На правах рукописи

Коротких Александр Геннадьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОРОШОК АЛЮМИНИЯ

01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск 2004

Работа выполнена в государственном научном учреждении ″Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования ″Томский государственный университет″″

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

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук, профессор Иванов Виктор Григорьевич

доктор физико-математических наук, профессор. Ильин Александр Петрович

Ведущая организация ФГУП ФНПЦ ″Алтай″ (г. Бийск)

Защита состоится ″25″ ноября 2004 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета ДС 212.024.01 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, НИИ ПММ, ауд. 503.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Научно-исследовательского института прикладной математики и механики при Томском государственном университете.

Автореферат разослан ″04″ октября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
доктор физико-математических наук А.Н. Ищенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание нового поколения высокоэнергетических материалов (ВЭМ) требует поиска новых альтернативных подходов, в качестве которых наиболее перспективными представляются разработка твердых ракетных топлив с принципиально новыми рецептурами окислителей и горючих, а также применение в составе ВЭМ ультрадисперсных порошков (УДП) металлов, размеры частиц которых на порядки ниже, чем у штатных порошков.

В развитых странах (США, Германия, Италия, Франция) проводятся широкомасштабные скоординированные исследования по созданию нового поколения твердотопливных и гелеобразных композиций, содержащих УДП металлов. Среди иностранных исследовательских центров наиболее активно работают в этом направлении Pensylvania State University, USA (K.K. Kuo, M.M. Mench, S.R. Turns, S.C. Wong), Politecnico di Milano, Solid Propulsion Laboratory, Italy (L. De Luca, F. Severeni, L. Golfetti), Argonide Corporation, USA (F. Tepper, L.A. Kaledin), Conseiller Scientifique Matcriaux, France (Christian Perut, Guy Jacob) и ряд других организаций. В России исследования проблем создания топливных композиций с УДП металлов в настоящее время разрозненно ведутся в ИХКГ СО РАН (г. Новосибирск), ВАРВСН МО РФ (г. Москва), ИПХЭТ СО РАН (г. Бийск), НИИ ПММ (г. Томск). В области технологии получения УДП металлов Россия занимает передовые позиции. Наиболее отработанной является технология получения УДП металлов методом электрического взрыва проводников (ЭВП), созданная в Институте высоких напряжений при Томском политехническом университете. Порошки Alex со средним диаметром частиц ~ 0.1 мкм, полученные методом ЭВП в г. Томске, использовались в упомянутых выше организациях США, Италии, Франции. Опубликованные в открытой литературе данные по характеристикам топливных композиций, содержащих нанопорошки алюминия, относятся к гелеобразным топливам; для твердотопливных композиций получены экспериментальные данные по характеристикам зажигания лучистым потоком и закону скорости горения. Одновременно порошки УДП позволяют существенно улучшить воспламеняемость твердых топлив. В известных работах, как правило, использовались порошки, изготовленные электровзрывным методом. Следует отметить значительный разброс и противоречивость опубликованных экспериментальных данных. Проведение комплексных экспериментальных исследований данных процессов является актуальной проблемой, которая позволит углубить теорию горения конденсированных систем с УДП металлов и разработать принципы их использования в составе нового поколения ВЭМ. Это может обеспечить в ближайшем будущем появление ВЭМ с принципиально новым уровнем характеристик.

Цель работы состоит в комплексном экспериментальном исследовании процессов воспламенения и горения модельных смесевых твердотопливных и гелеобразных композиций, содержащих порошок ультрадисперсного металла (алюминия, железа, никеля, меди) со среднемассовым размером частиц ~ 0.1 мкм.

Научная новизна работы. На основе проведенных комплексных экспериментальных исследований воспламенения и горения ВЭМ, содержащих УДП алюминия, были получены зависимости времени задержки воспламенения от температуры поверхности пластины (кондуктивный нагрев) $t_{ign}(T)$, времени задержки воспламенения от интенсивности излучения (лучистый нагрев) $t_{ign}(Q)$, скорости горения от давления окружающей среды $u(p)$ времени задержки воспламенения от температуры окружающей среды $t_{ign}(T)$. После анализа результатов, полученных как в настоящей работе, так и другими исследователями, оказалось возможным постулировать общее описание процесса горения, согласующееся с экспериментальными результатами.

