

На правах рукописи

Синогина Елена Станиславовна

**ИЗУЧЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
БЕСХЛОРИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника  
01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

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

Томск 2006

Работа выполнена в Томском государственном университете.

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Архипов Владимир Афанасьевич
Официальные оппоненты	доктор физико-математических наук, профессор Бубенчиков Алексей Михайлович, кандидат технических наук, доцент Громов Александр Александрович
Ведущая организация	Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН г. Бийск

Защита состоится " 8 " декабря 2006 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.267.13 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан " " 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.267.13,  
доктор технических наук

Ю.Ф. Христенко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Применение ракетных двигателей на твердом и гелеобразном топливах в космических программах предъявляет к ним иные требования, чем для ракет военного назначения. Если для военных ракет главными были требования достижения максимальных энергомассовых характеристик, то для космических двигательных установок актуальны требования снижения стоимости запусков (включая топливо, конструкцию ракеты и стартовое оборудование) и требования экологической чистоты продуктов сгорания. Эти требования резко возрастают с увеличением количества запусков, в частности, коммерческих спутников связи.

Современные составы высокоэнергетических материалов (ВЭМ), использующихся в качестве ракетных топлив, базируются, в основном, на трех компонентах: окислитель – перхлорат аммония (ПХА), полимерное горючее–связующее и порошкообразный алюминий. Подобное топливо используется, в частности, в бустерах “Спейс Шаттл” и в ракете “Ариан-5”. Перхлорат аммония является достаточно дорогим веществом, и в то же время основным источником экологически неблагоприятных продуктов горения. При сгорании составов на основе ПХА образуется ряд соединений хлора ( $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $HClO_4$  и т.д.), которые оказывают вредное воздействие на окружающую среду, вплоть до выпадения кислотных дождей и образования озоновых дыр. Снижение количества или полное отсутствие в продуктах сгорания ВЭМ соединений хлора позволит существенно улучшить экологическую безопасность при эксплуатации ракетной техники и газогенераторов различного назначения.

Одним из перспективных направлений в решении проблемы создания экономичных и экологически чистых (ecology friendly) ВЭМ является использование в качестве окислителя нитрата аммония (НА), частично или полностью замещающего ПХА. Нитрат аммония на порядок дешевле ПХА и не образует при горении экологически вредных продуктов. В настоящее время поисковые исследования по использованию двойных окислителей (ПХА+НА) интенсивно ведутся в России, Голландии, Италии и других странах. Ряд экспериментальных результатов по горению ВЭМ на основе нитрата аммония опубликован в последние годы в работах В.А. Бабука, А.Б. Ворожцова, Л. Галфетти, А.А. Глебова, И.Н. Долотказина, В.Е. Зарко, Г.Ф. Клякина, Б.Н. Кондрикова, Б.И. Ларионова, Д.Ф. Лемперта, Л. Де Лука, Г.Б. Манелиса, Ю.М. Милехина, Г.Я. Павловца, Н.И. Попка, Ф. Северини, В.П. Синдицкого, В.Н. Симоненко и др.

Предварительные результаты исследований выявили ряд серьезных проблем, связанных с созданием ВЭМ на основе НА, в частности, низкий

уровень скорости горения, трудности с устойчивым воспламенением, повышенный уровень агломерации металлического горючего, низкие энергетические характеристики и т.д. Ряд этих проблем может быть решен путем использования в качестве металлического горючего нанопорошков алюминия и введением в состав ВЭМ нитраминов. Данные композиции ранее практически не исследовались.

В связи с этим, комплексные экспериментальные исследования процессов термического разложения, воспламенения, закона скорости горения в зависимости от давления для ВЭМ нового класса является актуальной задачей. Решение этой задачи в полном объеме обеспечит предпосылки для создания дешевого экологически безопасного топлива на основе НА.

**Целью** диссертационной работы является комплексное экспериментальное исследование процессов термического разложения, воспламенения и горения ВЭМ нового класса на бесхлорном окислителе – нитрате аммония, частично или полностью замещающего ПХА.

При проведении исследований варьировались физическое состояние ВЭМ (гелеобразные и твердотопливные композиции), коэффициент избытка окислителя, дисперсность порошков металлического горючего, тип горючего-связующего и наличие нитраминов.

**Научная новизна работы.** Впервые исследованы гелеобразные системы “алюминий – водный раствор нитрата аммония”, устойчиво воспламеняющиеся в интервале температур (650-700)°С. Установлено оптимальное соотношение алюминий/окислитель и исследована эффективность полной или частичной замены нанодисперсного алюминия на промышленные партии.

Изучены закономерности воспламенения и горения нового класса бесхлорных твердотопливных композиций, отличающихся коэффициентом избытка окислителя, природой горючего-связующего, дисперсностью алюминия и содержанием октогена.

Впервые установлено, что наибольший эффект по регулированию закона скорости горения топлив в интервале давлений (2.0÷8.0) МПа наблюдается при введении октогена, полной или частичной замене промышленных марок алюминия на нанодисперсный алюминий для систем на инертном горючем-связующем.

Выявлена возможность подбора эффективных добавок, регулирующих процесс горения ВЭМ, содержащих нанодисперсный алюминий.

Впервые получены экспериментальные и расчетные данные по снижению содержания хлорсодержащих и конденсированных веществ в продуктах сгорания нового класса ВЭМ.

**Практическая значимость.** Полученные в работе новые экспериментальные результаты показали возможность создания нового экономичного и экологически безопасного класса ВЭМ на основе бесхлорных окислителей, нанодисперсного алюминия и нитраминол.

Представленные результаты также являются основой для дальнейшего развития теории воспламенения и горения конденсированных систем данного класса.

Результаты исследований по теме диссертации использованы при проведении работ по госбюджетной тематике НИИПММ ТГУ “Исследование комплексных проблем горения, газовой динамики и теплообмена применительно к энергоустановкам на твердом топливе. Разработка математического обеспечения исследований РДТТ.” (2000-2005 гг.), Единый заказ-наряд Агентства по образованию РФ для Томского госуниверситета, рег. № 3.8.01.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 05–03–32729, № 05–08–18237), INTAS (проект № 03-53–5203).

