9.

Таблица 9

Значения  $a$ ,  $b$  зависимости (2),  $E$  и  $Qz$  ГКС при кондуктивном нагреве

Состав	Диапазон $T$ , К	$a \cdot 10^{-14}$	$b \cdot 10^2$	$E$ , кДж/моль	$Qz \cdot 10^{-15}$ , кВт/кг
1 (Alex)	660–700	1.34	4.4	176	5.66
2 (АСД-4)	670–710	0.10	4.0	161	0.32
15 (Alex)	620–670	419	5.6	194	1170
16 (АСД-4)	620–670	1.66	4.7	166	3.83

Исследование процесса зажигания ГКС показало, что добавки УДП металла ускоряют процесс термического разложения окислителя в прогретом слое конденсированной фазы за счет высокой химической активности и развитой удельной площади поверхности порошков. Не исключается влияние оксидов металлов, которые являются широко известными катализаторами процесса горения ГКС на основе перхлората и нитрата аммония.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментального исследования стационарной скорости горения составов ГКС, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, в диапазоне давлений окружающей среды 1–6 МПа, а также физико-математическая модель для оценки влияния дисперсности и содержания порошка алюминия на скорость горения ГКС. Экспериментальные данные по стационарной скорости горения были использованы при сравнительном анализе результатов измерения нестационарной скорости горения ГКС с квазистационарными зависимостями.

Стационарную скорость горения ГКС определяли, используя образцы торцевого горения диаметром 10 и высотой 30 мм бронированные по боковой поверхности. Измерение скорости горения ГКС проводили в бомбе постоянного давления в среде аргона при комнатной температуре методом сгорающих проволочек.

Исследование влияния дисперсности порошка алюминия на процесс стационарного горения проводилось на базовом составе ГКС, содержащем ПХА и бутилкаучук. Содержание порошка алюминия варьировалось в диапазоне 5–20 масс. %.

На каждую экспериментальную точку проводилось по 3–4 параллельных опыта. Относительная погрешность измерений скорости горения ГКС при величине доверительной вероятности 0.95 составляла 5–10 %. Результаты экспериментов представлены на рис. 15.

При содержании Alex в составе ГКС в количестве 10–20 масс. % отмечено увеличение скорости горения более чем в 2.5 раза, по сравнению с ГКС с АСД-1 при одинаковых условиях.

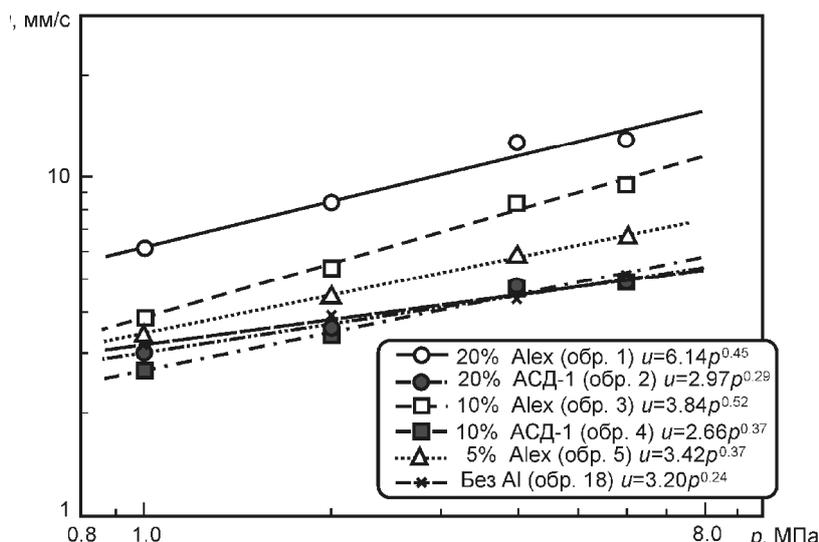


Рис. 15. Скорость горения ГКС, содержащей порошок алюминия разной дисперсности, в зависимости от давления среды

Анализ полученных результатов показал, что с введением Alex в базовый состав ГКС показатель в степенном законе скорости горения увеличивается от 0.37 до 0.52, причем, максимальное значение  $\nu$  наблюдается при содержании Alex в количестве 10 масс. %.

Влияние размера частиц порошка алюминия на скорость горения ГКС можно объяснить исходя из тепловой теории горения и механизма окисления частиц.

Если частицы алюминия быстро воспламеняются и сгорают вблизи поверхности образца ГКС, то скорость горения ГКС будет возрастать. Для этого необходимо, чтобы размер частицы был достаточно мал, а температура и состав продуктов газификации ГКС были достаточно благоприятными для воспламенения и горения частиц алюминия.

Увеличение скорости горения при введении УДП алюминия в состав ГКС связано с увеличением скорости химических реакций за счет увеличения температуры горения в газовой фазе.

Влияние добавки УДП металла в качестве катализатора процесса горения ГКС также оценивалось коэффициентом эффективности  $K_u$ . Результаты исследования приведены в табл. 10.

Таблица 10

Эффективность влияния катализатора на скорость горения ГКС на основе ПХА и БКЛ, содержащей 10 масс. % АСД-4

$K_u = \frac{u_{\text{АСД-4+кат}}}{u_{\text{АСД-4}}}$	Содержание катализатора в ГКС				
	1 масс. %, УДП Fe	1 масс. %, УДП Cu	1 масс. %, УДП Ni	4 масс. %, УДП Fe	4 масс. %, Fe
	1.2	1.5	1.1	1.2	1.1

В рамках предлагаемой физико-математической модели рассматривается горение ГКС с ведущей стадией в газовой фазе и диффузионным механизмом горения частиц порошка алюминия в зоне газофазных реакций.

