

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ НА ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ПРИ СУБАТМОСФЕРНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

В. А. Архипов¹, М. В. Горбенко², Т. И. Горбенко³, Л. А. Савельева³

¹Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск

²Томский государственный университет, 634050 Томск

³НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета, 634050 Томск
leva@niipmm.tsu.ru

Представлены результаты экспериментального исследования горения смесевых твердых топлив на двойном окислителе (перхлорат аммония/октоген) в диапазоне давлений $0.03 \div 0.1$ МПа. Исследованы системы, содержащие порошок алюминия микронных размеров (АСД-4) и ультрадисперсный порошок алюминия марки «Alex». Показано, что замена АСД-4 на «Alex» в топливных системах приводит к росту скорости горения. Выявлено влияние дисперсности алюминия и коэффициента избытка окислителя на показатель в степенном законе скорости горения. Определена область значений коэффициента избытка окислителя, соответствующая эффективной замене микронного алюминия на ультрадисперсный, для которой показатель в степенном законе скорости горения снижается.

Ключевые слова: смесевое твердое топливо, субатмосферные давления, ультрадисперсный порошок алюминия, перхлорат аммония, октоген, закон скорости горения.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время повысился интерес к использованию ультрадисперсных порошков алюминия (средний размер частиц ≈ 0.1 мкм) при разработке перспективных высокоэнергетических твердых топлив для двигательных установок ракетно-космических комплексов. Предварительные исследования в ряде лабораторий России, США, Италии, Франции и других стран показали, что введение ультрадисперсных порошков алюминия (УДП Al) в состав смесевых твердых топлив (СТТ) позволяет регулировать скорость горения, снижать время задержки воспламенения, повышать полноту сгорания алюминия, снижать потери удельного импульса [1–8]. Поведение УДП Al в волне горения значительно отличается от поведения традиционно используемых в СТТ порошков алюминия микронных размеров. Механизм влияния УДП Al на процесс горения еще недостаточно изучен, следствием чего являются подчас противоречивые экспери-

ментальные данные, публикуемые разными авторами.

Исследование стационарного горения топливных систем с УДП Al в диапазоне субатмосферных давлений представляет как научный, так и практический интерес. Данные о пределах горения топлив в условиях вакуума важны для космических ракетных двигателей и энергоустановок, а также позволяют анализировать механизм распространения волны горения в условиях малого вклада газофазных реакций. При понижении давления химические реакции в газе идут медленнее, что способствует более яркому проявлению механизма влияния исходных компонентов, их соотношений и вводимых добавок на характеристики горения исследуемых систем. Экспериментальные данные, относящиеся к интервалу субатмосферных давлений, немногочисленны. В работе [9] рассматривалось горение смесей окислителей и органических горючих в интервале давлений $0.02 \div 0.1$ МПа. Авторами отмечено, что в указанном диапазоне давлений для стехиометрических безметалльных систем на основе перхлората аммония (ПХА) и органического горючего зависимость скорости горения от давления существенно усиливается по сравнению со «средними» давлениями (значение показателя в степенном законе скорости горения

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32729, 05-08-18237) и Государственного контракта № 02.513.11.3009 по теме «Высокоэнергетические нанокompозиты», выполняемой в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы».

$\nu = 0.7 \div 0.75$). При этом для ряда таких систем зависимость $u(p)$ при $p \leq 0.1$ МПа близка к линейной ($\nu = 1$). Сильная зависимость $u(p)$ для систем с газифицирующимися компонентами при низких давлениях может быть связана с тем, что в этих условиях смещение компонентов успеваеет завершиться в зоне прогрева и горение идет в кинетическом режиме [9]. В работах [10, 11] изучалось горение стехиометрических составов на основе перхлората калия и перхлората аммония с металлами в условиях вакуума. В работе [10] отмечено, что заряды на основе ПХА с частицами алюминия диаметром $D \leq 1$ мкм горели в вакууме ($p \approx 1.33 \cdot 10^{-6}$ МПа) только при подогреве до температуры, превышающей 470 К, при этом горение протекало очень энергично, со взрывом.

Исследованию горения СТТ с УДП Al при субатмосферных давлениях посвящены лишь единичные публикации, в частности работа [7], где рассматривалось горение перхлоратных топлив на инертном горючем-связующем, содержащих алюминий микронного размера и УДП Al, в диапазоне давлений 0.01 \div 0.1 МПа. Образцы горели устойчиво, скорость горения систем, содержащих УДП Al, была в 3–5 раз выше, чем для систем с алюминием микронного размера. Замена микронного порошка алюминия на УДП Al привела к увеличению показателя ν от 0.77 до 1.03 в указанном диапазоне давлений.