**Достоверность** научных положений и выводов, полученных в работе, следует из строгого физического обоснования проведенных экспериментов, использования классических апробированных экспериментальных методик, воспроизводимости экспериментальных данных, качественного и количественного соответствия с результатами, полученными другими авторами в пересекающихся областях исследований, а также из проведения статистического анализа экспериментальных данных по стандартным методикам.

**Положения выносимые на защиту.**

1. Результаты экспериментального исследования кондуктивного воспламенения на нагретой пластине гелеобразных топлив “алюминий – водный раствор нитрата аммония”, содержащих порошки алюминия различной дисперсности.

2. Результаты экспериментального исследования кондуктивного воспламенения твердотопливных систем, содержащих нитрат аммония, инертное горючее–связующее, октоген и порошки алюминия различной дисперсности.

3. Результаты экспериментального исследования горения твердотопливных нитратных составов, содержащих активные горючие–связующие, октоген и порошки алюминия различной дисперсности.

4. Результаты исследований по регулированию процессов воспламенения и горения гелеобразных и твердотопливных систем путем введения веществ, влияющих на ход реакций взаимодействия нанодисперсного алюминия с продуктами распада исходных компонентов топливных систем.

5. Результаты экспериментального и расчетно-теоретического исследования содержания хлорсодержащих и конденсированных веществ в продуктах сгорания нового класса ВЭМ.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских научных конференциях: Всероссийская конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации.» (Новосибирск, 2003), Всероссийская научно-техническая конференция «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2003, 2004, 2005), Всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2004, 2006), IX Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и образование» (Томск, 2005), X Всероссийская научно-техническая конференция «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 2005), XI Рабочая группа «Аэрозоли Сибири» (Томск. ИОА СО РАН 2004), X Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техники и технологии СТТ–2004». (Томск, 2004), V Международный семинар по структуре пламен (Новосибирск, 2005), V Всероссийская конференция молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии» (Новосибирск, 2005), Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2005), European Conference for Aerjspace Sciences (EUCASS) (Moscow, 2005).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 21 печатной работе. Список публикаций представлен в конце автореферата.

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

Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 54 таблицы, библиография включает 132 наименований.

### Содержание работы

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены полученные в диссертации новые результаты, отмечена их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** носит обзорный характер. Из литературных данных следует, что получение топлив с экологически чистыми продуктами

сгорания зависит от природы используемого окислителя. В случае гелеобразных композиций – вода, а также этанол, перекись водорода и их водные растворы. В случае твердотопливных систем – нитрат аммония, полностью или частично замещающий ПХА.

Однако имеющихся данных недостаточно для разработки новых дешевых топливных систем с высокими энергетическими характеристиками, отвечающих требованиям экологии. Проведенный анализ позволил наметить основные направления настоящей работы.

- Разработка и исследование гелеобразных систем на основе НА с устойчивым воспламенением и горением.

- Разработка твердотопливных композиций с высокими энергетическими характеристиками на основе НА, содержащих нанодисперсный алюминий, октоген, неактивные и активные горючие-связующие.

- Удешевление топливных композиций за счет использования смесей порошков промышленных партий и нанодисперсного алюминия.

- Регулирование характеристик воспламенения и горения путем введения веществ, влияющих на взаимодействие продуктов разложения исходных компонентов топлива с нанодисперсным алюминием.

**Во второй главе** приведены результаты экспериментального исследования характеристик кондуктивного воспламенения гелеобразных композиций «алюминий – вода», «алюминий – водный раствор этанола» и «алюминий – водный раствор НА». Последние системы рассмотрены особенно подробно, т.к. они устойчиво воспламеняются на нагретой пластине в интервале температур (650-700) °С.

В ходе опытов варьировали соотношение алюминия и раствора НА, дисперсность алюминия, используя АСД-4 (среднемассовый диаметр частиц  $D_{43} = 7,34$  мкм) и нанодисперсный алюминий Alex ( $D_{43} = 0,18$  мкм), а также коэффициент избытка окислителя  $\alpha$ .

Экспериментально определяли время задержки воспламенения систем  $\tau$ , содержание активного алюминия в продуктах сгорания волюмометрическим методом и оценивали температуру горения (табл. 1).

Таблица 1 - Характеристики воспламенения систем «алюминий – водный раствор НА»

№ п/п	$\alpha$	$\tau$ , с			Al, мас. %	T, °C	
		Alex	АСД-4	АСД-4	АСД-4	Alex	АСД-4
3.1	1,14	2,0±0,2	2,5±0,2	0,5	1300-1400	1300-1400	
3.2	1,10	1,8±0,2	2,5±0,2	1,8	1300-1400	1300-1400	
3.3	1,01	14,0±0,4	2,0±0,2	5,2	1300-1400	700-800	
3.4	0,92	29,8±1,1	2,7±0,2	7,5	1200	700-800	
3.5	0,82	40,8±1,3	3,5±0,3	11,0	1000	700-800	
3.6	0,72	39,9±1,7	нет	90,3	1000	600-700	

*Примечание:* Содержание активного алюминия в продуктах сгорания систем, содержащих Alex, не превышает 0.5 мас.% и характеризуется как «следы».

Для систем с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha > 1$  время задержки воспламенения слабо зависит от дисперсности алюминия. Однако снижение значений  $\alpha$  до стехиометрического и ниже приводит к резкому повышению времени задержки воспламенения систем, содержащих Alex, и слабее влияет на системы, содержащие АСД-4.

Воспламенение композиций, содержащих смесь порошков алюминия, зависит от  $\alpha$  системы (табл. 2).

