

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ДИСПЕРСНОСТИ АЛЮМИНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С БЕСХЛОРНЫМ ОКИСЛИТЕЛЕМ

В. А. Архипов^{1,2}, Т. И. Горбенко³, М. В. Горбенко³, А. В. Пестерев²,
Л. А. Савельева¹

¹НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета, 634050 Томск
leva@niipmm.tsu.ru

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск

³Томский государственный университет, 634050 Томск

Представлены результаты экспериментального исследования скорости стационарного горения и содержания твердых веществ в продуктах сгорания смесевых композиций с бесхлорным окислителем и активным горючим-связующим в диапазоне давлений 0.025 ÷ 6.0 МПа. Проанализировано влияние каталитических добавок (диоксида кремния и сажи), дисперсности порошка алюминия и технологии изготовления образцов на характеристики горения рассмотренных смесевых композиций.

Ключевые слова: смесевые композиции, бесхлорный окислитель, нитрат аммония, активное горючее-связующее, ультрадисперсный порошок алюминия, каталитические добавки, скорость стационарного горения, продукты сгорания, содержание конденсированных веществ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возросли требования к экологической безопасности продуктов сгорания смесевых композиций (СК), применяемых в двигательных установках и газогенераторах широкого назначения. Одним из перспективных направлений создания экономичных и экологически чистых СК является замена традиционно используемого перхлората аммония (ПХА) на бесхлорный окислитель — нитрат аммония. Характеристики горения нитрата аммония и композиций на его основе достаточно подробно рассмотрены в [1–4]. Смесевые композиции на основе нитрата аммония и инертных горючих-связующих обладают низкими энергетическими характеристиками и скоростью горения, а также не позволяют получать режим устойчивого горения при давлениях ниже 2 МПа. Для компенсации снижения энергетических характеристик таких систем в их состав вводят энергетические добавки — циклические нитраминаы (например, октоген (НМХ)), а также активные органические горючие-связующие (АГСВ) и ультрадисперсные порошки алюминия (УДП Al).

Введение УДП Al в состав СК позволяет кратно изменять скорость горения, снижает время задержки воспламенения, уменьшает размеры агломератов [5–8]. Однако полная замена алюминия микронных размеров промышленных марок АСД на УДП осложняет получение однородной массы СК с требуемыми физико-механическими свойствами, что приводит к большому разбросу данных по характеристикам стационарного горения таких систем. В связи с этим представляет интерес исследование характеристик горения СК с бидисперсными порошками алюминия.

При подборе каталитических добавок, регулирующих скорость горения металлизированных СК, как правило, исходят из их влияния на термическое разложение окислителей [1]. Однако вызывает интерес выбор эффективных каталитических добавок среди веществ, влияющих на взаимодействие металлического горючего с продуктами распада менее термостойких составляющих СК. Анализ данных из [9–12] показал, что диоксид кремния может быть катализатором, влияющим на горение металлизированных СК и снижающим содержание твердых конденсированных веществ в продуктах сгорания. В [9] установлено, что оксид-

ная пленка при горении частиц алюминия разрушается при взаимодействии Al_2O_3 и диоксида кремния за счет образования жидких эвтектик и карбида алюминия. Последняя реакция возможна, если взаимодействие Al_2O_3 с углеродом происходит в присутствии диоксида кремния. Известно также [1, 3], что добавка сажи обеспечивает горение нитратных систем при атмосферном давлении за счет повышения активности предпламенных процессов.

Исследование стационарного горения СК, содержащих УДП Al, в диапазоне от субатмосферных давлений до рабочих давлений в газогенераторах ($p \approx 6$ МПа) имеет как научный, так и практический интерес. Изучение характеристик горения при $p \leq 0.1$ МПа позволяет расширить знания о механизме распространения волны горения в условиях малого вклада газофазных реакций, а также представляет интерес в связи с возможностью их применения в газогенераторах, используемых в космической технике. Экспериментальные данные, относящиеся к интервалу субатмосферных давлений, немногочисленны. В работах [13, 14] изучалось горение металлизированных перхлоратных систем на основе инертного горючесвязующего в диапазоне $p = 0.01 \div 0.1$ МПа. В работе [8] показано, что в СК на основе двойного окислителя (ПХА/НМХ) и инертного горючесвязующего замена порошка алюминия микронных размеров на ультрадисперсный приводит к снижению показателя степени ν в законе скорости горения в диапазоне давлений $p = 0.03 \div 0.1$ МПа для смесей с коэффициентом избытка окислителя $\alpha \geq 0.45$, а в диапазоне $p = 0.1 \div 6.0$ МПа — для смесей с $\alpha \geq 0.55$.