Появление высокопроизводительных технологий получения ультрадисперсных порошков алюминия и возможность их использования в качестве высокоэнергетических компонентов современных топлив требует всестороннего изучения горения таких СТТ, в том числе и при субатмосферных давлениях. В перспективных топливах используют двойной окислитель перхлорат аммония (ПХА) — нитрамин (октоген или гексоген) и до 20 % порошка алюминия. Частичная замена ПХА на октоген (НМХ) позволяет повысить удельный импульс и снизить содержание экологически опасного хлорида водорода в продуктах сгорания. Однако при наличии в топливе компонентов типа октогена или гексогена, образующих при распаде оксиды азота, регулирование показателя в степенном законе скорости горения затруднено. Авторы [12] отмечают сильную зависимость скорости горения таких топлив от давления, что приводит к нарушению стабиль-

ной работы двигателя. Отсутствуют необходимые данные по управлению процессом горения перхлоратных топливных систем, содержащих циклические нитрамины и УДП Al. Целью настоящей работы является определение влияния УДП Al и оценка механизма его действия при горении СТТ на двойном окислителе ПХА/НМХ, а также определение возможности регулирования баллистических характеристик исследуемых топлив при варьировании коэффициента избытка окислителя в интервале давлений 0.03 \div 0.1 МПа.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Определение влияния природы окислителя на термодинамические характеристики топливных систем на инертном горючем-связующем СКДМ-80 проведено путем расчетов по программе «Астра-4». Кроме ПХА и НМХ в качестве окислителя рассматривали нитрат аммония (НА) и двойные окислители. В табл. 1 приведены рассчитанные значения адиабатической температуры горения T_{ad} , удельного импульса I , содержания HCl в продуктах сгорания на срезе сопла для топливных систем с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.4$, содержащих 15 % алюминия. В двойных окислителях соотношение компонентов взято равным 1:1. Расчеты удельного импульса I проведены при стандартном значении степени расширения $p/p_a = 40/1$, где p — давление в камере сгорания, p_a — давление продуктов сгорания на срезе сопла. Результаты расчетов показали, что выбранная для исследований базовая система на двойном окислителе ПХА/НМХ обладает более высоким значением расчетного удельного импульса ($I \approx 270$ с) сре-

Таблица 1

Термодинамические характеристики твердотопливных систем

Окислитель	T_{ad} , К	I , с	HCl, 10^{-6} моль/кг
НА	2 101	241	—
ПХА	2 649	259	5.5
ПХА/НА	2 398	250	2.8
НА/НМХ	2 585	258	—
ПХА/НМХ	2 931	270	3.0
НМХ	3 255	281	—

ди представленных классов топлив (кроме топлива на основе НМХ) и содержит хлорида водорода в продуктах сгорания в 1.8 раза меньше по сравнению с топливной системой на основе ПХА. Базовая система обладает совместимостью используемых традиционных компонентов, технологична и безопасна в изготовлении по сравнению с системами на основе НМХ.

Для выбранной базовой системы с двойным окислителем ПХА/НМХ были проведены соответствующие термодинамические расчеты для пяти составов (табл. 2) при варьировании коэффициента избытка окислителя в диапазоне $\alpha = 0.3 \div 0.8$ (степень расширения $p/p_a = 40/1$). Результаты термодинамических расчетов (рис. 1) показали, что при увеличении коэффициента избытка окислителя в этом диапазоне значений наблюдается повышение адиа-

батической температуры горения от 2300 до 3700 К. Расчетная зависимость удельного импульса от коэффициента избытка окислителя имеет максимум в области $\alpha = 0.6 \div 0.7$, характерный для большинства СТТ [13]. Термодинамическими расчетами показано, что в диапазоне $\alpha = 0.3 \div 0.6$ в камере сгорания увеличивается содержание нитрида алюминия AlN. Количественное содержание AlN фиксируется на уровне следов, но существенен сам факт его наличия в продуктах сгорания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались модельные составы СТТ, включающие ПХА ситовой фракции $160 \div 315$ мкм, НМХ ситовой фракции $200 \div 630$ мкм, инертное горючее-связующее на основе каучука СКДМ-80 и порошок алюминия (15 %). В качестве отверждающего реагента использован ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол, что позволило отверждать композиции при комнатной температуре. Пределы изменения коэффициента избытка окислителя базовой системы выбраны в диапазоне $0.3 \div 0.55$, что обеспечивало технологичность изготовления модельных топлив. Компонентный состав исследованных СТТ представлен в табл. 2. Варьирование α осуществлялось за счет изменения соотношения окислителя и горючего-связующего.