Таблица 2 - Характеристики воспламенения систем «алюминий – водный раствор НА», содержащих смесь Alex/АСД-4

$\alpha$	$\tau$ , с при Alex/АСД-4, %			Alex/АСД-4, мас. %		
	90/10	50/50	10/90	90/10	50/50	10/90
1.14	1.2±0.1	1.0±0.1	1.8±0.1	следы	следы	следы
1.10	1.8±0.2	1.4±0.1	1.9±0.3	следы	следы	следы
1.01	нет	2.4±0.1	1.6±0.4	25.1	5.7	5.0
0.92	нет	6.3±0.2	2.0±0.2	49.0	10.0	7.5
0.82	нет	нет	нет	-	23.3	-
0.72	нет	нет	нет	-	-	-

При добавлении к Alex 10 мас.% АСД-4 воспламеняются системы с  $\alpha > 1$ . По мере увеличения содержания АСД-4 в топливе расширяется диапазон  $\alpha$ , при котором системы устойчиво воспламеняются. По мере снижения  $\alpha$  систем повышается содержание активного алюминия в продуктах сгорания. Проведенные эксперименты позволяют оценить границы применимости рецептур смесей порошков алюминия с целью



удешевления топливных композиций (путем замены Alex на более дешевый АСД-4).

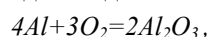
На примере композиций с  $\alpha = 0.82$  рассмотрено влияние добавок NaCl, SnCl<sub>2</sub> и сажи на воспламенение топлив, содержащих смесь порошков алюминия, указанных в табл. 2. В присутствии добавок (2 мас.%) все рассматриваемые системы устойчиво воспламенялись, а время задержки воспламенения композиций на исходных Alex и АСД-4 снижалось в зависимости от природы вводимой добавки. Наибольшее снижение времени задержки воспламенения наблюдалось при введении 2 мас.% SnCl<sub>2</sub> в системах на исходном Alex, при этом время задержки воспламенения систем на исходном АСД-4 незначительно повышалось.

Полученный экспериментальный материал показал, что воспламенение гелеобразных композиций протекает в три этапа:

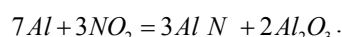
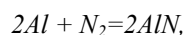
- испарение воды;
- разложение нитрата аммония;
- взаимодействие продуктов распада нитрата аммония с алюминием.

На третьем этапе проявляется особенность нанодисперсного алюминия, для которого характерно протекание двух конкурирующих процессов:

первый – окисление до оксида с выделением тепла



второй - образование нитрида алюминия при взаимодействии с азотом либо с оксидами азота с поглощением тепла



Образование нитридов в продуктах сгорания алюминия подтверждено независимыми опытами (табл. 3).

При снижении  $\alpha$  систем в продуктах распада содержание кислорода падает, реакция окисления алюминия перестает быть ведущей, растет содержание нитридов, особенно в системах на исходном Alex, резко повышается время задержки воспламенения композиций, хотя алюминий реагирует полностью (табл. 1).

Для АСД-4 резкого изменения времени задержки воспламенения не наблюдается, хотя оно постепенно растет с уменьшением  $\alpha$ .

Одновременно с понижением  $\alpha$  систем увеличивается содержание активного алюминия в продуктах сгорания, что подтверждает предложенный механизм поведения алюминия в гелеобразных системах и соответствует результатам табл. 3.

Таблица 3 – Количество нитрида алюминия в сгоревшей пробе, определенное двумя различными методами

№	$\alpha$	Соотношение Alex/АСД-4	Количество AlN (метод Кьельдаля), мас. %	Количество AlN (метод кипячения в щелочи), мас. %
1	0.82	100/0	55.00	50.10
2		90/10	17.30	15.72
3		50/50	10.10	9.50
4		10/90	2.00	2.14
5		0/100	следы	следы

Данные закономерности сохраняются и при рассмотрении систем, содержащих смеси алюминия различной дисперсности (табл. 2).

**Третья глава** посвящена исследованию характеристик воспламенения твердотопливных ВЭМ на установке кондуктивного нагрева (рис. 1).

Исследовали смесевые композиции, содержащие нитрат аммония дисперсностью (160 ÷ 315) мкм, алюминий марок АСД-4 ( $D_{43} = 7,34$  мкм) и Alex ( $D_{43} = 0,18$  мкм) в количестве 15.0 мас.%, октоген и горючие-связующие. В качестве горючих-связующих использовали СКДМ-80 – бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом (1/4), НГУ – полиуретановый каучук, пластифицированный нитроглицерином (1/4) и МПВТ-АСП – метилполивинил-тетразол, пластифицированный смесевым нитроэфирно-нитроаминным пластификатором (ДИНА). Отверждение проводили ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензолом. Системы, содержащие СКДМ-80 и МПВТ-АСП, отверждались в течение 1 суток при 30 °С, а НГУ – в течение 7 суток при 40 °С.

Смеси изготавливали в смесителе «Бэкон». Формовали образцы методом проходного прессования. Размеры образцов: диаметр 10 мм, высота (15 ÷ 20) мм. В опытах исследовали образцы, плотность которых отличалась не более чем на 0.02 г/см<sup>3</sup>. Исследовали процесс воспламенения при атмосферном давлении в воздухе в диапазоне температур нагретого блока (550-750) К.

В работе варьировали соотношение марок алюминия различной дисперсности. Коэффициент избытка окислителя всех топливных композиций равен 0.72. Составы композиций приведены в табл. 4.