Целью настоящей работы является исследование в широком диапазоне давлений ($0.025 \div 6.0$ МПа) характеристик горения алюминизированных смесевых композиций на основе нитрата аммония, нитрамина и активного горючесвязующего. В экспериментах определялось влияние дисперсности алюминия, каталитических добавок сажи и диоксида кремния, а также технологии изготовления образцов на скорость горения и содержание твердых веществ в продуктах сгорания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах исследовали модельные СК, включающие нитрат аммония марки ЖВ, энергетическую добавку НМХ, активное

горючесвязующее МПВТ-ЛД-70 (тетразольный сополимер, пластифицированный смесевым нитроэфирным пластификатором) и порошок алюминия. Коэффициент избытка окислителя исследуемых модельных систем $\alpha = 0.55$. Смесевые композиции отличались дисперсностью частиц порошка алюминия, типом каталитической добавки и технологией изготовления образцов. Для исследования влияния дисперсности металлического горючего на скорость горения использовали алюминий микронных размеров марки АСД-6 (удельная поверхность $S = 0.56$ м²/г) и ультрадисперсный порошок марки Alex ($S = 13.9$ м²/г), а также их смесь в соотношении 1:1. Каталитические добавки диоксида кремния (SiO_2), сажи и смеси этих катализаторов в соотношении 1:1 вводили в количестве 2 % сверх 100 % массы СК.

Таблица 1

Компонентный состав
модельных смесевых композиций

| СК | Массовое содержание компонентов, % | | | | |
|----|------------------------------------|------|------------------|------|-----------------------|
| | АСД-6 | Alex | SiO ₂ | сажа | сажа/SiO ₂ |
| A1 | 20 | — | — | — | — |
| A2 | 10 | 10 | — | — | — |
| A3 | — | 20 | — | — | — |
| B1 | 20 | — | — | — | — |
| B2 | 12 | 8 | — | — | — |
| B3 | 10 | 10 | — | — | — |
| B4 | 3 | 17 | — | — | — |
| B5 | — | 20 | — | — | — |
| C1 | 20 | — | 2 | — | — |
| C2 | 20 | — | — | 2 | — |
| C3 | 20 | — | — | — | 2 |
| C4 | 10 | 10 | 2 | — | — |
| C5 | 10 | 10 | — | 2 | — |
| C6 | 10 | 10 | — | — | 2 |
| C7 | — | 20 | 2 | — | — |
| C8 | — | 20 | — | 2 | — |
| C9 | — | 20 | — | — | 2 |

Примечание. Массовое содержание НА (30 %), НМХ (26 %) и АГСВ (24 %) для всех композиций одинаково.

Составы исследованных модельных СК приведены в табл. 1.

Для изучения влияния технологии изготовления образцов СК на характеристики горения составы А1–А3 готовили в вакуумном смесителе «Бэкон», а составы В1–В5 и С1–С9 — ручным способом без вакуумирования. Топливную массу формовали с помощью фторопластовой матрицы методом проходного прессования. Полученные образцы отверждали при комнатной температуре в течение 24 ч. Образцы имели форму цилиндров диаметром 10 мм и высотой $25 \div 30$ мм, разброс плотности не превышал 0.02 г/см^3 . Образцы бронировали по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне.

Часть экспериментов выполнена при атмосферном давлении на открытом воздухе. Скорость горения находили по времени сгорания образца заданной высоты. Образцы сжигали на текстолитовой подложке. Содержание конденсированных остатков определяли по соотношению массы осевших на подложку конденсированных частиц к массе исходного образца, относительная погрешность определения не превышала 1.5 %. Измерение стационарной скорости горения в диапазоне давлений $p = 0.02 \div 0.1$ МПа проводили в вакуумной установке [14]. Через кварцевое окно в вакуумном колпаке осуществляли видеозапись процесса. Скорость горения в диапазоне $p = 0.1 \div 6.0$ МПа измеряли в приборе постоянного давления, состоящем из герметичного сосуда, баллона высокого давления, заполненного азотом, и баллона-ресивера. Для каждого значения давления выполняли $3 \div 7$ дублирующих опытов. Экспериментальные данные по скорости горения осредняли, выбраковывая в необходимых случаях выпадающие точки. Скорость горения определяли методом перегорающих проволочек [15], погрешность которого не превышает $2 \div 3$ %. Для статистической обработки результатов использовали стандартный пакет MathCad «Statistika» в предположении, что распределение случайных погрешностей результатов измерений является нормальным. Относительная погрешность измерения скорости горения, связанная с разбросом характеристик образцов данного состава, при доверительной вероятности 0.95 не превышала 5 %. Значения доверительных интервалов приведены в таблицах с данными экспериментов. Экспериментальные данные аппроксими-