Модельные топлива отличались только дисперсностью частиц используемого алюминия. Другие компоненты и их соотношения были одинаковы в пределах конкретного значения коэффициента избытка окислителя α . Соотношение ПХА и НМХ в составе двойного окислителя составляло 1/1. Для исследования влияния дисперсности порошка алюминия на характеристики рассмотренных композиций СТТ использовали порошок микронных размеров (АСД-4) или ультрадисперсный порошок («Alex»). Основные характеристики этих порошков приведены в табл. 3 [14, 15], где D_{43} — среднемассовый диаметр частиц, ρ — насыпная плотность, S — удельная поверхность, Al^* — массовое содержание активного алюминия, T_1 — температура начала окисления, β — степень превращения (степень окисленности) алюминия в определенном интервале температур. Параметры T_1 и β характеризуют активность порошков алюминия в процессах горения и определяются по данным диффе-

Таблица 2
Состав модельных топлив

Номер состава	α	Содержание компонентов, %			
		Al	ПХА	НМХ	СКДМ-80
1	0.3	15.0	32.2	32.2	20.6
2	0.4	15.0	35.5	35.5	14.0
3	0.45	15.0	36.8	36.8	11.4
4	0.5	15.0	37.9	37.9	9.2
5	0.55	15.0	38.8	38.8	7.4

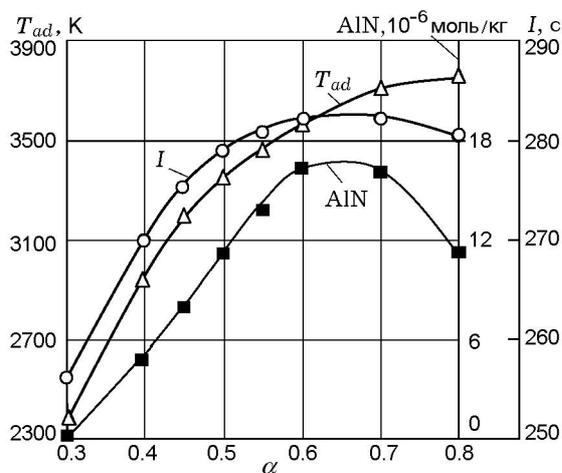


Рис. 1. Расчетные зависимости удельного импульса, адиабатической температуры горения и содержания AlN в продуктах сгорания от коэффициента избытка окислителя ($p/p_a = 40/1$)

Таблица 3
Характеристики используемых порошков алюминия [14, 15]

Марка Al	D_{43} , мкм	Al*, %	ρ , г/см ³	T_1 , К	β при T_1 , %	S , м ² /г
АСД-4	7.34	98.0	1.06	1063	6 ÷ 7	0.5
«Alex»	0.18	85.8	0.28	773	20 ÷ 25	13.9

ренциального термического анализа при неизотермическом окислении в воздухе [8].

Дополнительно (для проведения сравнительного анализа) проведена серия экспериментов с составом на перхлоратном окислителе ($\alpha = 0.7$) в том же диапазоне давлений.

Образцы СТТ формовались методом проходного прессования, который обычно используется для топливных систем на основе вязких органических горючих-связующих. Топливную массу с помощью пуансона постепенно продавливали по фторопластовой сборке, нижняя часть которой представляет собой перфорированную пластину с отверстиями диаметром 2 ÷ 3 мм. Такая технология позволяет исключить образование пустот в образце в процессе прессования. Из одной порции смеси формовалось 3–4 образца СТТ диаметром 10 мм и длиной 30 мм. Полученные образцы отверждались при комнатной температуре в течение 24 ч. Отбраковку образцов проводили по критериям механической целостности и по значениям плотности. Для исследования использовали образцы, разброс плотности которых не превышал 0.02 г/см³. Оценку пористости образцов проводили по формуле [8]

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_e}{\langle \rho \rangle}\right) \cdot 100 \%,$$

где ρ_e — измеренная плотность реального образца; $\langle \rho \rangle$ — средняя плотность, рассчитанная в предположении сплошности образца. При этом

$$\langle \rho \rangle = \left(\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\rho_i} \right)^{-1},$$

где z_i , ρ_i — массовые доли и плотности топливных компонентов. Значения плотности и пористости (Π) для составов 1, 2, 4 приведены в табл. 4.