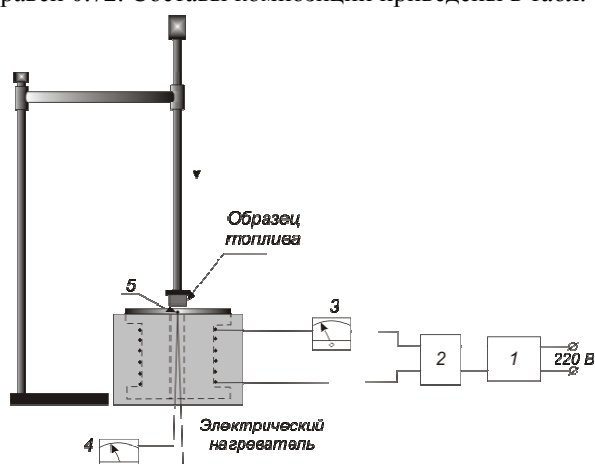


Рис. 1. Установка кондуктивного нагрева накаливаемой поверхностью: 1 – стабилизатор напряжения; 2 – автотрансформатор; 3 – амперметр; 4 – микровольтметр; 5 – термопара

Таблица 4 – Составы композиций

№ п/п	Содержание горючего-связующего, мас. %			Содержание окислит., мас. %	Содержание алюминия, мас. %	
	СКДМ-80	МПВТ-АСП	НГУ		Аlex	АСД-4
1	6.0	-	-	79.0	15.0	-
2	6.0	-	-	79.0	13.5	1.5
3	6.0	-	-	79.0	7.5	7.5
4	6.0	-	-	79.0	1.5	13.5
5	6.0	-	-	79.0	-	15.0
6	-	41.9	-	43.1	15.0	-
7	-	41.9	-	43.1	13.5	1.5
8	-	41.9	-	43.1	7.5	7.5
9	-	41.9	-	43.1	1.5	13.5
10	-	41.9	-	43.1	-	15.0
11	-	-	44.2	40.8	15.0	-
12	-	-	44.2	40.8	13.5	1.5
13	-	-	44.2	40.8	7.5	7.5
14	-	-	44.2	40.8	1.5	13.5
15	-	-	44.2	40.8	-	15.0

В указанном диапазоне температур не воспламеняются составы:

- на инертном горючем-связующем СКДМ-80 (композиции 1-5 табл. 4);
- МПВТ-АСП, содержащие 50 % и выше алюминия марки АСД-4 (композиции 8-10 табл. 4);
- НГУ, содержащие АСД-4 (композиция 15, табл. 4).

Результаты исследования зависимости времени задержки воспламенения от температуры нагретого блока для исследуемых композиций, представлены на рис. 2-3 в координатах  $Y$ ,  $1/T_s$ . Где

$$Y = \lg \frac{\tau_3}{(1 - T_n / T_s) \sqrt{T_s - T_n}},$$

$T_s$  – температура блока,  $T_n$  – начальная температура образца,  $\tau_3$  – время задержки воспламенения.

Общим для них является уменьшение времени задержки воспламенения с ростом температуры пластины и понижением содержания АСД-4 в металлическом горючем.

Первое соответствует общим закономерностям воспламенения ВЭМ. Второе, по-видимому, связано с особенностью алюминия Alex. В настоящее время нанодисперсный алюминий рассматривают как «аэрогель», основное свойство которого – аккумулярование тепла в узком прогревом слое. Присутствие АСД-4 приводит к отводу тепла вглубь образца тем сильнее, чем выше его содержание в композиции, т.е. тем больше времени требуется для нагрева поверхности образца до температуры воспламенения, либо последняя не достигается.

Следует отметить, что времена задержки воспламенения систем, содержащих НГУ меньше, чем МПВТ-АСП, при прочих равных условиях.

Использование смешанного окислителя НА/октоген при соотношении 4/1, 1/1 и 1/4 показало, что в условиях опыта устойчиво воспламеняются:

- системы на СКДМ-80, содержащие 50 и более процентов октогена;
- все системы на МПВТ-АСП;
- все системы на НГУ.

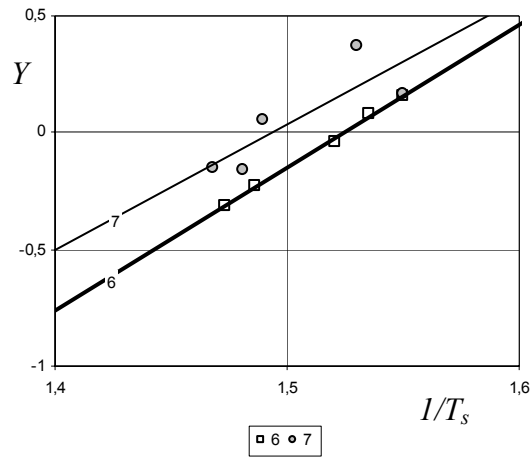


Рис. 2. Кинетические зависимости воспламенения ВЭМ на основе НА и МПВТ-АСП, содержащие порошок алюминия различной дисперсности

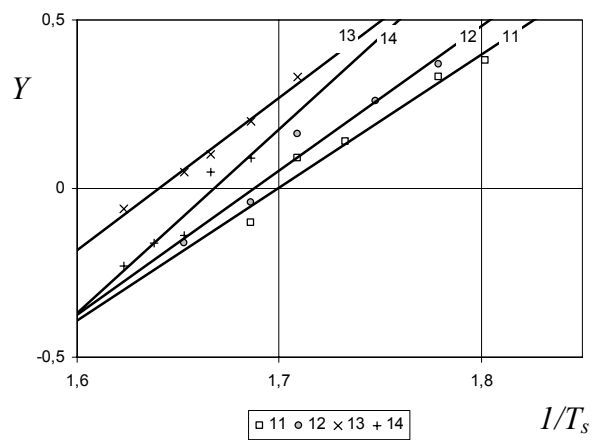


Рис.3. Кинетические зависимости воспламенения ВЭМ на основе НА и НГУ, содержащие порошок алюминия различной дисперсности

Общим для воспламеняющихся систем является уменьшение времен задержки воспламенения с увеличением содержания октогена в композициях.