В соответствии с теорией Я.Б. Зельдовича скорость горения безметалльной ГКС за счет гомогенной реакции определяется выражением:

$$u_0 = \frac{1}{\rho_{pr} q_0} \sqrt{2\lambda \int_{T_s}^{T_{ad}} Q_1(T) dT}, \quad (4)$$

где  $Q_1(T) = q_0 (\rho_g m_{ox})^{2\nu} k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  – объемная скорость выделения тепла за счет реакции горения безметалльной системы;  $T_s$  – температура поверхности горения ГКС;  $T_{ad}$  – максимальная температура горения в газовой фазе безметалльной ГКС;  $\rho_g$  – плотность газа;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности газа;  $m_{ox}$  – массовая доля окислителя;  $k_0$ ,  $E$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции горения ГКС;  $2\nu$  – порядок реакции;  $\rho_{pr}$  – плотность ГКС;  $q_0$  – теплота газофазной реакции горения на единицу массы ГКС.

При введении в состав ГКС в качестве металлического горючего порошка алюминия появляется тепловыделение за счет гетерогенной реакции горения на поверхности частиц. В предположении того, что гомогенная и гетерогенная реакции горения конденсированной системы и частиц алюминия протекают в газофазной зоне, скорость горения металлизированной ГКС будет определяться выражением:

$$u = \frac{1}{\rho_{pr} (m_{Al} q_p + (1 - m_{Al}) q_0)} \sqrt{2\lambda \int_{T_s}^{T_{ad1}} Q_1(T) dT + 2\lambda \int_{T_s}^{T_{ad1}} Q_2(T) dT}, \quad (5)$$

где  $m_{Al}$  – массовая доля порошка алюминия;  $q_p$  – тепловой эффект реакции окисления на единицу массы порошка алюминия;  $T_{ad1}$  – максимальная температура в зоне горения металлизированной ГКС, которая определяется формулой

$$T_{ad1} = T_s + \left(\frac{c_p}{c} - 1\right) m_{Al} T_s + \frac{q_0 (1 - m_{Al}) + (q_p - q_{ev}) m_{Al}}{c}, \quad (6)$$

где  $c$ ,  $c_p$  – удельная теплоемкость газа, алюминия;  $q_{ev}$  – удельная теплота испарения алюминия.

Объемная скорость выделения тепла за счет гетерогенной реакции диффузионного горения на поверхности частиц алюминия определяется выражением:

$$Q_2(T) = \frac{6q_p m_{Al} \rho_g}{\rho_p d_{43}^2 (1 - m_{Al})} \cdot Nu \cdot Q_p(T, T_b) \cdot \max[0, \operatorname{sgn}(T_s - T_b)], \quad (7)$$

где  $Q_p(T, T_b)$  – тепловыделение при испарении частиц порошка алюминия;  $T_b$  – температура кипения алюминия (температура поверхности частицы).

Скорость горения (5) металлизированной ГКС представим в виде выражения:

$$u = \frac{1}{\rho_{pr} (m_{Al} q_p + (1 - m_{Al}) q_0)} \sqrt{2\lambda (J_1 + J_2)}, \quad (8)$$

где  $J_1 = \int_{T_s}^{T_{ad1}} Q_1(T) dT$ ,  $J_2 = \int_{T_s}^{T_{ad1}} Q_2(T) dT$  – интегралы функций тепловыделения за счет реакции горения безметалльной системы и порошка алюминия.

Расчет полноты сгорания частиц алюминия в диффузионном режиме в потоке газа показал, что максимальный диаметр частиц должен составлять 0.44–0.66 мкм в диапазоне  $p = 2\text{--}4$  МПа. При этом время сгорания частиц алюминия составляет 14–32 мкс.

Для сравнительного анализа расчетных результатов с экспериментальными данными  $u$  представим значение коэффициента  $K_u$  равного отношению скорости горения ГКС, содержащей Alex, к скорости горения ГКС, содержащей АСД-4. Результаты расчета значений  $K_u$  (рис. 16) и сравнительный анализ с экспериментальными данными представлены в табл. 13.

Таблица 13

Значения коэффициента  $K_u$  при разных давлениях

Массовая доля порошка алюминия в составе ГКС	Значение $K_u = u_{\text{Alex}}/u_{\text{АСД-4}}$			
	при $p = 2$ МПа		при $p = 4$ МПа	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
0.1	1.3	1.6	1.4	1.8
0.2	5.8	2.3	5.0	2.6

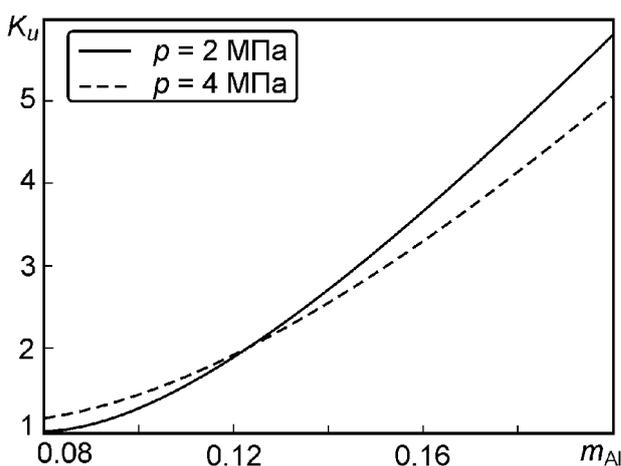


Рис. 16. Значение коэффициента  $K_u$  в зависимости от массовой доли порошка алюминия в составе ГКС

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении массовой доли порошка алюминия в составе ГКС разность расчетных и экспериментальных значений  $K_u$  увеличивается. Последний факт является следствием предположения того, что горение летучих компонентов ГКС в газовой фазе и горение частиц алюминия происходит в пределах фронта пламени.