Все модельные образцы, исследованные в настоящей работе, изготовлены по рассмотренной технологии, независимо от дисперсности используемого порошка алюминия и значений коэффициента избытка окислителя. Следует отметить, что при изготовлении топливной массы, содержащей УДП Al, проводилось более тщательное и продолжительное перемешивание компонентов для обеспечения их равномерного распределения в объеме образца.

Схема экспериментальной установки для изучения процесса горения в диапазоне давлений 0.01 ÷ 0.10 МПа приведена на рис. 2. Исследования проводили под вакуумным колпаком. Поджигание образца осуществляли электрозапалом, который после воспламенения отводи-

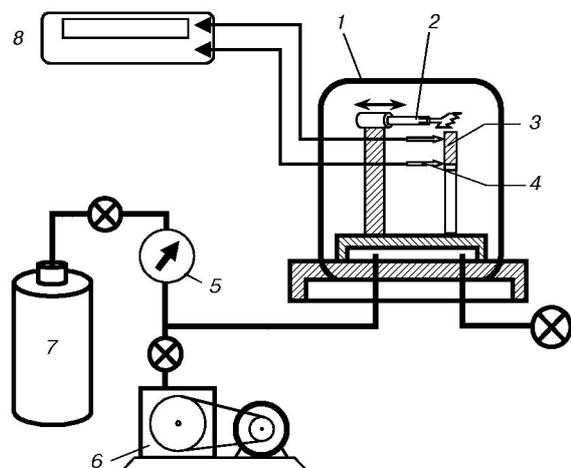


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
1 — вакуумный колпак, 2 — электрозапал с электромагнитом, 3 — исследуемый образец, 4 — термопары, 5 — манометр, 6 — вакуумный насос с электродвигателем, 7 — ресивер, 8 — осциллограф

Таблица 4
Плотность и пористость образцов

Номер состава	АСД-4		«Alex»		ρ_t , г/см ³
	ρ_e , г/см ³	Π , %	ρ_e , г/см ³	Π , %	
1	1.61	1.2	1.55	4.9	1.63
2	1.69	1.7	—	—	1.72
4	1.78	2.7	1.76	3.8	1.83

ли от образца магнитом. Прохождение фронта волны горения регистрировали с помощью термопар. Давление в системе определяли с использованием вакуумметра. Необходимое разрежение в системе создавали вакуумным насосом. Для уменьшения колебаний давления в процессе проведения опыта использовали ресивер. Сигнал с термопар подавался на осциллограф. Скорость горения определяли как отношение базового расстояния между термопарами к времени прохождения фронта пламени между спаями термопар. Через окно в вакуумном колпаке осуществляли визуальное наблюдение за горением образцов. Исследовали образцы торцевого горения цилиндрической формы высотой $25 \div 30$ мм, диаметром 10 мм, бронированные по боковой поверхности двумя слоями клея БФ. Для каждого значения давления проводили $3 \div 7$ дублирующих опытов. Статистическая обработка результатов выполнялась с помощью стандартного пакета MathCad «Statistika» в предположении, что распределение случайных погрешностей результатов измерений является нормальным. Относительная погрешность измерений скорости горения при доверительной вероятности 0.95 не превышала $10 \div 15$ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты измерения скорости горения топливных систем 1–5 (см. табл. 2) в диапазоне давлений $0.03 \div 0.1$ МПа представлены на рис. 3, 4. Исследуемые системы отличаются дисперсностью алюминия и коэффициентом избытка окислителя.

Нижний предел горения по давлению

Системы на смешанном окислителе ПХА/НМХ с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.3$, содержащие как АСД-4, так и «Alex», не горят при давлениях $p < 0.05$ МПа. Повышение значения α в этих системах до $\alpha = 0.4 \div 0.5$ (для систем с АСД-4) и $\alpha = 0.45 \div 0.55$ (для систем с «Alex») приводит к расширению нижнего предела устойчивого горения до значения $p = 0.04$ МПа (см. рис. 3, 4).