При прочих равных условиях времена задержки воспламенения уменьшаются по ряду

$$\tau (\text{СКДМ-80}) > \tau (\text{МПВТ-АСП}) > \tau (\text{НГУ})$$

**Четвертая глава** посвящена исследованию горения нитратных ВЭМ, отличающихся природой горючего-связующего, дисперсностью металлического горючего и окислителя, в качестве которого в ряде случаев использовали смесь НА/октоген. Скорость горения ВЭМ определяли как при атмосферном давлении, так и интервале давлений (2.0÷8.0) МПа в атмосфере азота. Исследовали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой (30-35) мм, разброс плотностей которых не превышал 0.02 г/см<sup>3</sup>. Образцы бронировали по боковой поверхности линолеумом.

На рис. 4 приведены результаты измерения скорости горения композиций, отличающихся природой как органического, так и металлического горючего при атмосферном давлении.

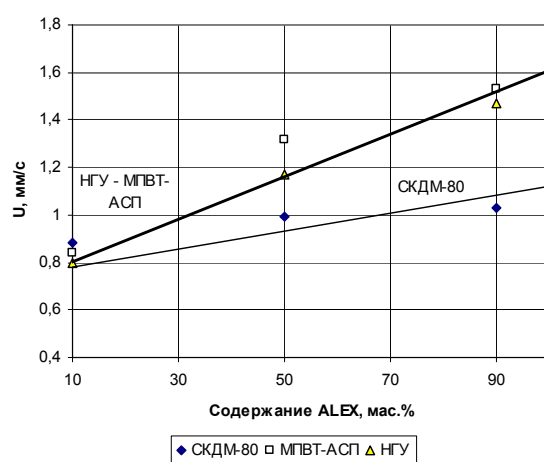


Рис. 4. Скорость горения модельных ВЭМ в зависимости от содержания Alex при атмосферном давлении

Составы на активных горючих-связующих характеризуются более высокими значениями скоростей горения. Природа активного горючего-связующего при этом проявляется слабо.

Эффективность влияния Alex на скорость горения ВЭМ по сравнению с промышленным порошком алюминия АСД-4 оценивали коэффициентом эффективности  $K$  (табл. 5).

Таблица 5 - Эффективность металлического горючего

Тип связки	$K$ при соотношении Alex/АСД-4, %			
	100/0	90/10	50/50	10/90
СКДМ-80	1.8	1.6	1.5	1.4
МПВТ-АСП	2.7	2.5	2.2	1.4
НГУ	2.2	2.1	1.7	1.1

Оценка эффективности смешанного металлического горючего по отношению к системам, содержащим АСД-4 (табл. 5) показала, что природа горючего-связующего наиболее отчетливо проявляется в системах, содержащих Alex. С увеличением содержания АСД-4 в композициях, эффективность металлического горючего падает. Особенно отчетливо эта зависимость проявляется в системах на активных горючих-связующих.

Влияние смешанного окислителя НА/октоген при атмосферном давлении показано на примере систем, содержащих СКДМ-80 и МПВТ-АСП. Соотношение компонентов в смешанном окислителе 4/1, 1/1 и 1/4 при  $\alpha = 0.6$  (рис. 5). Системы содержали 15.0 мас.% алюминия марки Alex.

При низком содержании октогена в смешанном окислителе скорости горения систем на инертном горючем выше, чем на активном. По мере роста содержания октогена в системе, при соотношении 1/1 и выше, влияние природы горючего-связующего на скорость горения практически исчезает.

Выявленная закономерность хорошо согласуется с механизмом поведения Alex при воспламенении гелеобразных топлив (см. гл. 2).

На рис. 6-8 представлены результаты влияния природы топливных композиций на скорости горения систем в интервале давлений (2.0÷8.0) МПа, а в табл. 6 приведены законы скорости горения. Нумерация систем соответствует табл. 4.

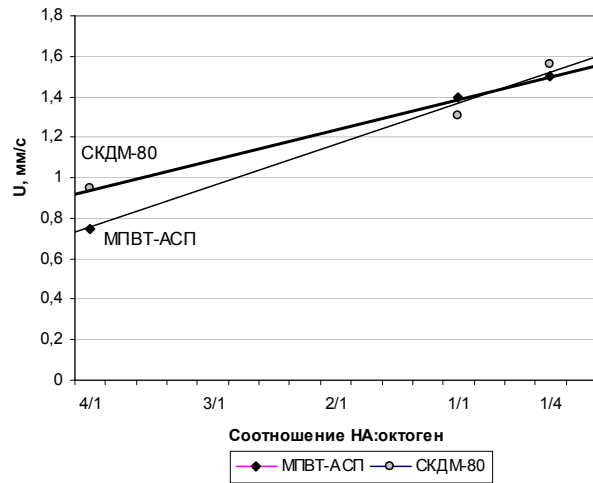


Рис. 5. Скорость горения ВЭМ на основе СКДМ-80 и МПВТ-АСП в зависимости от соотношения НА/октоген