**В пятой главе** представлены составы ГКС и методика экспериментального исследования нестационарного процесса горения твердых топлив при резком сбросе давления в камере сгорания: метод, основанный на постановке и решении обратной задачи внутренней баллистики (ОЗВБ-метод). Получены зависимости нестационарной скорости горения (НСГ) от времени, определены режимы горения и значения параметра гашения исследуемых составов ГКС, содержащих порошок алюминия разной дисперсности.

Для проведения экспериментальных исследований нестационарной скорости горения ГКС предварительно были проведены измерения стационарной скорости горения при постоянном давлении. Для измерения нестационарной скорости горения использовались бронированные по боковой поверхности цилиндрические образцы ГКС диаметром 40 мм и

высотой 50 мм.

Измерение давления в камере сгорания осуществлялось с помощью тензометрического датчика Р-3МА/200 класса 0.1 с пределом измерения давлений 20 МПа и собственной частотой 67 кГц. Измерение НСГ проводилось в модельном РДТТ с цилиндрической камерой сгорания диаметром 50 мм и длиной 100 мм с двумя соплами – основным и дополнительным (рис. 17). Для обеспечения адиабатичности процесса внутренние стенки камеры сгорания изолировались вкладным элементом из материала с низким значением коэффициента теплопроводности (текстолитовые вкладыши).

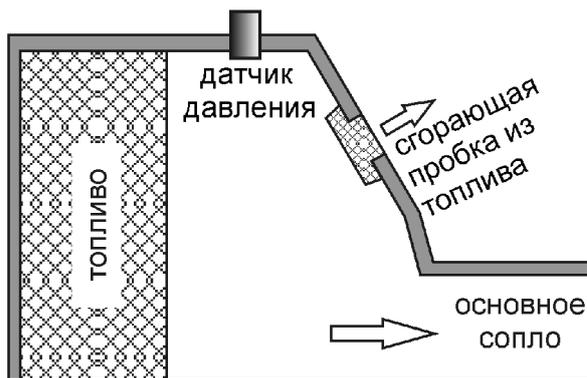


Рис. 17. Схема камеры сгорания твердого топлива

Диаметр основного сопла рассчитывался по формуле Бори для обеспечения основного режима стационарного горения образца при давлении  $p_0 \approx 4$  МПа. Диаметр вспомогательного сопла варьировался с целью получения разных скоростей сброса давления. Вспомогательное сопло плотно закрыто сгорающей пробкой в форме грибка из баллиститного пороха Н.

После зажигания образца ГКС в камере сгорания устанавливается стационарный режим  $p_0 = \text{const}$  за счет горения ГКС и пороховой пробки. После сгорания и вылета пробки реализуется резкий сброс давления в камере сгорания, глубина которого  $dp/dt$  определяется величиной свободного объема камеры сгорания  $W$  и соотношением диаметров критических сечений основного и дополнительного сопел.

При реализации ОЗВБ-метода НСГ  $u(t)$  в период переходного процесса определялась по измеренной кривой давления  $p(t)$  в камере сгорания.

Рассматривалась система уравнений, выражающая законы сохранения для осредненных по объему камеры сгорания параметров:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho_g W) &= S\rho_{pr}u - G, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{pW}{k-1}\right) &= cT_{ad1}S\rho_{pr}u - \frac{k}{k-1}\frac{p}{\rho_g}G, \\ p &= \rho_g R_g T. \end{aligned} \quad (9)$$

Массовый секундный расход продуктов сгорания (для сверхкритического режима истечения) рассчитывался по формуле

$$G = (\varphi_1 F_1 + \varphi_2 F_2) \cdot \sqrt{k p \rho_g \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k+1}{k-1}}}.$$

Здесь  $p$ ,  $k$ ,  $c$ ,  $R_g$ ,  $T$  – давление, показатель адиабаты, удельная изобарическая теплоемкость, газовая постоянная и температура продуктов сгорания;  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,

$F_1, F_2$  – коэффициенты расхода и площади критических сечений основного и дополнительного сопел;  $S, W, T_{ad1}$  – площадь поверхности горения, свободный объем камеры сгорания и температура горения ГКС. В отличие от классических методов определения НСГ учитывалась динамика изменения коэффициента расхода дополнительного сопла.

Характеристики переходного процесса  $p, \rho_g, T$  и нестационарная скорость горения определялась из решения трех уравнений (9) и измеренной экспериментальной зависимости  $p_e(t)$ . Таким образом, приведенная система уравнений совместно с начальными условиями является замкнутой и позволяет определить решение по переменной  $u(t)$  – зависимость скорости горения ГКС от времени.

Решение обратной задачи внутренней баллистики предполагало идентификацию функции скорости горения по заданной экспериментальной кривой  $p_e(t)$  методом прямого поиска. При этом зависимость  $p_e(t)$  разбивается на  $n$  временных интервалов  $\Delta t_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). На каждом интервале  $\Delta t_i$  последовательно решается система уравнений (9), при варьировании величины скорости горения, и находится расчетное значение  $p(t)$ . Для известных на данном интервале времени  $\Delta t_i$  экспериментальных  $p_e(t)$  и расчетных  $p(t)$  значений давления находится минимум функционала

$$J = \int_{t_i}^{t_i + \Delta t_i} |p(t) - p_e(t)| dt.$$

Измерения нестационарной скорости горения проведены на базовом составе ГКС на основе ПХА, НМХ, СКДМ-80, содержащем 15 масс. % порошка алюминия разной дисперсности. Для данного базового состава обнаружены два режима нестационарной скорости горения при спаде давления – квазистационарное изменение  $u(t)$  при значениях  $\left| \frac{dp}{dt} \right|_{\max} \sim 30\text{--}40$  МПа/с и полное гашение при более высоких значениях скорости сброса давления.