Для систем на перхлоратном окислителе с $\alpha = 0.7$ при варьировании массового содержания (15 и 20 %) и дисперсности (АСД-4 и «Alex») порошка алюминия наблюдалось

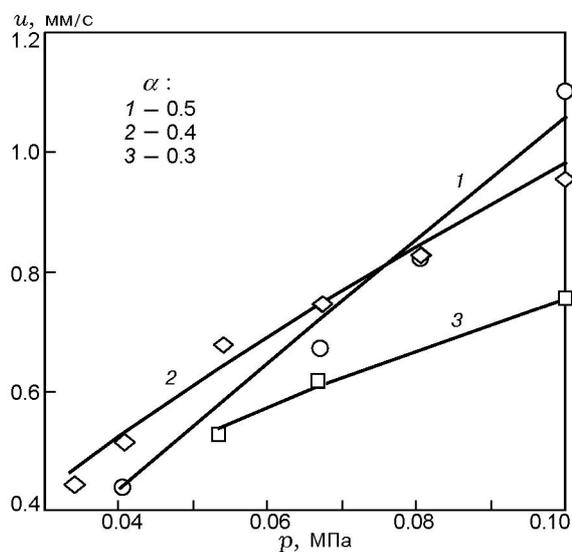


Рис. 3. Зависимость скорости горения топливных систем с АСД-4 от давления

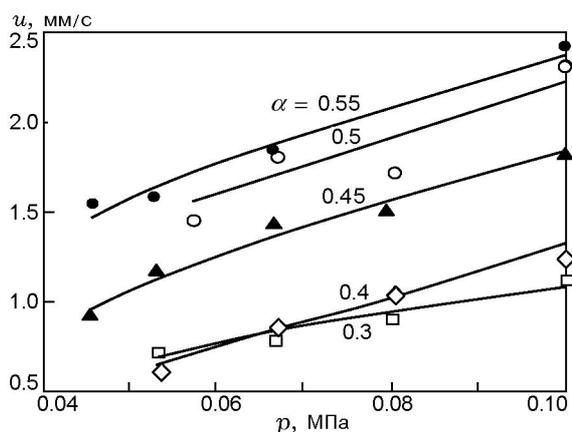


Рис. 4. Зависимость скорости горения топливных систем с УДП Al «Alex» от давления

устойчивое горение во всем исследованном диапазоне давлений $p = 0.03 \div 0.1$ МПа.

Таким образом, дисперсность порошка алюминия для исследованных составов не влияет на нижний предел горения по давлению. Повышение коэффициента избытка окислителя расширяет диапазон низких давлений устойчивого горения. Об этом, в частности, свидетельствует устойчивое горение при $p = 0.03$ МПа перхлоратных систем с $\alpha = 0.7$.

Скорость горения

Результаты проведенных экспериментов показали существенное влияние коэффициента

избытка окислителя и дисперсности порошка алюминия на уровень скорости горения.

Для составов с АСД-4 увеличение α от 0.3 до 0.5 приводит к росту скорости горения в 1.3 ÷ 1.5 раза (см. рис. 3). Для составов с «Alex» увеличение α от 0.3 до 0.55 ведет к более интенсивному увеличению скорости горения — в 2 ÷ 2.5 раза (см. рис. 4).

При замене порошка микронных размеров (АСД-4) на УДП Al («Alex») для всех исследованных составов наблюдалось значительное увеличение скорости горения. Эффективность K_u систем с УДП Al по отношению к системам, содержащим АСД-4, при прочих равных условиях оценивали как отношение скорости горения систем с УДП Al к скорости горения систем с АСД-4. На рис. 5 приведены зависимости эффективности $K_u(p)$ для систем на

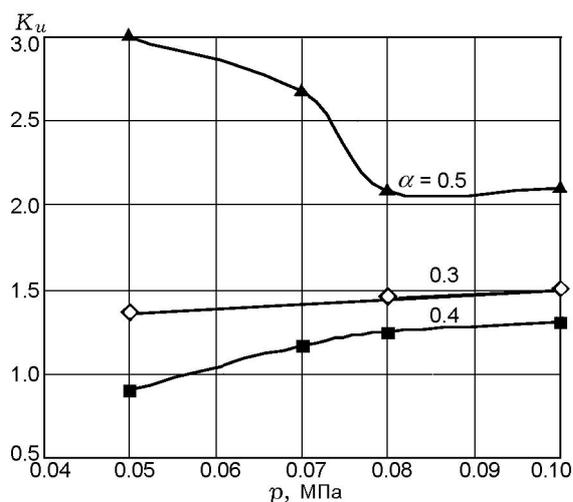


Рис. 5. Эффективность замены порошка АСД-4 на УДП Al «Alex»

смешанном окислителе ПХА/НМХ. Обнаружено, что зависимость $K_u(\alpha)$ немонотонна: кривые $K_u(p)$ располагаются в последовательности $\alpha = 0.5 - 0.3 - 0.4$. Для систем с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.3$ и 0.4 характерно снижение K_u с уменьшением давления. Для систем с $\alpha = 0.5$ отмечается противоположная тенденция — резкое увеличение K_u с понижением давления. Увеличение скорости горения при замене АСД-4 на «Alex» составляет $K_u = 0.8 \div 3.0$ для составов на смешанном окислителе. Для топливной системы на основе перхлоратного окислителя с $\alpha = 0.7$ замена АСД-4 на УДП Al также позволяет увеличить скорость горения в 1.7 ÷ 2.6 раза (табл. 5).