Практическая значимость работы. Полученные новые экспериментальные результаты могут быть использованы в развитии теоретических основ применения нового класса ВЭМ в энергоустановках разного назначения (ракетно-космической техники, средств вооружения, пиротехники, газогенераторах, различных регулируемых ракетных двигателях на твердом и гелеобразном топливах). Замена штатного металлического порошка на ультрадисперсный в составе ВЭМ приводит к уменьшению времени задержки воспламенения и повышению скорости горения, снижению агломерации металлического горючего на поверхности горения СТТ.

Достоверность научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведенных экспериментов, воспроизводимостью экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в пересекающихся областях исследований и использованием общепризнанных методов анализа экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований физико-химических характеристик металлических горючих.
2. Результаты исследований по воспламенению СТТ, содержащих УДП алюминия.
3. Результаты исследований по горению СТТ, содержащих УДП алюминия.
4. Результаты исследований по воспламенению гелеобразных топлив, содержащих УДП алюминия.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на V Всероссийской научно-технической конференции молодежи "Механика летательных аппаратов и

современные материалы″ (Томск, 1998), на Всероссийских научных конференциях ″Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики″ (Томск, 1999, 2000, 2001, 2002), на Всероссийских научно-технических конференциях ″Аэрокосмическая техника и высокие технологии″ (Пермь, ПГТУ, 2000, 2001, 2002), на III-IV Международных семинарах ″Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем″ (Санкт-Петербург, 2000, 2004), на Международных конференциях ″Сопряженные задачи механики, информатики и экологии″ (Томск, 2000, 2002, Горноалтайск, 2004), на 8th International Workshop on Combustion and Propulsion ″Rocket Propulsion: Present and Future″ (Pozzuoli, Naples, Italy, 2002), на International Colloquium on Advances in Confined Detonations (Moscow, Russia, 2002), на VI Всероссийской (международной) конференции ″Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем″ (Томск, 2002), на научной конференции ″Физика и химия высокоэнергетических систем″. (Томск, 2003), на International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution. (Saint Petersburg, Russia, 2003), на Международной конференции ″Фундаментальные и прикладные вопросы механики″ (Хабаровск, 2003), на International Workshop ″High Energy Materials: Demilitarization and Civil Applications″ (Бийск, Белокуриха, 2004).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 28 печатных работах.

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

Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 26 таблиц, библиография включает 124 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, указываются аспекты практического применения данных экспериментальных исследований, сформулированы цели работы.

Первая глава носит обзорный характер. Рассмотрены способы получения и основные характеристики УДП металлов, требования к металлическим горючим как компонентам ВЭМ. Первые экспериментальные исследования по использованию УДП алюминия в составе СТТ проводились в СССР (ИХФ АН СССР) в 60-70 годах под руководством О.И. Лейпунского и М.Я. Гена. Анализ литературы и материалов последних международных симпозиумов и конференций показал, что активизация исследований по методам получения и использования УДП в составе ВЭМ наблюдается с конца 90 годов и по настоящее время учеными из разных стран – В.А. Бабук, В.Е. Зарко, В.Г. Иванов, Г.В. Иванов, А.П. Ильин, Г.Я. Павловец, А.Е. Салько, В.Н. Симоненко (Россия), К.К. Куо, Ф. Теппер (США), Л. Де Лука (Италия) и др. Исследования ведутся по двум направлениям – металлизированные СТТ и гелеобразные топлива, содержащие УДП алюминия. В настоящее время нет ясного понимания влияния УДП металлов на процесс воспламенения и горения ВЭМ, поэтому все еще существует потребность получения дополнительной экспериментальной информации, особенно по горению современных СТТ, основанных на энергетическом горючем.

Вторая глава посвящена исследованиям физико-химических характеристик порошков алюминия. Представлены дисперсные характеристики исследуемых порошков алюминия. Получены результаты измерений удельной и насыпной плотности, гигроскопичности, адсорбции влаги, содержания активного металла и температуры начала окисления порошков алюминия разной дисперсности (табл. 1).