Предварительно в бомбе постоянного объема измерялась стационарная скорость горения базового состава ГКС в диапазоне давления окружающей среды 1–6 МПа и определялась зависимость скорости горения от давления:  $u = 1.14 p^{0.4}$  – состава с АСД-4,  $u = 1.35 p^{0.47}$  – состава с Alex, где  $[u] = \text{мм/с}$ ,  $[p] = \text{атм}$ .

На рис. 18 представлены результаты исследований нестационарной скорости горения для базового состава ГКС, содержащего АСД-4 или Alex. Сопоставление с расчетами нестационарного процесса горения на базе феноменологической теории Зельдовича (температура поверхности  $T_s = \text{const}$ ) показали, что характер зависимости  $u(t)$  качественно соответствует измеренным при количественном расхождении до 32 % – для состава, содержащего АСД-4.

Анализ полученных результатов по нестационарной скорости горения ГКС (рис. 18) показывает, что в период переходного процесса горения зависимость  $u(t)$  для состава АСД-4 носит колебательный характер с

частотой порядка 4 Гц. При этом отклонение  $u(t)$  от квазистационарного горения может достигать 32 %. Для состава ГКС с Alex зависимость  $u(t)$  также имеет колебательный характер приблизительно с той же частотой. Однако для этих составов отклонение от квазистационарного значения меньше и достигает 28 %.

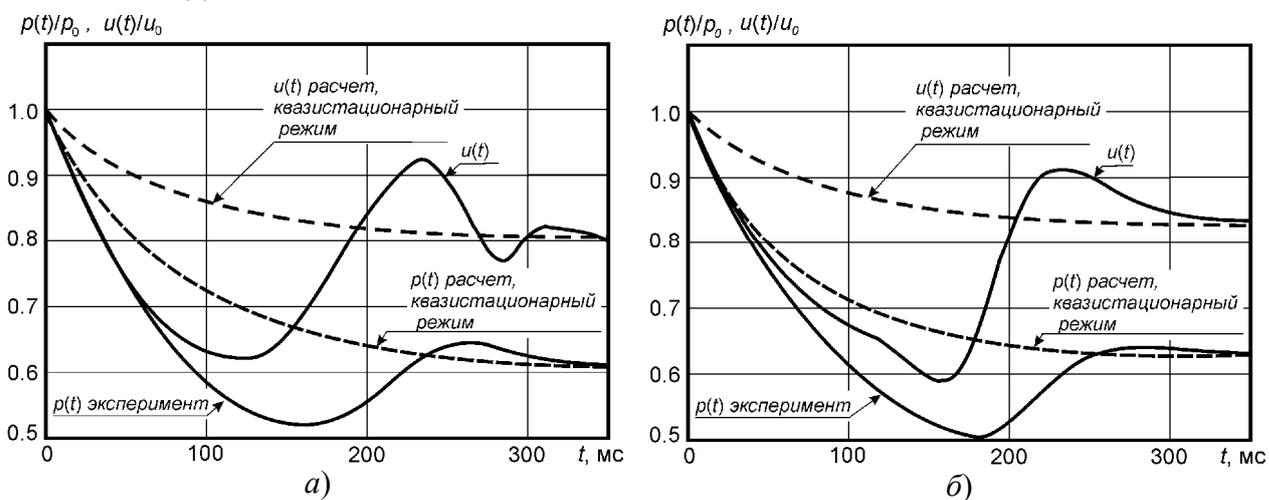


Рис. 18. Скорость горения ГКС на основе ПХА, НМХ и СКДМ-80, содержащей Alex (а) и АСД-4 (б), от времени вскрытия дополнительного сопла

**В шестой главе** представлен метод изготовления гелеобразного топлива, содержащего УДП алюминия, и методика исследования процесса воспламенения данных систем. Получены зависимости времени задержки воспламенения от температуры окружающей среды для рассматриваемых гелеобразных композиций.

Гелеобразное топливо приготавливалось путем диспергирования УДП алюминия Alex в керосине. Массовая доля алюминия в составе топлива составляла  $m_{Al} = 0.3$ . В экспериментах использовались УДП алюминия разных модификаций, полученные методом ЭВП в атмосфере разных газов – в аргоне (Alex (Ar)), в азоте (Alex ( $N_2$ )), в смеси 30 % азота и 70 % аргона (Alex ( $0.7Ar+0.3N_2$ )) и в смеси 75 % азота и 25 % аргона (Alex ( $0.3Ar+0.7N_2$ )). Часть экспериментов проводилась для керосина, не содержащего порошка алюминия.

Для экспериментального исследования процесса воспламенения жидкого топлива при атмосферном давлении использовалась установка, схема которой приведена на рис. 19. Установка состоит из реактора в виде кварцевой трубы диаметром 90 и длиной 400 мм, установленной в электрическом нагревателе, системы впрыска топлива и системы измерения времени задержки воспламенения. Нагреватель обеспечивает диапазон температур в реакторе 300–800 °С. Температура воздуха в реакторе контролируется с помощью хромель-алюмелевой термопары 3 и усилителя.

Порядок проведения экспериментов следующий. В разборную форсунку 4 помещается порция топлива определенной массы. Реактор нагревается до заданной температуры и выдерживается в течение десяти минут для выравнивания температурного поля внутри трубы. С помощью

насоса в гидромагистрали повышается давление до порога срабатывания пружины форсунки 4 (~20 МПа), после чего порция топлива впрыскивается в реактор, где происходит его воспламенение и сгорание. Момент впрыска топлива  $t_1$  фиксируется появлением пика давления в гидромагистрали, измеряемого датчиком давления 1 и регистрируется на первом канале осциллографа. Момент воспламенения топлива  $t_2$  регистрируется с помощью фотодиода 5 на втором канале осциллографа. Время задержки воспламенения (при заданной калибровке осциллографа) определяется как  $t_{ign} = t_2 - t_1$ .