Таким образом, в диапазоне давлений $p = 0.03 \div 0.1$ МПа для исследованных композиций СТТ наблюдается значительное возрастание скорости горения при замене порошка алюминия микронных размеров на ультрадисперсный и при увеличении коэффициента избытка окислителя α топливной композиции.

Отметим, что полученные закономерности влияния дисперсности алюминия на повышение скорости горения независимо от типа окислителя и величины α согласуются с результатами, полученными в диапазоне высоких давлений $p = 4 \div 7$ МПа [2, 5].

Чувствительность скорости горения к изменению давления

Производную от скорости горения по давлению можно представить в виде [16]

$$\frac{\partial u}{\partial p} = \nu \frac{u}{p},$$

где

$$\nu = \frac{p}{u} \frac{\partial u}{\partial p} = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} \quad (1)$$

— значение показателя в степенном законе скорости горения

$$u = u_1 \left(\frac{p}{p_{atm}} \right)^\nu. \quad (2)$$

Здесь u_1 — скорость горения при атмосферном давлении p_{atm} .

Выражение (1) для ν можно записать для любого закона, отличного от (2), но при этом параметр ν будет переменной величиной. Так, для линейного закона

Таблица 5
Характеристики горения систем на основе ПХА

p , МПа	Алюминий — 15 %		K_u	Алюминий — 20 %		K_u
	АСД-4	«Alex»		АСД-4	«Alex»	
	u , мм/с			u , мм/с		
0.1	1.14	2.13	1.9	1.33	2.29	1.71
0.05	0.72	1.65	2.3	0.81	—	—
0.04	0.56	1.26	2.3	0.62	—	—
0.03	0.37	0.96	2.6	—	—	—
ν	0.83	0.60	—	0.81	—	—

$$u = a + bp,$$

где a, b — экспериментальные размерные константы, можно записать

$$\nu = \frac{bp}{a + bp}. \quad (3)$$

При этом, подставляя (3) в (1), получим

$$\frac{\partial u}{\partial p} = \frac{bp}{a + bp} \frac{u}{p} = b.$$

Поэтому параметр ν удобно использовать для оценки чувствительности скорости горения к изменению давления безотносительно к предположению о наличии степенного закона скорости горения. При обработке результатов проведенных экспериментов была принята зависимость (2), которую можно рассматривать как аппроксимацию в исследованном диапазоне давлений.

Значения параметров u_1, ν для топливных композиций 1–5 (см. табл. 2) представлены в табл. 6. Для систем, содержащих УДП Al, зависимость $\nu(\alpha)$ имеет максимум в области $\alpha = 0.35 \div 0.40$. Для систем с АСД-4 наблюдается монотонное возрастание ν при увеличении α . Можно выделить две области, в которых замена АСД-4 на УДП Al оказывает влияние на показатель в степенном законе скорости горения. Так, в интервале $\alpha = 0.3 \div 0.45$ значение ν выше в составах с УДП Al, чем в составах с АСД-4. Эффективная замена АСД-4 на УДП Al, приводящая к снижению ν по отношению к системам, содержащим микронный алюминий, возможна при $\alpha > 0.45$. Полученная закономерность для систем на двойном окислителе ПХА/НМХ, содержащих УДП Al, позволяет определить границы возможного роста и

снижения значений ν в зависимости от коэффициента избытка окислителя системы. Данные результаты могут быть использованы при разработке рецептур топлив с регулируемым законом скорости горения, а также для проведения сравнительного анализа результатов других авторов по влиянию УДП Al на такую важную характеристику, как показатель в степенном законе скорости горения.

Для топливных систем на основе перхлората аммония ($\alpha = 0.71$) замена 15 % АСД-4 соответствующим количеством УДП Al приводит к снижению ν от 0.83 до 0.60 (см. табл. 5). Увеличение содержания алюминия микронного размера в составе топливной системы от 15 до 20 % не вызывает существенного изменения значения ν . Влияние дисперсности алюминия на показатель ν при соответствующем значении α согласуется с опубликованными данными, полученными при высоких давлениях [1, 2].