Из представленных результатов следует, что с уменьшением размера частиц алюминия снижается насыпная плотность вещества. Полученная закономерность отчетливо прослеживается и в случае УДП алюминия. Так насыпная плотность порошков, полученных пневматическим способом дисперсностью 0.5 мкм, в 3.6 раза выше по сравнению с УДП алюминия дисперсностью ~ 0.1 мкм, полученного методом ЭВП.

Таблица 1

Физико-химические свойства порошков алюминия

Образец *Al* (дисперсность)	ρ_o, кг/м^3	ρ, кг/м^3	$A_{гиг}$, %	$B_{ад}$, %	Al_o, %	Приме-си, %	$\alpha_{ок}$, %	$T_{ок}$, К
Опилки "999" (до 100 мкм)	1.77	2.68	5.4	7.7	98.0	2.0	2.6	1100
АСД-4 (7.5 мкм)	1.06	2.60	3.2	4.2	95.6	4.4	26.4	1060
УДП, полученный методом ЭПП (0.12 мкм)	0.28	2.60	8.3	9.1	85.8	14.2	56.2	770/970*
УДП, полученный методом ЭВП (0.1 мкм) Alex	0.15	2.68	17.4	42.1	86.0	14.0	69.2	770/980*
УДП, полученный пневматическим методом (0.5 мкм)	0.53	2.99	3.3	5.1	94.7	5.3	90.6	840/1080*

где ρ – удельная плотность вещества, кг/м^3; ρ_o – насыпная плотность вещества, кг/м^3; $A_{гиг}$ – гигроскопичность порошков, %; $B_{ад}$ – количество адсорбированной влаги, %; Al_o – содержание чистого металла, %; $\alpha_{ок}$ – степень окисления порошков алюминия в диапазоне $T = (300 \div 1270)$ К, %; $T_{ок}$ – температура начала окисления порошков алюминия, ЭПП – электродуговая плазменная переконденсация.

Примечание: * – процесс окисления проходит в две стадии: $T_{ок1}/T_{ок2}$ – температуры окисления первой и второй стадии.

Удельная плотность большинства исследуемых партий алюминия близка к табличным данным – 2.7 г/см^3. Исключение составляли порошки, полученные пневматическим методом, плотность которых равна 2.99 г/см^3. Следует отметить, что в зависимости от способов получения и хранения нанодисперсных систем в качестве примесей могут присутствовать оксиды, карбиды, гидроксиды, моногидраты оксидов и т.п., плотности которых отличаются от плотности алюминия. Наличием примесей можно объяснить отклонение экспериментально определенных плотностей порошков алюминия от табличного значения.

Гигроскопичность порошков алюминия оценивали по потере веса навески металла в интервале температур (343 ÷ 348) К. Повышенной гигроскопичностью характеризуется УДП алюминия, полученный методом ЭВП. Гигроскопичность порошков, полученных пневматическим методом сопоставима с промышленными образцами АСД-4.

Адсорбцию паров воды изучали при постоянной относительной влажности 63 % в специальной камере. Адсорбцию определяли по приросту веса навески в течение суток. Адсорбированная влага большинства исследованных образцов сопоставима с гигроскопической влагой, что подтверждает высказанное ранее предположение о поверхностном характере адсорбции. Наибольшее значение адсорбированной влаги 42.1 % характерно для УДП алюминия марки Alex. Это можно объяснить взаимодействием алюминия с парами воды, т.е. хемосорбцией.

Содержание активного алюминия в порошке определяли волюмометрическим методом (ГОСТ 10096-62) по выделившемуся объему водорода при действии на пробу 5 % раствором гидроксида калия. Из представленных значений содержания активного алюминия в исследуемых порошках наиболее химически чистым являются опилки ″999″, АСД-4 и УДП алюминия, полученный пневматическим способом. Остальные рассмотренные порошки содержат примеси веществ с плотностями меньшими, чем оксид алюминия.