ровали степенным законом скорости горения

$$u = u_1(p/p_{atm})^\nu,$$

где u_1 , u — скорость горения СК соответственно при атмосферном давлении p_{atm} и при давлении p в камере газогенератора, ν — показатель степени.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Горение при атмосферном давлении

При исследовании горения СК при атмосферном давлении определяли влияние содержания УДП А1 в составе смешанного бидисперсного горючего АСД-6/Alex на скорость горения u и массовую долю шлаков в продуктах сгорания z . Исследуемые смесевые композиции В1–В5 (см. табл. 1) не содержали каталитических добавок, массовое содержание УДП А1 в составе металлического горючего варьировалось в диапазоне $0 \div 100$ %.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Видно, что с увеличением содержания УДП А1 монотонно возрастает скорость горения и снижается массовая доля конденсированных веществ в продуктах сгорания СК. Полная замена порошка алюминия микронных размеров (АСД-6) на УДП (Alex) приводит к увеличению скорости горения в 1.8 раза и к снижению содержания шлаков в 2.5 раза (см. табл. 2). При массовом содержании УДП А1 более 50 % эффекты увеличения u и снижения z с повышением дисперсности смешанного порошка алюминия менее существенны.

Анализ представленных результатов позволил выбрать оптимальное соотношение АСД-6/Alex в составе бидисперсного порошка алюминия, оно равно 50/50. При таком соотношении обеспечивается высокая скорость

Таблица 2
Характеристики горения модельных смесевых композиций при атмосферном давлении

| СК | АСД-6/Alex | u , мм/с | z , % |
|----|------------|-----------------|----------------|
| В1 | 100/0 | 1.01 ± 0.04 | 21.6 ± 0.3 |
| В2 | 60/40 | 1.21 ± 0.04 | 15.8 ± 0.2 |
| В3 | 50/50 | 1.66 ± 0.05 | 12.6 ± 0.2 |
| В4 | 15/85 | 1.78 ± 0.07 | 11.3 ± 0.1 |
| В5 | 0/100 | 1.86 ± 0.08 | 8.5 ± 0.1 |

горения, сравнимая со скоростью горения СК, содержащей УДП А1, а также технологичность изготовления однородных образцов СК.

Влияние катализаторов на скорость горения СК исследовали на модельных смесевых композициях С1–С9 (см. табл. 1), содержащих 2 % SiO_2 , или сажи, или их смеси в соотношении 1:1. В данных композициях варьировалось содержание УДП А1 в смешанном бидисперсном металлическом горючем. Эффективность катализатора K определяли как отношение скорости горения СК с катализатором к скорости горения аналогичной композиции без каталитической добавки.

Анализ экспериментальных данных показал, что введение каталитических добавок увеличивает скорость горения модельных смесевых композиций. При этом введение диоксида кремния увеличивает скорость на $10 \div 12\%$ независимо от дисперсности смешанного порошка алюминия. Повышение массового содержания SiO_2 до 4 % не привело к заметному изменению скорости горения рассмотренных СК. Для определения возможного механизма влияния SiO_2 на процесс горения была проведена дополнительная серия экспериментов по измерению скорости горения безметалльных СК аналогичного состава. Результаты показали, что введение $2 \div 10\%$ диоксида кремния не влияет на скорость горения безметалльных СК. Это позволяет предположить, что SiO_2 оказывает превалирующее влияние на горение алюминия в составе СК.