Таким образом, ввиду очевидной практической значимости полученной зависимости $\nu(\alpha)$ представляет интерес проведение дополнительных экспериментальных исследований горения рассмотренных топливных композиций с более мелким шагом варьирования коэффициента избытка окислителя.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Устойчивость горения металлизированных систем на основе как ПХА, так и двойного окислителя ПХА/НМХ в области субатмосферных давлений позволяет сделать заключение, что начальный процесс термического разложения протекает в реакционном слое конденсированной фазы топливной системы и является суммарно-экзотермическим процессом.

При горении топлива в диапазоне субатмосферных давлений пламена более растянуты, отдалены от поверхности, что уменьшает поток тепла от пламени к поверхности. На уровень скорости горения влияет дисперсность алюминия. Образование узкого прогретого слоя в топливах, содержащих УДП Al, определяется природой последнего. УДП Al характеризуют как аэрогель [17], теплопроводность которого существенно ниже теплопроводности микронного алюминия. Природа металлического горючего формирует теплопроводность топливной системы в целом. Установленный новый эффект: повышение эффективности замены АСД на УДП Al по мере снижения давления, справедливое только при $\alpha \geq$

Таблица 6
Константы в законе скорости горения систем на двойном окислителе в диапазоне давлений 0.03 ÷ 0.10 МПа

α	АСД-4		«Alex»	
	u_1 , мм/с	ν	u_1 , мм/с	ν
0.3	0.73	0.53	1.08	0.70
0.4	0.98	0.68	1.32	1.13
0.45	—	—	1.85	0.79
0.5	1.06	0.96	2.23	0.65
0.55	—	—	2.39	0.59

0.5, — позволяет предположить, что основное влияние УДП Al в условиях проведенных экспериментов происходит в конденсированной фазе.

Влияние повышения коэффициента избытка окислителя на нижний предел горения по давлению и на уровень скорости горения в рассмотренном диапазоне давлений указывает на то, что процесс, протекающий в продуктах разложения конденсированной фазы топлива, является также суммарно-экзотермическим. Тепловыделение за счет реакций в смеси продуктов разложения превышает теплотери, при этом температура смеси повышается, что ведет к увеличению влияния газофазных процессов. Таким образом, для исследованных металлизированных систем на основе ПХА и ПХА/НМХ при увеличении α доминирующее влияние на горение оказывает энерговыделение за счет реакций в конденсированной фазе, а также возрастающее энерговыделение от газофазных реакций.

Экспериментальные исследования СТТ на двойном окислителе ПХА/НМХ показали, что зависимость $\nu(\alpha)$, имеющая точку экстремума, наблюдается только для систем с УДП Al. Это, по-видимому, связано с особенностями поведения УДП Al в волне горения. На характер зависимости $\nu(\alpha)$ для систем, содержащих УДП Al, существенное влияние оказывает энергетический вклад от окислительных реакций образования оксида алюминия и нитрида алюминия. Известно, что для порошков алюминия микронных размеров при горении в воздухе характерно образование оксида алюминия, а нитрид алюминия образуется в незначительных количествах (на уровне следов). При горении УДП Al в составе гелеобразных и смесевых топлив, содержащих «Alex», в продуктах сгорания образуется до 50 % AlN [8, 15, 17]. Химическое связывание азота необходимо учитывать, поскольку этот процесс значительно снижает теплоту горения топлива. При низких температурах горение УДП Al сопровождается образованием Al_2O_3 , Al_2O и AlN с выделением тепла. При высоких температурах (≈ 2800 K) единственным источником тепла является реакция окисления алюминия до Al_2O_3 , в то время как образование AlN протекает с поглощением тепла [17, 18]. Это замедляет скорость параллельных химических реакций, что снижает суммарную скорость горения. Данный эффект должен усиливаться при увеличении коэффициента избытка окислителя топливных систем, так как с

ростом содержания окислителя в системе повышается содержание оксидов азота или чистого азота в продуктах разложения и, как следствие, интенсифицируется образование нитрида алюминия.

ВЫВОДЫ

- Полученные экспериментальные данные показывают, что повышение коэффициента избытка окислителя для смесевых твердых топлив, независимо от природы металлического горючего, расширяет диапазон субатмосферных давлений устойчивого горения. Замена алюминия микронных размеров на УДП Al в исследованном диапазоне давлений $0.03 \div 0.1$ МПа увеличивает скорость горения в 1.5 и более раза.