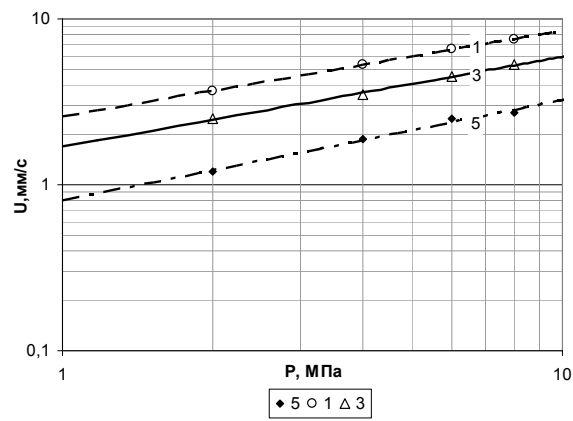


Рис. 6. Скорость горения ВЭМ на основе НА и СКДМ-80 в зависимости от давления



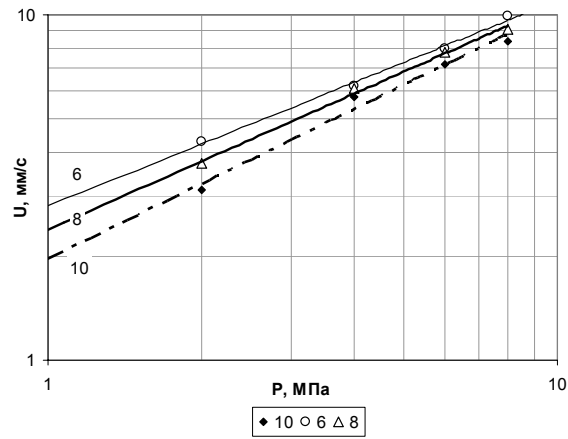


Рис. 7. Скорость горения ВЭМ на основе НА и МПВТ-АСП в зависимости от давления

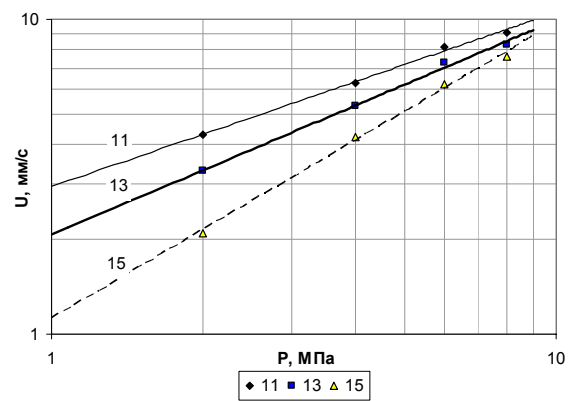


Рис. 8. Скорость горения ВЭМ на основе НА и НГУ в зависимости от давления

В указанном диапазоне давлений

- замена АСД-4 на Alex, независимо от природы горючего-связующего, приводит к росту скорости горения и снижению показателя степени в законе скорости горения;

- скорости и показатели степени в законах скорости горения ВЭМ на активных горючих-связующих выше, чем на инертной связке;

Таблица 6 - Законы скорости горения для ВЭМ в интервале давлений (2.0÷8.0) МПа

№ состава	Тип связующего	Закон скорости горения [U] = мм/с; [p] = МПа
1	СКДМ-80	$U = 2.6p^{0.51}$
3		$U = 1.7p^{0.54}$
5		$U = 0.8p^{0.61}$
6	МПВТ-АСП	$U = 2.8p^{0.59}$
8		$U = 2.4p^{0.65}$
10		$U = 2.0p^{0.72}$
11	НГУ	$U = 2.9p^{0.55}$
13		$U = 1.9p^{0.68}$
15		$U = 1.1p^{0.94}$

Следует отметить, что для систем на активных горючих-связующих (рис. 7 и 8) наблюдается снижение эффективности влияния дисперсности алюминия по мере роста давления. При 8.0 МПа в системах на МПВТ-АСП и НГУ влияние замены АСД-4 на Alex, практически отсутствует.

Полученные результаты имеют практическое значение, т.к. показывают:

- один из возможных путей регулирования закона скорости горения систем за счет использования смеси АСД-4/Alex;
- интервал по давлению для эффективной замены АСД-4 на Alex в системах на активных горючих-связующих.

Для повышения экологической чистоты продуктов сгорания при сохранении энергетических характеристик топлив на уровне перхлоратных ВЭМ исследованы безметалльные топливные составы, содержащие бутилкаучук и смешанный окислитель НА/ПХА при  $\alpha = 0.43$  в интервале давлений (2.0÷6.0) МПа.

Сохранение закона скорости горения наблюдается при введении (4.0-10.0) мас.% НА от массы ПХА (табл. 7).

Таблица 7 – Законы скорости горения систем на смешанном окислителе ПХА/НА

Состав окислителя, %		U, мм/с при МПа		Закон скорости горения [U] = мм/с; [p] = МПа
ПХА	НА	2.0	6.0	
100	0	2.7	4.1	$U = 2.0p^{0.41}$
96	4	2.5	3.9	$U = 1.8p^{0.43}$
92	8	2.1	3.3	$U = 1.5p^{0.44}$
90	10	1.8	2.8	$U = 1.3p^{0.43}$
85	15	1.1	2.6	$U = 0.8p^{0.60}$

**В пятой главе** проведены исследования термодинамических характеристик горения изучаемых гелеобразных и смесевых твердотопливных композиций, рассчитанных по программе «Астра-4». Оценивали следующие характеристики: температура в камере сгорания  $T_k$ , удельный импульс топлива в пустоте  $I_{уд}$ , средняя молекулярная доля газовой фазы  $MM_r$  и состав компонентов в продуктах сгорания из расчета моль/кг. Экспериментально получены результаты дифференциального термического анализа (ДТА) как исходных компонентов ВЭМ, так и их смесей.

Результаты ДТА указывают на отсутствие прямого химического взаимодействия между исходными компонентами топливных систем. Очевидно, что смеси компонентов ведут себя как механические системы, т.е. каждый компонент действует индивидуально. Такой вывод подтверждает результаты по влиянию на скорость горения ВЭМ металлического горючего АСД-4/Alex, а также влияние добавок, изменяющих ход реакций взаимодействия Alex с продуктами разложения других компонентов топлив.

Результаты расчетов характеризуют оптимальную реализацию свойств рассматриваемых ВЭМ и позволяют оценить максимально возможное влияние природы исходных компонентов на характеристики топлива.

Установлено, что удельный импульс (150-180) с и температура продуктов сгорания порядка (1500-3000) К характерны для гелеобразных систем «алюминий – вода», «алюминий - водный раствор этилового спирта», содержащих 30 % и более металла (при давлении 1 МПа).

Показано, что замена воды и раствора спирта на раствор нитрата аммония позволяет снизить содержание алюминия до (10.0÷16.0) мас.%

для реализации указанных характеристик. Однако программа не позволяет оценить вклад дисперсности исходных компонентов топливных систем в процессы горения, поэтому расчетные данные не могут исключить необходимость проведения дополнительных экспериментов.