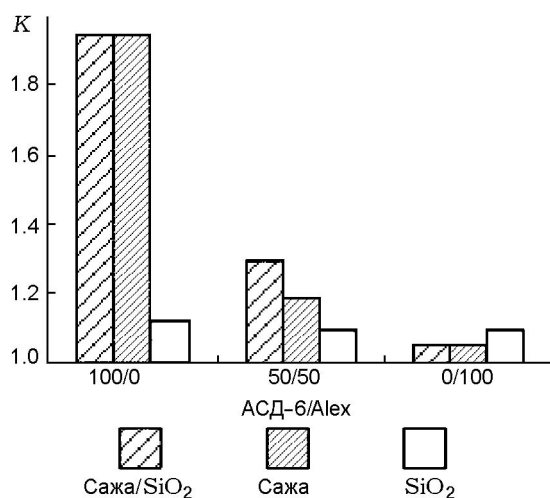


Рис. 1. Влияние катализаторов на скорость горения смесевых композиций при атмосферном давлении

Эффективность катализаторов, включающих в себя сажу, существенно зависит от дисперсности порошка алюминия. Наиболее эффективно действуют катализаторы ($K = 1.9$) на СК, содержащие порошок алюминия микронных размеров. С увеличением дисперсности алюминия (при введении в смесь УДП) эффективность введения сажи и смеси сажа/ SiO_2 снижается (рис. 1).

Влияние рассмотренных катализаторов на массовую долю конденсированных продуктов сгорания неоднозначно. Если введение 2 % сажи в состав СК приводит к снижению содержания z шлаков в продуктах сгорания (на 18 % для смесевых композиций с АСД-6), то введение SiO_2 увеличивает их содержание. При этом тенденция уменьшения z при повышении дисперсности порошка алюминия в составе СК сохраняется.

Горение в диапазоне давлений $0.1 \div 6.0$ МПа

Для измерения скорости горения в диапазоне давлений $p = 0.1 \div 6.0$ МПа использовали смесевые композиции А1–А3 (см. табл. 1), не содержащие каталитических добавок. Эти композиции характеризуются дисперсностью порошка алюминия. Зависимости скорости горения этих СК от давления, представленные на рис. 2, хорошо аппроксимируются законом скорости горения с показателем степени в диапазоне $\nu = 0.33 \div 0.45$.

Как следует из рис. 2, при увеличении дисперсности порошка алюминия в составе СК (при частичной или полной замене АСД-6 на УДП А1) уровень скорости горения монотонно

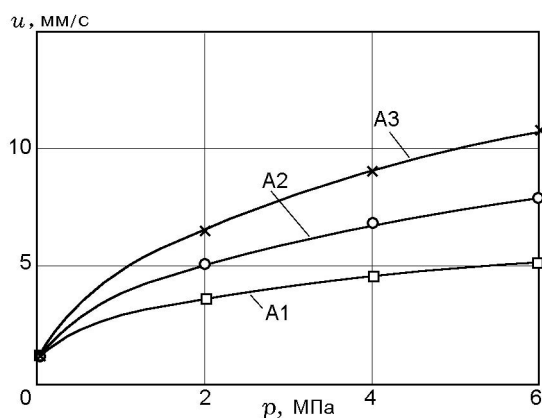


Рис. 2. Зависимости $u(p)$ для смесевых композиций без катализаторов в диапазоне $p = 0.1 \div 6.0$ МПа

Таблица 3
 Параметры закона скорости горения
 смесевых композиций
 в диапазоне $p = 0.1 \div 6.0$ МПа

| СК | u_1 , мм/с | ν |
|----|--------------|-------|
| A1 | 1.33 | 0.33 |
| A2 | 1.49 | 0.41 |
| A3 | 1.71 | 0.45 |

увеличивается в два и более раза в рассматриваемом диапазоне давлений. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными для СК на основе окислителя ПХА и инертного горючего-связующего [5–8, 16] и связаны с высокой химической активностью и полнотой сгорания УДП А1 вблизи поверхности горения.

Значения параметров u_1 и ν степенного закона скорости горения для композиций А1–А3 приведены в табл. 3. При полной замене порошка алюминия микронных размеров (АСД-6) на УДП (Alex) показатель степени ν увеличивается от 0.33 до 0.45. Для состава А2, содержащего бидисперсный порошок алюминия, показатель степени ($\nu = 0.41$) меньше, чем для композиции А3, содержащей УДП А1.