- Показано, что в смесевых твердых топливах на двойном окислителе ПХА/НМХ, содержащих «Alex», в диапазоне субатмосферных давлений зависимость $\nu(\alpha)$ имеет максимум.

- Установлено, что эффективная замена АСД-4 на УДП Al, приводящая к снижению ν в степенном законе скорости горения, возможна при $\alpha \geq 0.5$. Экспериментами, проведенными в области субатмосферных давлений, показано, что в системах с высоким значением α влияние УДП Al проявляется в основном в конденсированной фазе.

- Варьирование коэффициента избытка окислителя дает возможность целенаправленно регулировать показатель в степенном законе скорости горения смесевых твердых топлив на смешанном окислителе с УДП Al. Полученные при субатмосферных давлениях зависимости $\nu(\alpha)$ позволяют оценить границы эффективной замены микронного алюминия на УДП Al с целью варьирования параметра $\nu = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p}$, который характеризует чувствительность скорости горения этих топлив к изменению давления. Представляет интерес проведение детальных исследований при повышенных давлениях с целью установления закономерностей горения топлив с УДП Al при вариации коэффициента избытка окислителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simonenko V. N., Zarko V. E. Comparative study of the combustion behavior of composite

- propellants containing ultra fine aluminum // *Energetic Materials: 30th Intern. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999*. P. 21-1-21-14.
2. **Архипов В. А., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Савельева Л. А.** Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций // *Хим. физика*. 2004. Т. 23, № 9. С. 18-21.
 3. **Пивкина А. Н., Фролов Ю. В., Иванов Д. А.** Наноразмерные компоненты высокоэнергетических систем: структура, термическое поведение и горение // *Физика горения и взрыва*. 2007. Т. 43, № 1. С. 60-65.
 4. **Попенко Е. М., Громов А. А., Шамина Ю. Ю. и др.** Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем // Там же. С. 54-59.
 5. **Де Лука Л. Т., Галфетти Л., Северини Ф. и др.** Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 41, № 6. С. 80-94.
 6. **Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Vorozhtsov A. V., et al.** Transient burning of nanoaluminized solid propellants // *Proc. of 2nd European Conf. for Aerospace Sciences (EUCASS)*, 2007. P. 1-8.
 7. **DeLuca L. T., Bandera A., Galfetti L., et al.** Micro and nano aluminized solid propellants behavior under transient burning conditions // *Intern. Astronaut. Conf., Valencia, Spain, 2006*.
 8. **Физика и химия нанопорошков металлов в азотсодержащих газовых средах** / Под ред. А. А. Громова. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007.
 9. **Бахман Н. Н., Беляев А. Ф.** Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
 10. **Горение порошкообразных металлов в активных средах** / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. М.: Наука, 1972.
 11. **Исаев Н. А., Качушкин В. И., Ксенофонов С. И. и др.** Исследование горения конденсированных систем при низких давлениях // *Физика горения и методы ее исследования: Сб. статей*. Чебоксары, 1977. Вып. 7. С. 6-12.
 12. **Попенко Е. М., Сергиенко А. В., Соколов Е. В.** Разработка селективных модификаторов горения для снижения зависимости скорости горения ТРТ с нитраминными компонентами от давления // *Проблемы энергетических материалов: Сб. тр. Всерос. науч.-техн. конф. «Успехи в специальной химии и химической технологии» РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2005*. Ч. 2. С. 84-89.
 13. **Алемасов В. К., Дрегаллин А. Ф., Тишин А. П.** Теория и расчет ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1980.
 14. **Архипов В. А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г., Лернер М. И.** Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // *Горн. журн. Спец. вып. Цветные металлы*. 2006. № 4. С. 58-64.
 15. **Архипов В. А., Савельева Л. А., Синопина Е. С.** Характеристики воспламенения гелеобразных композиций // *Изв. вузов. Физика*. 2006. № 6. Приложение. С. 11-15.
 16. **Зельдович Я. Б.** Горение пороха при переменном давлении // *Теория горения порохов и взрывчатых веществ*. М.: Наука, 1982. С. 278-300.
 17. **Ильин А. П., Громов А. А.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002.
 18. **Громов А. А.** Закономерности нитридообразования при горении нанопорошков алюминия в воздухе и азот-кислородных газовых смесях // *Изв. вузов. Физика*. 2006. № 6. Приложение. С. 52-56.

*Поступила в редакцию 20/II 2008 г.,
в окончательном варианте — 1/IX 2008 г.*