Твердотопливные композиции на нитрате аммония характеризуются более высокими значениями удельного импульса (180-210) с и температурами продуктов сгорания (2300-3500) К по сравнению с гелеобразными системами.

Независимо от природы горючего-связующего и коэффициента избытка окислителя топлива увеличение содержания в смешанном окислителе НА/НМХ октогена приводит к росту удельного импульса и максимальной температуры продуктов сгорания.

Исследовали безметалльные топливные составы, содержащие бутилкаучук и смешанный окислитель НА/ПХА при  $\alpha = 0.43$  в интервале давлений (2.0÷6.0) МПа. При замене (4.0÷10.0) мас.% ПХА на НА в системах на инертном связующем снижается количество хлорсодержащих веществ и сажи в продуктах сгорания (табл. 8-9, рис. 9).

Таблица 8 – Состав хлорсодержащих газообразных продуктов сгорания для систем, содержащих ПХА/НА в соотношении 9/1 при давлении 2.0 МПа

Состав	Содержание хлорсодержащих веществ, мас. %	
	ПХА	(90 % ПХА+10 % НА)
HCl	29,860	26,360
Cl <sub>2</sub>	0,920	0,180
ClO	0,005	0,002
HClO	0,030	0,020
Итого:	30,815	26,562

Суммарное количество хлорсодержащих, в том числе и HCl в продуктах сгорания ВЭМ снижается на (13.0-15.0) мас.%.

Таблица 9 – Состав конденсированных продуктов сгорания ( $\alpha=0,43$ )

Состав окислителя, мас. %		Состав конденсированных продуктов сгорания, мас. %				
ПХА	НА	$p=2$ МПа		$p=6$ МПа		$p=6$ МПа NH <sub>4</sub> Cl/сажа
		сажа	NH <sub>4</sub> Cl	сажа	NH <sub>4</sub> Cl	
100	0	57.0	43.0	46.0	54.0	1.17
96	4	40.0	60.0	30.0	70.0	2.3
90	10	38.0	62.0	30.0	70.0	2.3

Примечание: В табл. 9 при 6 МПа показано относительное содержание хлорида аммония к саже.

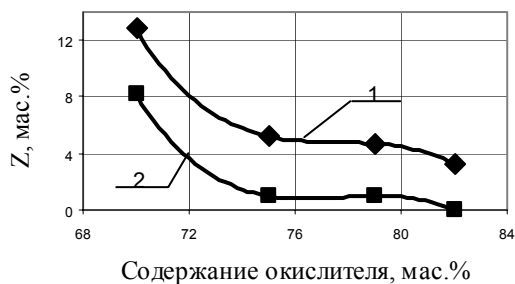


Рис. 9. Зависимость массовой доли конденсированных продуктов сгорания  $Z$  от содержания окислителя в топливе 90 % ПХА+10 % НА: 1 –  $p = 2$  МПа; 2 –  $p = 6$  МПа

Отметим, что на рис.9 приведены экспериментальные данные.

Полученные результаты подтверждают реальную возможность снижения содержания токсичных и конденсированных веществ в продуктах сгорания ВЭМ на бесхлорных окислителях.

### Основные результаты и выводы

1. Проведено исследование гелеобразных бесхлорных ВЭМ на основе воды и водных растворов этанола и НА, содержащих порошки алюминия разной дисперсности. Показано, что для систем на основе НА возможно снижение содержания металла на (15–20)

мас.% по сравнению с другими рассмотренными композициями при сохранении заданных энергетических характеристик.

2. В результате экспериментального исследования кондуктивного зажигания гелеобразных ВЭМ предложен механизм увеличения времени задержки воспламенения  $\tau$  для систем с нанодисперсным алюминием при увеличении коэффициента избытка окислителя.
3. Показана возможность снижения  $\tau$  гелеобразных ВЭМ, содержащих наноалюминий, в 1.5÷6 раз за счет введения неорганических добавок.
4. Получены зависимости времени задержки воспламенения твердотопливных композиций, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, от температуры поверхности пластины на установке кондуктивного нагрева в диапазоне температур (550 ÷ 750) К. Замена промышленного порошка алюминия АСД-4 на Alex приводит к уменьшению времени задержки воспламенения.
5. Исследовано влияние на величину  $\tau$  при кондуктивном зажигании твердотопливных композиций типа горючего-связующего, содержания НА и дисперсности порошка алюминия. Определены критические условия устойчивого воспламенения данных систем. Получены значения кинетических констант  $E$ ,  $z$  для изученных составов.
6. Получены зависимости скорости горения твердотопливных систем на основе НА, содержащих октоген, алюминий марок АСД-4 и Alex, отличающихся природой горючего-связующего. Рассмотрено влияние на скорость горения топливных композиций коэффициента избытка окислителя систем и давления окружающей среды в диапазоне (0.1÷8.0) МПа. Установлена возможность снижения зависимости скорости горения топливных композиций от давления при частичной или полной замене алюминия марки АСД-4 на Alex.
7. Установлено, что повышение скорости горения систем за счет введения октогена наиболее эффективно для топлив на инертном горючем-связующем. Эффективность замены АСД-4 на Alex снижается при замене инертного горючего-связующего на активные горючие-связующие.

Показано, что введение добавок, препятствующих образованию нитрида алюминия (в частности,  $\text{SnCl}_2$ ), приводит к увеличению скорости горения твердотопливных ВЭМ с нанодисперсным алюминием.

8. Показана возможность регулирования закона скорости горения (показателя  $v$ ) рассматриваемых систем за счет варьирования их компонентного состава.
9. Экспериментально установлено, что введение в состав окислителя (4÷10) мас. % НА, частично замещающего ПХА, приводит к снижению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания на 70 % (при давлении 2 МПа) и в 4,9 раза (при давлении 6 МПа).

При замене (2÷10) мас.% ПХА на НА в системах на инертном связующем снижается содержание  $\text{HCl}$  в продуктах сгорания, не более чем на (5÷11) мас.%. При использовании в качестве окислителя только НА удельный импульс топлива и температура продуктов сгорания снижаются при полном отсутствии хлорсодержащих продуктов сгорания, что дает возможность смягчения влияния ракетно-космической деятельности на окружающую природную среду.