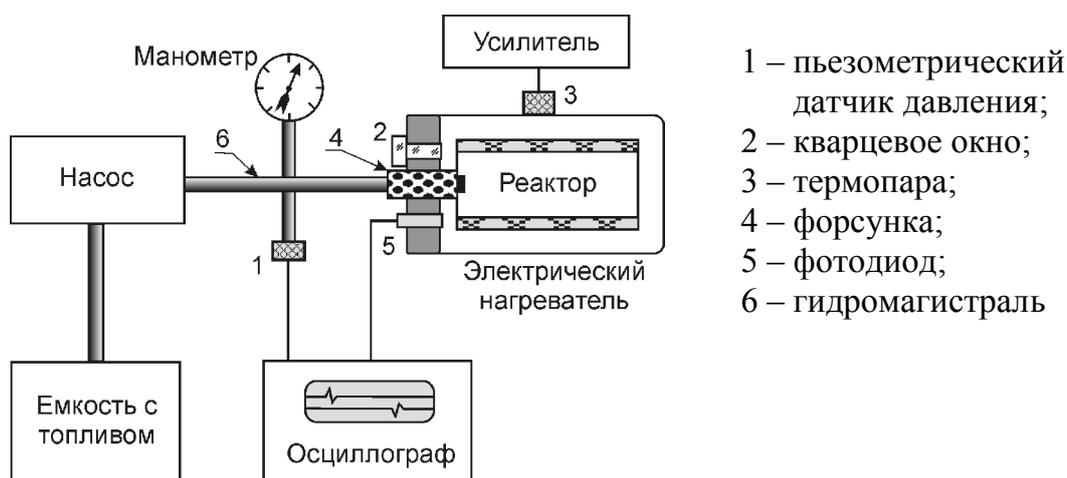


Рис. 19. Установка для измерения времени задержки воспламенения гелеобразных топлив

Некоторые результаты измерений, осредненные по пяти дублирующим опытам для каждого значения температуры, представлены рис. 20. Относительная погрешность измерения  $t_{ign}$  при величине доверительной вероятности 0.95 составляла 2–18 %.

Аппроксимация опытных данных проводилась с использованием зависимости (2). Полученные при этом значения параметров  $a$ ,  $b$  приведены в табл. 14.

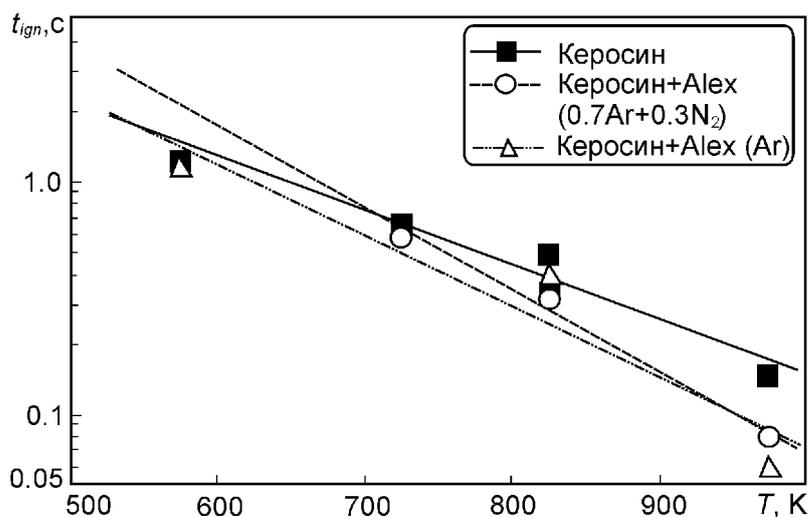


Рис. 20. Время задержки воспламенения гелеобразных топлив в зависимости от температуры воздуха в реакторе

Из анализа полученных результатов видно что, времена задержки воспламенения с ростом температуры от 300 до 700 °С уменьшаются (от 1.17 до 0.14–0.15 с для чистого керосина и от 1.13 до 0.06–0.08 с для керосина, содержащего УДП алюминия).

Таблица 14

Значения  $a$  и  $b$  зависимости для гелеобразных топлив

Топливо	$a$	$b \cdot 10^3$
Керосин	35.0	5.54
Керосин + Alex (Ar)	76.4	7.00
Керосин + Alex (0.7Ar+0.3N <sub>2</sub> )	221.0	8.09

При одинаковом значении температуры время задержки воспламенения гелеобразного топлива (керосин + УДП Al) меньше, чем для чистого керосина, при этом разница увеличивается с ростом температуры.

Таким образом, добавка УДП алюминия Alex в состав углеводородного топлива приводит к снижению времени задержки воспламенения в 1.05–2.00 раза при впрыске в нагретую газовую среду за счет возможного отслоения оксидной пленки от частиц алюминия в парах керосина с последующим развитием экзотермических реакций окисления алюминия и высокой активностью частиц УДП алюминия.

Исследование влияния химической активности УДП алюминия на время задержки воспламенения проводилось при впрыске топлива одноканальным распылителем при  $T = 700$  °С. Результаты измерений  $t_{ign}$ , осредненные по пяти дублирующим опытам, приведены в табл. 15. Для чистого керосина при аналогичных условиях проведения экспериментов  $t_{ign} = (140 \pm 20)$  мс.