Горение при субатмосферных давлениях

Результаты измерения скорости горения смесевых композиций А1–А3, не содержащих каталитических добавок, в диапазоне $p = 0.04 \div 0.1$ МПа представлены на рис. 3. Нижний предел их устойчивого горения $p_{\min} = 0.04$ МПа. Для композиций, содержащих по-

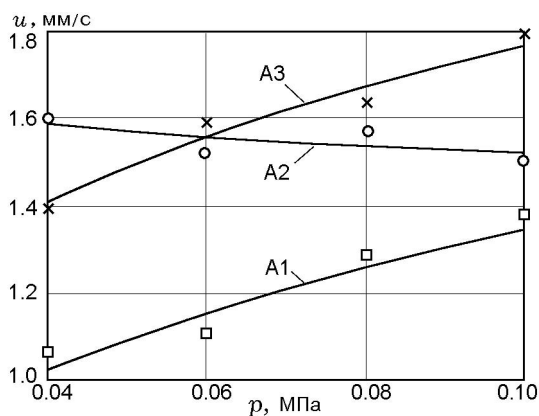


Рис. 3. Зависимости $u(p)$ для смесевых композиций без катализаторов в диапазоне $p = 0.04 \div 0.1$ МПа

Таблица 4
 Параметры закона скорости горения
 смесевых композиций
 при субатмосферных давлениях

| СК | u_1 , мм/с | ν | p , МПа |
|----|--------------|-------|---------------|
| A1 | 1.35 | 0.30 | 0.04 ÷ 0.1 |
| A2 | 1.52 | -0.04 | 0.04 ÷ 0.1 |
| A3 | 1.77 | 0.25 | 0.04 ÷ 0.1 |
| B3 | 0.97 | -0.16 | 0.025 ÷ 0.075 |
| C4 | 0.97 | -0.23 | 0.025 ÷ 0.075 |
| C5 | 1.06 | -0.15 | 0.04 ÷ 0.075 |
| C6 | 0.74 | -0.70 | 0.04 ÷ 0.075 |

рошок алюминия микронных размеров (А1) и ультрадисперсный (А3), зависимость скорости горения от давления хорошо аппроксимируется степенным законом скорости горения, параметры которого приведены в табл. 4. При полной замене порошка алюминия микронных размеров (АСД-6) на УДП (Alex) уровень скорости горения увеличивается в 1.3 раза. Для состава А2 с бидисперсным порошком алюминия АСД-6/Alex обнаружено уменьшение скорости горения с ростом давления ($\nu = -0.04$).

Подобные результаты (снижение скорости горения с ростом давления) получены и для других СК, содержащих бидисперсный порошок алюминия АСД-6/Alex в соотношении 50/50 — для композиции В3 без каталитических добавок и композиций С4–С6 с катализаторами (рис. 4). В отличие от смесевой

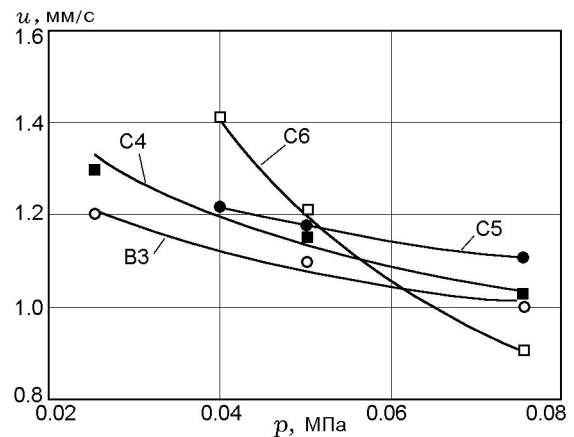


Рис. 4. Зависимости $u(p)$ для смесевых композиций с бидисперсным порошком алюминия в области субатмосферных давлений

композиции А2 данные составы изготовлены по технологии без вакуумирования. Параметры закона скорости горения для композиций В3, С4–С6 приведены в табл. 4. Отметим, что составы В3, С4 имеют нижний предел устойчивого горения $p_{\min} = 0.025$ МПа; введение каталитических добавок (сажа и сажа/SiO₂) приводит к увеличению этого предела до значения $p_{\min} = 0.04$ МПа. Результаты экспериментов при субатмосферных давлениях показали, что рассмотренные каталитические добавки увеличивают скорость горения СК на 10 ÷ 15 % по сравнению с композицией В3 без катализатора (см. рис. 4).

Обобщение экспериментальных данных позволило получить эмпирические формулы для закона скорости горения рассмотренных СК в диапазоне давлений $p = 0.025 \div 0.1$ МПа (см. табл. 4). Отметим, что наибольшее влияние на показатель степени в законе скорости горения оказывает введение в состав СК каталитической добавки сажа/SiO₂ (композиция С6).