Температуру начала интенсивного окисления алюминия определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) и оценивали степень окисляемости последнего в широком интервале температур (300 ÷ 1270) К, что также позволяет судить о наличии примесей в объекте исследования. Исследования проводили на дериватографе Q-1500. Условия опытов строго фиксированы: температура – (300 ÷ 1270) К; скорость нагрева – 5 К/мин.; масса навески – 20 или 100 мг. Анализ дериватограмм показал, что крупнодисперсные партии алюминия, такие как опилки ″999″ и АСД-4 имеют одну стадию интенсивного окисления, а нанодисперсные порошки – две. Первая стадия протекает до температуры плавления алюминия – 930 К, вторая – при более высоких температурах – 970 К и выше. С уменьшением размера частиц алюминия степень окисления возрастает во всем исследованном интервале температур. Полученная закономерность прослеживается как на крупнодисперсных, так и на УДП. Исключением является высокая степень окисляемости УДП алюминия, полученного пневматическим методом. Наиболее вероятным объяснением является высокая чистота алюминия, полученного пневматическим методом.

В третьей главе приведены результаты исследования процессов воспламенения СТТ лучистым и кондуктивным нагревом. Представлены метод изготовления и составы СТТ, установки для экспериментального исследования процесса. Получены зависимости времени задержки воспламенения СТТ, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, от интенсивности излучения (лучистый нагрев) и от температуры поверхности пластины нагретого блока (кондуктивный нагрев).

Экспериментальные исследования процесса воспламенения проводились на СТТ, состоящих из перхлората аммония различной дисперсностью (менее 50 мкм, 160 ÷ 315 мкм) и разного типа горючего-связующего. В качестве горючего использовали бутилкаучук марки БКЛ и полибутадиен с концевыми гидроксильными группами марки R-20LM (ПБКГГ). Образцы диаметром 10 мм и высотой (30 ÷ 70) мм изготавливали методом проходного прессования с последующим отверждением в сушильном шкафу при температуре 340 К в течение трех суток. В качестве металлического горючего использовались штатные порошки алюминия со средним размером частиц 15 и 7.5 мкм (АСД-1, АСД-4), а также порошки ультрадисперсного алюминия различных модификаций, полученные ЭВП, ЭПП и пневматическим способами, содержание которых варьировалось в диапазоне (5 ÷ 20) %. Кроме того, в состав твердотопливных композиций вводились катализаторы (сажа марки МП-75, порошок железа, средний диаметр частиц которого ~ 100 мкм и ультрадисперсные порошки железа, никеля, меди, полученные методом ЭВП в атмосфере аргона) в количестве до 4 %.

Для измерения времени задержки воспламенения СТТ при лучистом нагреве использовалась установка ″Уран-1″ с ксеноновой лампой мощностью 10 кВт. Интенсивность теплового излучения измерялась медным калориметром, погрешность измерения не превышала 10 %. Исследуемые образцы имели форму цилиндров диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Коэффициент отражения исследуемых образцов, определенный на шаровом фотометре ФМШ-56М в диапазоне длин волн (0.36 ÷ 1.10) мкм, составлял (11 ÷ 13) % и практически не зависел от длины волны излучения.

При проведении опытов в среде воздуха при атмосферном давлении использовался дисковый затвор, обеспечивающий получение трапециевидного импульса света. Величина теплового потока сохранялось постоянной в течение 3/5 времени экспозиции. Начало и конец экспозиции, а также момент появления пламени фиксировались фотоэлектрической системой и записывались на светолучевом осциллографе Н117.

Время задержки воспламенения t_{ign} в опытах определяли по появлению пламени, регистрируемого ионизационным датчиком. Электроды ионизационного датчика располагались на расстоянии (3 ÷ 5) мм от образца и на них подавалось напряжение 600 В. При действии светового излучения электрический сигнал фотодиода ФД-9 запускал электронносчетный частотомер ЧЗ-54, а по появлению пламени срабатывал ионизационный датчик, сигнал которого также шел на частотомер. По показаниям частотомера определены времена задержки воспламенения. Длительность теплового импульса, обеспечивающая самоподдерживающееся горение образца после отсечки излучения, определяли по методу ″да-нет″.

Результаты измерений представлены на рис. 1.