Таблица 15

Время задержки воспламенения керосина, содержащего  
30 масс. % УДП алюминия, при  $T = 700$  °С

Марка УДП Al	Alex (Ar)	Alex (0.7Ar+0.3N <sub>2</sub> )	Alex (0.3Ar+0.7N <sub>2</sub> )	Alex (N <sub>2</sub> )
$t_{ign}$ , мс	$80 \pm 15$	$70 \pm 10$	$64 \pm 7$	$36 \pm 5$

Как следует из представленных результатов, величина  $t_{ign}$  существенно зависит от химической активности УДП алюминия. Время задержки воспламенения монотонно уменьшается по мере увеличения содержания азота в смеси газов, в атмосфере которых получали УДП алюминия. Так для Alex (N<sub>2</sub>), полученного в среде азота, величина  $t_{ign} = (36 \pm 5)$  мс, а для порошка Alex, полученного в атмосфере аргона, величина  $t_{ign} = (80 \pm 15)$  мс, то есть в 2.2 раза больше. Таким образом, с увеличением содержания азота, в среде которого получали УДП алюминия, химическая активность получаемого Alex возрастает в составе гелеобразных топлив.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что УДП алюминия Alex, полученный методом ЭВП, обладает высокой химической активностью за счет развитой удельной площади поверхности порошка, меньшей толщины оксидного слоя частиц и температуры начала интенсивного окисления, по сравнению с микроразмерными порошками алюминия. С помощью ДТА определены температуры начала интенсивного окисления и степень окисленности

порошков алюминия в воздухе. Первая стадия окисления Alex определяется температурой начала интенсивного окисления равной  $\sim 500$  °С, вторая стадия –  $710$  °С. Для микроразмерного порошка алюминия АСД-4 температура начала интенсивного окисления равна  $790$  °С. Степень окисленности УДП Alex составляет  $69\%$ , что в  $2.6$  раза больше, чем для АСД-4 в диапазоне температур воздуха  $30$ – $1000$  °С. С помощью тепловизионной съемки определены осредненные по поверхности значения температур зажигания порошков алюминия в воздухе:  $\sim 530$  °С – УДП Alex,  $\sim 790$  °С – микроразмерный ПАП-2.

2. Экспериментально установлено, что замена микроразмерного порошка алюминия АСД-4 на УДП Alex в составе ГКС приводит к снижению времени задержки зажигания в  $1.3$ – $6.0$  раз в условиях лучистого и кондуктивного нагрева за счет уменьшения размера, толщины оксидного слоя, времени прогрева частиц алюминия и увеличения тепловыделения в конденсированной фазе ГКС. Предложен возможный механизм объясняющий снижение времени задержки зажигания ГКС при увеличении дисперсности порошка алюминия, связанный с особенностями интенсивного окисления УДП алюминия Alex и структурообразования реакционного слоя ГКС.

3. Экспериментально установлено, что УДП железа и меди, полученные методом ЭВП, в количестве до  $1$  масс. % могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах зажигания и горения составов ГКС на основе ПХА и бутилкаучука. Микроразмерные порошки хлорида олова, диоксида кремния и аморфного бора оказывают каталитический эффект на окисление частиц алюминия в составе ГКС на основе ПХА, бутадиенового каучука СКДМ-80. Эффективность влияния добавки данных порошков металлов на процессы зажигания и горения ГКС возрастает с уменьшением дисперсности порошка алюминия.

4. Экспериментально установлено, что замена микроразмерного порошка АСД-1 на УДП алюминия Alex в составе ГКС на основе ПХА и бутилкаучука приводит к увеличению скорости горения в  $2.6$  раза в зависимости от давления окружающей среды. Увеличение скорости горения ГКС может быть связано с высокой химической активностью и удельной площадью поверхности частиц, что приводит к появлению дополнительного тепловыделения в реакционный слой за счет экзотермического окисления частиц алюминия, к увеличению скорости реакции продуктов газификации в результате общего повышения температуры в зоне горения и каталитического влияния оксидного слоя частиц алюминия на термическое разложение перхлората аммония. Увеличение показателя в степенном законе скорости горения от  $0.37$  до  $0.52$  при замене микроразмерного АСД-1 на УДП алюминия Alex в составе ГКС связано с возможной агломерацией частиц на поверхности горения и полнотой сгорания наноразмерных частиц алюминия в газофазной зоне химических реакций.

5. На основе теории горения Беляева–Зельдовича предложена физико-математическая модель для оценки влияния размера частиц и содержания порошка алюминия на стационарную скорость горения ГКС. В рамках предлагаемой модели рассматривается горение ГКС с ведущей стадией в газовой фазе и диффузионным механизмом горения частиц алюминия в газофазной зоне реакций. Установлено, что результаты численного расчета коэффициента эффективности влияния добавки УДП алюминия на скорость горения ГКС имеет удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными при содержании порошка алюминия до 10 масс. %.

6. Предложен метод, основанный на постановке и решении обратной задачи внутренней баллистики, для определения нестационарной скорости горения ГКС при резком сбросе давления в камере сгорания с использованием измеренной зависимости давления от времени в период нестационарного процесса. ОЗВБ-метод позволяет определить нестационарную скорость горения образцов ГКС в переходных режимах с учетом динамики изменения коэффициента расхода дополнительного сопла не только в лабораторных условиях, но и при измерениях в крупногабаритных твердотопливных установках и газогенераторах.

7. Результаты экспериментального исследования нестационарной скорости горения ГКС при резком сбросе давления в камере сгорания показали стабилизирующее влияние на процесс горения ГКС на основе ПХА, НМХ, СКДМ-80 замены микроразмерного порошка алюминия АСД-4 на УДП алюминия Alex. Амплитуда колебаний нестационарной скорости горения относительно квазистационарной зависимости для базового состава ГКС с УДП алюминия Alex меньше, чем для аналогичного состава ГКС с АСД-4, что свидетельствует о снижении чувствительности ГКС к быстрым изменениям давления в камере сгорания.

8. Экспериментальное исследование процесса воспламенения гелеобразных углеводородных топлив показало, что время задержки воспламенения керосина, содержащего 30 масс.% УДП алюминия Alex, меньше в 1.2–2.0 раза, чем для чистого керосина в зависимости от температуры воздуха в реакторе. На величину времени задержки воспламенения существенное влияние оказывает химическая активность УДП алюминия Alex. С ростом содержания азота в смеси газов, в среде которых проводился электрический взрыв проводников, величина времени задержки воспламенения уменьшается в 2.2 раза.