Экспериментально установлено, что технология изготовления образцов СК существенно влияет на скорость горения. Скорость горения СК, изготовленной с вакуумированием (А2), в 1.5 раза выше, чем у композиции В3, аналогичной по составу, но изготовленной без вакуумирования. Влияние технологии изготовления образцов на характеристики горения СК отмечалось также в работе [17].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных нами результатов и литературных данных позволяет сделать следующие обобщения.

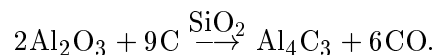
Для СК, содержащих порошок алюминия, скорость горения определяется закономерностями горения частиц металлического горючего. Известно, что частицы УДП А1 легко вступают в реакцию окисления и воспламеняются на воздухе уже при температуре ≈ 900 К [18]. Соответственно, чем больше содержание УДП А1 в бидисперсном порошке алюминия, тем выше скорость горения и полнота сгорания смесевых композиций.

Высокая эффективность диоксида кремния (увеличение скорости горения и снижение содержания конденсированной фазы в продуктах сгорания), по-видимому, объясняется его действием на горение частиц алюминия. Согласно [9] значительное влияние на горение

алюминия оказывает наличие оболочки из тугоплавкого оксида алюминия на поверхности металлической частицы. Температура плавления оксида алюминия (2303 К) существенно превышает температуру плавления алюминия (932 К). Полное сгорание частицы алюминия возможно при высоких температурах с появлением дефектов на оксидной оболочке, приводящих к окислению свободного металла. Оксид алюминия относится к основным оксидам и является одним из наиболее химически устойчивых.

Известно [9], что между основным и кислотными оксидами при температурах намного ниже температуры плавления любого из компонентов протекают реакции с образованием жидких эвтектик, например, температура ликвидуса комбинации Al₂O₃ + SiO₂ приблизительно равна 1800 К. Можно предположить, что жидкие эвтектики образуются при взаимодействии компонентов в смесевой композиции. Это может приводить к разрушению оксидной пленки при горении металлических частиц, а следовательно, к повышению полноты сгорания последних.

Разрушение оксида алюминия возможно и при взаимодействии последнего с углеродом, который содержится в продуктах сгорания СК. Горение гетерогенных конденсированных систем — сугубо неравновесный процесс, поэтому в продуктах всегда находится некоторое количество углерода. Оксид алюминия взаимодействует с углеродом лишь в том случае, если в состав компонентов добавлен оксид карбидообразующего элемента [9], т. е. возможна реакция типа



Протекание подобных процессов отмечено при сгорании УДП А1 [18].

Эффективность влияния диоксида кремния зависит от содержания и дисперсности алюминия. Можно ожидать, что введение диоксида кремния в смесевые композиции, содержащие порошок алюминия микронных размеров (например, АСД-6), будет более эффективным, чем введение его в композиции с ультрадисперсным порошком (Аlex). Данное предположение основано на том, что в порошке АСД-6 больше активного металла, чем в Alex.

Карбид алюминия, как правило, образуется в виде нанодисперсных частиц. При введении в СК смешанного катализатора

(сажа/SiO₂) можно предположить, что дополнительное введение углерода (сажи) ускорит образование карбида алюминия и, как следствие, повысит эффективность действия SiO₂. Дополнительное введение сажи в композиции, содержащие АСД-6, может привести к образованию сажистого каркаса, на котором будут накапливаться частицы диоксида кремния, что повысит эффективность действия этого катализатора. Сравнение полученных результатов с данными [11, 12] показывает, что эффективность диоксида кремния, сажи и смешанной добавки сажа/SiO₂ зависит от общего содержания и дисперсности порошка алюминия.

Отрицательное значение показателя степени ν в законе скорости горения связано с особенностями механизма горения в области субатмосферных давлений сложных по составу систем, содержащих двойной бесхлорный окислитель, бидисперсный порошок алюминия и активное горючее-связующее. Экспериментальные данные по горению СК с отрицательным показателем степени в законе скорости горения немногочисленны [7, 15, 19].