Предполагается несколько причин уменьшения времени задержки воспламенения при лучистом нагреве, связанные с увеличением теплового потока на поверхности воспламенения топлив при добавлении УДП металлов в состав СТТ. Первый эффект связан с большей удельной площадью поверхности частиц УДП металлов по сравнению с промышленными порошками металлов, которая увеличивает активность частиц с соединениями в газовой фазе. Второй – небольшая масса частиц УДП ведет к сокращению времени прогрева и воспламенения по сравнению с более крупными частицами. Третий – температура воспламенения УДП металлов ниже, чем у штатных порошков.

Влияние добавки УДП металла в качестве катализатора в СТТ оценивалось коэффициентом эффективности K_t при зажигании в условиях лучистого нагрева (отношением временем задержки воспламенения металлизированного состава без добавки катализатора к времени задержки воспламенения

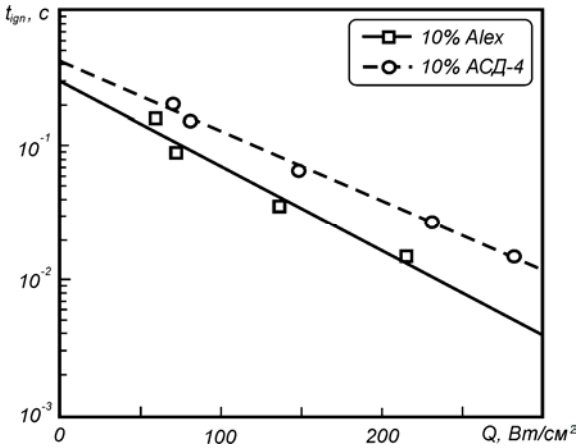

Рис. 1. Время задержки воспламенения СТТ на основе ПХА и БКЛ в зависимости от интенсивности излучения

состава с добавкой катализатора). Результаты исследования приведены в табл. 2. Исследования проводились в воздухе при атмосферном давлении. В качестве металлического горючего использовали штатный порошок алюминия АСД-4, содержание которого составляло 10 %.

Наиболее эффективной добавкой катализатора для СТТ, содержащих порошок алюминия АСД-4, оказался УДП меди. Так при содержании 1 % УДП *Cu* в составе СТТ время задержки воспламенения уменьшается на 20 %. Введение УДП железа в качестве катализатора сокращает время задержки воспламенения при 1 % содержании на 5 %, при 4 % почти на 30 %.

Таблица 2

Эффективность влияния катализаторов на воспламенение СТТ на основе ПХА и БК при лучистом нагреве интенсивностью Q = 60 Вт/см^2

	Содержание катализатора в СТТ				
	1 % УДП *Fe*	1 % УДП *Cu*	1 % УДП *Ni*	4 % УДП *Fe*	4 % *Fe*
K_t	1.05	1.20	1.00	1.28	1.20

Исследование процесса воспламенения СТТ нагретым телом проводили в условиях кондуктивного нагрева на горячей металлической пластине на воздухе при атмосферном давлении в диапазоне температур (550 ÷ 750) К.

Исследуемый образец СТТ диаметром 10 мм и высотой 5 мм крепили к штоку, который свободно перемещался в вертикальном направлении по направляющей трубке. Момент воспламенения фиксировали по появлению пламени. За период индукции принимался промежуток времени от момента соприкосновения образца с нагретой пластиной до появления видимого пламени. Время задержки воспламенения СТТ измеряли с помощью секундомера с погрешностью ± 0.2 с. Разброс опытных данных по времени задержки воспламенения не превышал 15 %. Для всех СТТ отмечено воспламенение и устойчивое горение. Результаты воспламенения СТТ представлены на рис. 2, 3.

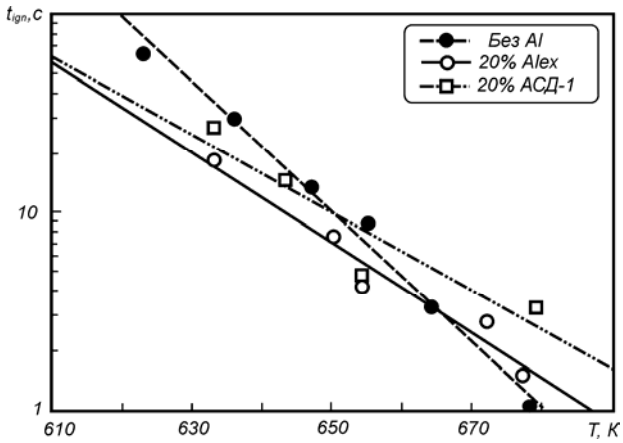

Рис. 2. Время задержки воспламенения СТТ на основе ПХА и ПБКГГ, содержащих 20 % *Al*, в зависимости от температуры поверхности пластины