#### **Основные результаты работы отражены в следующих публикациях**

1. Синогина Е.С. Термическое разложение и физико-химические свойства гетерогенных систем на основе порошкообразного алюминия и перхлората аммония // Материалы III региональной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». - Томск: Изд-во ТПУ, 2002. С. 100-101.

2. Минакова Т.С., Савельева Л.А., Синогина Е.С. Термическое разложение и физико-химические свойства поверхности гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий // Доклады конференции «Физика и химия высокоэнергетических систем». - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. С. 29-30.

3. Синогина Е.С. Термическое разложение и физико-химические

свойства поверхности гетерогенных систем на основе перхлората аммония и дисперсного алюминия // Наука. Технологии. Инновации. Материалы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых в шести частях. - Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. Ч. 6. С. 87.

4. Синогина Е.С. Взаимодействие перхлората аммония и нитросоединений при высокотемпературном разложении смесевых твердых топлив // X Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», посвященная 400-летию г. Томска. Труды. - Томск: Изд-во ТПУ, 2004. Т. 2. С. 288-289.

5. Архипов В.А., Савельева Л.А., Синогина Е.С. О возможности снижения содержания твердых частиц в продуктах сгорания твердых ракетных топлив // XI Рабочая группа «Аэрозоли Сибири». Тезисы докладов. - Томск: ИОА СО РАН, 2004. С. 34-35.

6. Савельева Л.А., Синогина Е.С. Термическое разложение и горение систем, содержащих нитрамини и перхлорат аммония // Доклады конференции «Физика и химия высокоэнергетических систем». - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. С. 65-66.

7. Синогина Е.С. О взаимодействии нитросоединений с перхлоратом аммония // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики. Доклады IV Всероссийской научной конференции. - Томск, 2004. С. 142-144.

8. Синогина Е.С. О возможности снижения токсичных компонентов при горении твердых ракетных топлив // Наука и образование. Материалы IX Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск: Изд-во ТГПУ, 2005. Т.6. Ч.3. С. 143-147.

9. Архипов В.А., Пластунова О.С., Синогина Е.С. Снижение содержания конденсированных частиц в продуктах сгорания твердых ракетных топлив // Наука и образование. Материалы IX Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск: Изд-во ТГПУ, 2005. Т.6. Ч.3. С. 147-151.

10. Горбенко Т.И., Синогина Е.С. Влияние дисперсности алюминия на характеристики воспламенения гелеобразных топлив // Физика и химия высокоэнергетических систем: Сборник материалов I Всероссийской



конференции молодых ученых. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. С. 281-282.

11. Горбенко Т.И., Синогина Е.С. Термическое разложение твердотопливных композиций на комбинированном окислителе // Физика и химия высокоэнергетических систем: Сборник материалов I Всероссийской конференции молодых ученых. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. С. 282-83.

12. V.A. Arkhipov, E.A. Kozlov, L.A. Savelyeva, N.S. Tretyakov, E.S. Sinogina Contents of the Condensed Combustion Products at Solid Propellants with a Double Oxidizer Burning // 5<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure. - Novosibirsk, 2005. P. 59.

13. Горбенко Т.И., Синогина Е.С. Исследование зажигания и горения твердотопливных систем на основе смешанного окислителя // V Всероссийская конференция молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии. Тезисы докладов. - Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 2005. С. 14-15.

14. Синогина Е.С. О механизме зажигания гелеобразных систем алюминий-нитрат аммония // V Всероссийская конференция молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии». Тезисы докладов. - Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 2005. С. 16-17.

15. Архипов В.А., Савельева Л.А., Синогина Е.С. Изучение зажигания экологически чистой смеси алюминий-нитрат аммония // X всероссийская научно-техническая конференция «Энергетика: экология, надежность, безопасность». Материалы докладов. - Томск: Изд-во ТПУ, 2005. С. 339-341.

16. Архипов В.А., Савельева Л.А., Синогина Е.С. Особенности горения гелеобразных топлив, содержащих нитрат аммония и сверхтонкий порошок алюминия // X всероссийская научно-техническая конференция «Энергетика: экология, надежность, безопасность». - Томск: Изд-во ТПУ, 2005. С. 392-394.

17. Синогина Е.С. Исследование гелеобразных систем, содержащих алюминий // Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов». - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. С. 451-454.

18. Архипов В.А., Горбенко Т.И., Савельева Л.А., Синогина Е.С. Термическое разложение и горение смесевых композиций, содержащих нитрат аммония // Известия ВУЗов. Физика. 2005. Т. 48, № 11. С.11-14.

19. Архипов В.А., Козлов Е.А., Савельева Л.А., Третьяков Н.С., Синогина Е.С. О возможности снижения содержания аэрозольных частиц в продуктах сгорания твердых ракетных топлив // Оптика атмосферы и океана, 2005. Т. 18, № 5-6. С. 517-519.

V.A. Arkhipov, E.A. Kozlov, L.A. Savelyeva, N.S. Tretyakov, E.S. Sinogina The possibility of reducing the content of aerosol particles in the products of solid propellant combustion // Atmos. Oceanic Opt, 2005. Vol. 18, №. 5-6. pp. 468-470.

20. Vorozhtsov A., Arkhipov V., Bondarchuk S., Popok N., Klyakin G., Babuk V., Kuznetsov V., Sinogina E., DeLuka L.T., Galfetti L. Ballistic Characteristics of Solid Propellants Containing Dual Oxidizer // Proc. of the European Conference for Aerjspace Sciences (EUCASS). MOSCOW, 2005. pp. 1-8.

21. Синогина Е.С. Влияние неорганических добавок на воспламенение гелеобразных композиций с нанопорошками алюминия // Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов». Сборник материалов. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. С. 475-477.