Режимы горения в интервале $p = 1.5 \div 3.0$ МПа с отрицательной и нулевой зависимостью скорости горения от давления отмечены в [19]. При исследовании системы ПХА/АГСВ/Алех [7] получен закон скорости горения с показателем $\nu = -0.035$ в диапазоне $p = 1.0 \div 6.0$ МПа. В [15] показано, что при определенных условиях наличие конденсированного остатка может само по себе привести к значениям $\nu \leq 0$. В [16] при горении алюминизированных СК на основе ПХА и углеводородного горючего-связующего ($p = 0.5$ МПа) визуально наблюдали, что на поверхности горения появляются элементы микроструктуры топлива в виде металлизированных агрегатов различной структуры. Данные по $\nu < 0$ в диапазоне субатмосферных давлений в доступной литературе не обнаружены; видимо, специально эти вопросы пока почти не исследовались.

Визуализация процесса горения и фотографии сгоревших образцов позволили установить некоторые особенности горения рассмотренных СК. Конденсированный остаток на месте сгоревшего образца представляет собой сложную пористую структуру (рис. 5). Введение SiO₂ в состав СК приводит к увеличению массы конденсированного остатка по сравнению с базовой системой без катализа-

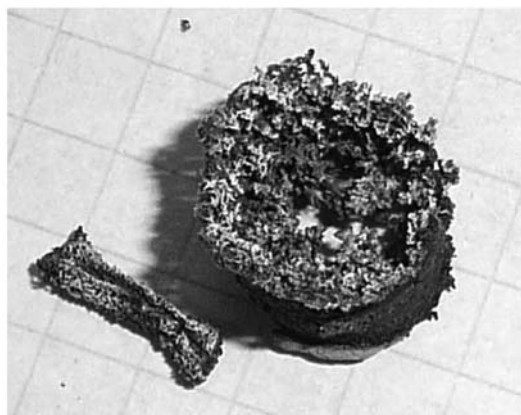


Рис. 5. Фотография образца смешевой композиции С4 после сгорания при давлении 0.025 МПа

тора. На поверхности горения накапливаются элементы металлизированных агрегатов различной структуры. Агрегаты выступают над поверхностью топлива, увеличиваются в размерах и выдвигаются в газовую фазу по мере продвижения поверхности горения. Это происходит до тех пор, пока оттекающие газы не оторвут агрегаты из-за исчезновения удерживающей связи или иных причин. Отрыв наиболее вероятен при $p > 0.1$ МПа вследствие воспламенения агрегата, полного его сгорания вблизи поверхности топлива, увлечения потоком газа, т. е. благодаря работе разрывающих сил (например, аэродинамического сопротивления) против сил адгезии и сил сцепления.

При горении СК в области субатмосферных давлений ($p < 0.1$ МПа) агрегат удерживается силами, обусловленными, возможно, следующими причинами (отмеченными также в [16]): наличие вязкого, не полностью газифицировавшегося расплавленного связующего; специфическая структура поверхностного слоя, наблюдаемая при горении СК с нитратом аммония в качестве окислителя; образование на поверхности горения сажистого каркаса; связь с нижележащими частицами алюминия посредством спекания.

Плотный слой агрегата препятствует оттоку газообразных продуктов разложения окислителя и горючего-связующего. Под слоем агрегата повышается давление, что может вызвать появление микротрещин в структуре образца и привести к увеличению скорости горения. Рост скорости при понижении давления возможен и за счет образования на поверхности

горения сажистого каркаса, на котором могут накапливаться частицы катализаторов.

Анализ результатов проведенных экспериментов показал, что для составов с бидисперсным порошком алюминия влияние образования металлизированных агрегатов на механизм горения проявляется только в диапазоне субатмосферных давлений. Здесь температура и скорость горения значительно ниже, что приводит к неполному сгоранию конденсированных агрегатов, удерживанию их на поверхности горящего образца.

ВЫВОДЫ

- Рассмотренные смесевые композиции на основе двойного бесхлорного окислителя нитрат алюминия/НМХ и активного горючего связующего устойчиво горят в широком диапазоне давлений (0.025 ÷ 6.0 МПа) независимо от дисперсности порошка алюминия (АСД-6, Alex или АСД-6/Alex).

- Скорость горения при атмосферном давлении смесевых композиций без каталитических добавок монотонно увеличивается, а содержание шлаков монотонно снижается при повышении доли УДП Al в составе бидисперсного алюминия. При полной замене порошка алюминия микронных размеров (АСД-6) на ультрадисперсный (Alex) скорость горения увеличивается в 1.8 раза, а содержание шлаков в продуктах сгорания снижается в 2.5 раза.