В результате выполненных исследований решена крупная научно-техническая задача, связанная с определением закономерностей зажигания и нестационарного горения нового класса ГКС, содержащих УДП алюминия, железа, меди, никеля и других металлов. Полученные экспериментальные и теоретические результаты являются основой для развития теории горения рассмотренных ГКС, а также для решения ряда практических задач, связанных с оценкой взрывобезопасности, расчетом переходных процессов в энергоустановках и разработкой систем инициирования.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

**Публикации в журналах рекомендованных ВАК**

1. Ivanov Yu.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S., Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., Vorozhtsov A.B., **Korotkikh A.G.**, Kuznetsov V.T. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. V. 28, No. 5. P. 319–333.
2. Архипов В.А., Иванов Г.В., **Коротких А.Г.**, Сурков В.Г., Третьяков Н.С. Воспламенение гелеобразных топлив, содержащих ультрадисперсный алюминий // Химическая физика. 2003. Т. 22, № 8. С. 30–33.
3. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т., Савельева Л.А. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций // Химическая физика. 2004. Т. 23, № 9. С. 18–21.
4. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.**, Лернер М.И. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // Горный журнал. 2006. № 4. С. 58–65.
5. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т., Синогина Е.С. Влияние дисперсности порошков металлов на характеристики кондуктивного и лучистого зажигания смесевых композиций // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 6. С. 58–67.
6. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.**, Ворожцов А.Б., Бандера А., Галфети Л., Де Лука Л., Коломбо Г. Нестационарные эффекты при горении высокоэнергетических наноконкомпозитов // Известия вузов. Физика. 2007. Т. 50, № 9/2. С. 3–12.
7. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т., Раздобреев А.А. Зажигание смесевых композиций, содержащих нанопорошок алюминия, лучистым потоком тепла // Известия вузов. Физика. 2008. Т. 51, № 8/2. С. 7–13.
8. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Березиков А.П. **Коротких А.Г.** К расчету нестационарной скорости горения в рамках феноменологической теории // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52, № 7/2. С. 7–10.
9. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.** Методы измерения нестационарной скорости горения высокоэнергетических материалов // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 1. С. 5–13.
10. Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., **Коротких А.Г.** Твердые ракетные топлива на основе двойного окислителя, содержащие ультрадисперсный порошок алюминия // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314, № 3. С. 18–22.
11. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.** Сравнительный анализ методов измерения нестационарной скорости горения. I. Методы исследования // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46, № 5. С. 82–87.
12. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.** Сравнительный анализ методов измерения нестационарной скорости горения. II. Результаты исследования // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46, № 5. С. 88–96.
13. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т., Раздобреев А.А., Евсеенко И.А. Влияние дисперсности порошка алюминия на характеристики

зажигания смесевых композиций лазерным излучением // Химическая физика. 2011. Т. 30, № 7. С. 68–76.

14. Архипов В.А., **Коротких А.Г.** Особенности зажигания и термического разложения ВЭМ на основе нитрата аммония и активного связующего // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 2. С. 155–164.

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

16. Gromov A.A., Pautova Yu.I., **Korotkikh A.G.**, Lider A.M., Teipel U., Chaplina E.V., Sigfusson T.I. Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air // Powder Technology. 2011. Vol. 214. P. 229–236.

17. Arkhipov V.A., **Korotkikh A.G.** The influence of aluminum powder dispersity on composite solid propellants ignitability by laser radiation // Combustion and Flame. 2012. Vol. 159. Iss. 1. P. 409–415.

18. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Гольдин В.Д. Оценка влияния дисперсности и содержания порошка алюминия на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 2. С. 161–174.

19. **Коротких А.Г.**, Архипов В.А., Кузнецов В.Т., Евсеенко И.А. Влияние спектрального состава излучения на характеристики зажигания гетерогенных конденсированных систем // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 2. С. 186–192.

20. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Парпиев А.Т. Анализ моделей горения частиц порошка алюминия в окислительных средах // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 5/2. С. 17–23.

21. Чаплина Е.В., Паутова Ю.И., **Коротких А.Г.**, Ильенок С.С., Громов А.А. Исследование процессов получения композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «Zr–O–N» // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 5/2. С. 283–287.

22. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т., Громов А.А., Волков С.А., Ревягин Л.Н. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 5. С. 148–159.

23. Патент на изобретение № 2429282 по классу МПК C10L 9/10, B82B 3/00. Способ получения смесового твердого топлива / Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Горбенко Т.И., **Коротких А.Г.**, Савельева Л.А., Сакович Г.А. // Заявлено 10.12.2008. Опубликовано 20.09.2011. Бюл. № 26.

24. Патент на изобретение № 2423338 по классу МПК C06B 29/00. Способ регулирования скорости горения смесового твердого топлива / Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Горбенко Т.И., **Коротких А.Г.**, Савельева Л.А., Сакович Г.В. // Заявлено 22.12.2008. Опубликовано 10.07.2011. Бюл. № 19.

### Публикации в других научных изданиях

25. **Коротких А.Г.**, Марыкин А.А. Экспериментальное исследование воспламенения гелеобразных топлив // Исследования по баллистике и смежным вопросам механики: Сб. статей / Под ред. И.Б. Богоряда – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 53–54.

26. Arkhipov V.A., **Korotkikh A.G.**, Kuznetsov V.T., Ilyin A.P., An V.V. Influence of aluminum dispersivity on the burning rate law of heterogeneous systems // High Energy Materials: Demilitarization and Civil Applications: Book of Proceedings International Workshop (HEMs–2004). – Biysk: FRPC «Altai», 2004. P. 116–117.