- Оптимальное соотношение АСД-6/Alex в составе бидисперсного порошка алюминия составляет 50/50. При таком соотношении обеспечиваются высокая скорость горения, снижение содержания шлаков в продуктах сгорания и технологичность изготовления однородных образцов.

- Введение каталитических добавок (SiO_2 , сажа, сажа/ SiO_2) увеличивает скорость горения смесевых композиций при атмосферном давлении независимо от соотношения АСД-6/Alex в бидисперсном металлическом горючем. Эффективность катализатора SiO_2 не зависит от дисперсности порошка алюминия, а катализаторы сажа и сажа/ SiO_2 наиболее эффективны для смесевых композиций с порошком алюминия микронных размеров (АСД-6).

- Введение SiO_2 в состав смесевых композиций увеличивает содержание шлаков в продуктах сгорания при атмосферном давлении, а введение сажи, наоборот, снижает на 18 % содержание шлаков.

- При горении смесевых композиций без каталитических добавок в диапазоне давлений $p = 0.1 \div 6.0$ МПа с повышением доли УДП Al в составе бидисперсного порошка алюминия скорость горения и показатель степени в законе скорости горения увеличиваются.

- При горении смесевых композиций с бидисперсным порошком алюминия АСД-6/Alex в области субатмосферных давлений скорость горения уменьшается с ростом давления ($\nu < 0$) как для систем с каталитическими добавками, так и для систем без катализаторов.

- Технология изготовления образцов (с вакуумированием или без него) может существенно влиять на скорость горения смесевых композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
2. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
3. Денисюк А. П., Е Зо Тве. Влияние нитрата аммония на горение баллистических порохов // 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. 30–34.
4. Павловец Г. Я., Милехин Ю. М., Мелешко В. Ю. Пути решения проблемы применения нитрата аммония в смесевых твердых топливах // Изв. Рос. акад. ракетных и артиллерийских наук. — 2004. — Вып. 2 (39). — С. 15–19.
5. Сакович Г. В., Архипов В. А., Ворозцов А. Б. и др. Исследование процессов горения ВЭМ с нанопорошками алюминия // Рос. нанотехнологии. — 2010. — Т. 5, № 1–2. — С. 89–101.
6. 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.
7. 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.
8. Горбенко Т. И. Закономерности горения высокоэнергетических гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий, в широком диапазоне давлений: дис. ... канд. физ.-мат. наук / ТГУ. — Томск, 2007.

9. **Горение** порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. — М.: Наука, 1972.
10. **Кофстад П.** Высокотемпературное окисление металлов. — М.: Мир, 1969.
11. **Архипов В. А., Ворожцов А. Б., Горбенко Т. И. и др.** Способ получения металлизированного твердого топлива: пат. РФ № 2415906 от 08.06.2009.
12. **Архипов В. А., Горбенко Т. И., Беспалов И. С., Савельева Л. А.** Горение конденсированных систем с катализаторами // Изв. вузов. Физика. — 2009. — Т. 52, № 7/2. — С. 3–6.
13. **De Luca L. T., Bandera A., Galfetti L., et al.** Micro and nano aluminized solid propellants burning under transient burning conditions // Intern. Astronaut. Conf., Valencia, Spain, 2006. — P. 1–11.
14. **Архипов В. А., Горбенко М. В., Горбенко Т. И., Савельева Л. А.** Влияние ультрадисперсного алюминия на горение смесевых твердых топлив при субатмосферных давлениях // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 47–55.
15. **Бахман Н. Н., Беляев А. Ф.** Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967.
16. **Де Лука Л. Т., Галфетти Л., Северини Ф., Меда Л., Марра Г., Ворожцов А. Б., Седой В. С., Бабук В. А.** Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 80–94.
17. **Муравьев Н. В., Фролов Ю. В., Пивкина А. Н. и др.** Влияние дисперсности компонентов на горение ЭКС на основе октогена и алюминия // Современные проблемы химической и радиационной физики: сб. ст. — Москва; Черноголовка, 2009. — С. 201–204.
18. **Физика** и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих газовых средах / под ред. А. А. Громова. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007.
19. **Брюстер М. К., Муллен Дж. К.** Скорость горения алюминизированных топлив с широким распределением частиц окислителя по размерам // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 81–92.

Поступила в редакцию 1/XII 2011 г.