27. **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т. О возможности взрывного режима при зажигании гетерогенных систем // Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Сб. материалов международной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 108–109.

28. Vorozhtsov A., Arkhipov V., Bondarchuk S., **Korotkikh A.**, Kuznetsov V., Surkov V., Sedoi V. Ignition and combustion of solid and gelled propellants containing ultra-fine aluminum // The 8<sup>th</sup> International Workshop on Combustion and Propulsion «Rocket Propulsion: Present and Future»: Book of Proceedings / Edited by L.T. DeLuca. – Pozzuoli, Naples, Italy: Aizago d'Adda (BG), 2003. 31-1–31-16.

29. **Коротких А.Г.** Анализ эффективности использования ультрадисперсного порошка алюминия в топливных композициях // Физика и химия высокоэнергетических систем: Доклады конференции / Под ред. Э.Р. Шрагера. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. С. 27–28.

30. **Коротких А.Г.** Экспериментальное исследование процессов горения ультрадисперсных металлических порошков в высокоэнергетических композициях // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем: Сб. матер. IV Междунар. школы-семинара. Т. 1. – СПб.: БГТУ, 2004. С. 48–52.

31. **Коротких А.Г.** О влиянии дисперсности алюминия на скорость горения смесевых композиций // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Докл. IV Всерос. конф. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. С. 109–110.

32. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т. Исследование процессов воспламенения и горения смесевых твердых топлив, содержащих ультрадисперсные порошки металлов // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. 2005. Вып. 1(42). С. 18–25.

33. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Кузнецов В.Т., Сурков В.Г. Применение ультрадисперсных порошков металлов в топливных композициях // XIII Симпозиум по горению и взрыву: Сб. докл. – Черногоровка, 2005. С. 4-1–4-5.

34. Arkhipov V.A., **Korotkikh A.G.**, Kuznetsov V.T. Combustion of mixture compositions containing metal nanopowders // Nonequilibrium Processes. Vol. 1. Combustion and Detonation / Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: TORUS PRESS Ltd., 2005. P. 279–286.

35. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Третьяков Н.С. Горение баллиститных порохов с катализаторами в условиях перегрузок // Химическая физика и мезоскопия. 2006. Т. 8, № 1. С. 114–123.
36. An V.V., Arkhipov V.A., Ilyin A.P., **Korotkikh A.G.**, Kwon Y.-S., Tkhopov D.T. Fabrication, properties and application of electroexplosive aluminum nanopowders in highly energetic materials // Applied Particle Technology: Proceedings / Edited by H. Eichele. – Nuremberg, Germany: University of Applied Sciences. 2006. No. 14. P. 39–45.
37. Arkhipov V.A., **Korotkikh A.G.**, Kuznetsov V.T., Vorozhtsov A.B. Ignition and combustion of propellants containing aluminum nanoparticles // Applied Particle Technology: Proceedings / Edited by H. Eichele. – Nuremberg, Germany: University of Applied Sciences. 2006. No. 14. P. 69–89.
38. **Коротких А.Г.** Скорость горения высокоэнергетических материалов при резком сбросе давления в камере сгорания // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Матер. VI Всерос. науч. конфер. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2008. С. 133–135.
39. Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., **Коротких А.Г.**, Певченко Б.В., Попок Н.И., Савельева Л.А. Регулирование скорости горения ВЭМ с нанопорошками металлов // Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение: Доклады IV Междунар. конфер. «НЕМs-2008». – Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай», 2008. С. 128–130.
40. Архипов В.А., Бондарчук С.С., **Коротких А.Г.** Режимы горения смесевых высокоэнергетических материалов при резком сбросе давления в камере сгорания // Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах (ICOC-2008): Сб. трудов VI Всерос. конфер. – Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2008. С. 132–135.
41. Arkhipov V.A., **Korotkikh A.G.**, Evseenko I.O. Ignition of solid propellants based on ammonium nitrate by laser radiation // Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere / Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, and A.M. Starik. – M.: TORUS PRESS, 2009. P. 255–256.
42. Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., **Korotkikh A.G.**, Sakovich G.V., Vorozhtsov A.B. The comparative analysis of nonstationary burning rate of solid propellants // Proceedings of 8<sup>th</sup> International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion (8-ISICP). – Cape Town: University of Stellenbosch South Africa, 2009. P. 168–172.
43. Архипов В.А., **Коротких А.Г.** Расчет нестационарной скорости горения в рамках феноменологической теории // Фундаментальные основы баллистического проектирования: Сб. матер. Всерос. науч.-технич. конфер. – СПб.: Балт. гос. тех. ун-т, 2010. С. 103–106.
44. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Евсеенко И.А. Особенности зажигания высокоэнергетических материалов монохроматическим потоком // Труды Томского государственного университета. Т. 276. Сер. физико-математическая. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. С. 70–72.
45. Arkhipov V.A., **Korotkikh A.G.**, Gromov A.A. Influence of the

composition of HEMs formulation on the ignition characteristics by laser radiation // International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (2011 IASPEP): Proceedings. – Beijing: Beijing Institute of Technology. P. 487–490.

46. Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Федоров Н.М. Влияние компонентного состава гетерогенных систем на характеристики зажигания тепловым излучением // Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах (ICOS 2011): Сб. трудов VII Всероссийской конференции. – Ижевск: РИО ИПМ УрО РАН, 2011. С. 43–48.

47. Физика и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих газовых средах / Громов А.А., Ильин А.П., Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Хабас Т.А., Попенко Е.М., Дитц А.А., Толбанова Л.О. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 332 с.

48. Горение нанопорошков металлов / Громов А.А., Ильин А.П., Архипов В.А., **Коротких А.Г.**, Хабас Т.А., Попенко Е.М., Дитц А.А., Толбанова Л.О., Строкова Ю.И. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.