Влияние добавки УДП металла в качестве катализатора в смесевые твердые топлива также оценивалось коэффициентом эффективности при зажигании в условиях кондуктивного нагрева K_t. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Эффективность влияния катализаторов на воспламенение СТТ на основе ПХА и БК при кондуктивном нагреве в диапазоне температур (640 ÷ 700) К

	Содержание катализатора в СТТ				
	1 % УДП *Cu*	1 % УДП *Ni*	1 % УДП *Fe*	2 % УДП *Fe*	4 % УДП *Fe*
K_t	1.5 ÷ 27	1.1 ÷ 1.0	3.7 ÷ 6.0	3.7 ÷ 8.9	4.8 ÷ 11

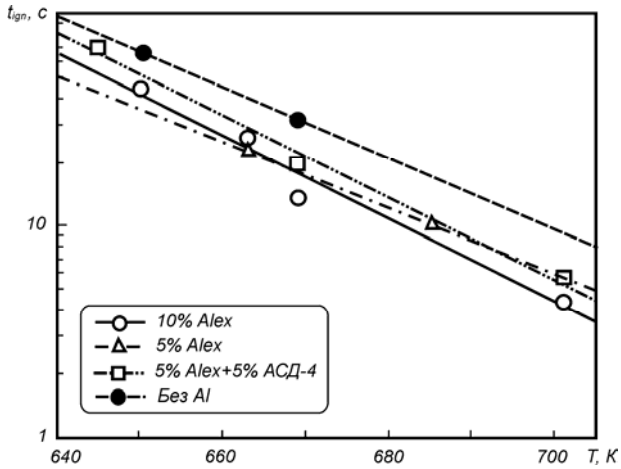

Рис. 3. Время задержки воспламенения СТТ на основе ПХА и БК, содержащих УДП *Al*, в зависимости от температуры поверхности пластины

Анализ результатов процесса воспламенения СТТ, основанных на БКЛ и ПБКГГ, на нагретом блоке показывает, что времена задержки воспламенения составов, содержащих УДП алюминия ниже, чем для составов, содержащих штатный порошок алюминия. Причиной уменьшения времени задержки воспламенения являются малая масса и большая площадь поверхности частиц УДП металлов по сравнению с промышленными порошками, что приводит к уменьшению времени прогрева и увеличению химической активности частиц. Содержание УДП металлов в составе СТТ уменьшает время задержки воспламенения при одинаковых значениях температуры нагрева.

В четвертой главе представлены составы исследуемых СТТ и результаты измерения скорости горения в зависимости от давления окружающей среды.

Скорость горения при атмосферном давлении определяли на воздухе, используя образцы диаметром 10 мм и высотой (30 ÷ 40) мм. Отвержденные образцы бронировали по боковой поверхности двумя слоями поливиниловой ленты. Зажигание образцов осуществляли нихромовой спиралью, которую выводили из пламени в момент образования устойчивого горения системы. Время горения определяли по секундомеру.

На каждую экспериментальную точку проводилось не менее трех параллельных опытов. Погрешность измерений не превышала (8 ÷ 10) %.

Измерение скорости горения СТТ при повышенных давлениях проводили бомбе постоянного давления методом сгорающих проволочек. Эксперименты проводили при комнатной температуре в аргоне в диапазоне давлений (0.1 ÷ 8.0) МПа. Горение фиксировалось визуально по появлению пламени через окна в сосуде.

На каждую экспериментальную точку проводилось по три-четыре эксперимента. Результаты экспериментов представлены на рис. 4, 5. Влияние добавки УДП металла в качестве катализатора в СТТ также оценивалось коэффициентом эффективности при горении K_u (отношением скорости горения металлизированного состава с добавкой катализатора к скорости горения металлизированного состава без добавки катализатора при прочих равных условиях). Результаты исследования приведены в табл. 4.

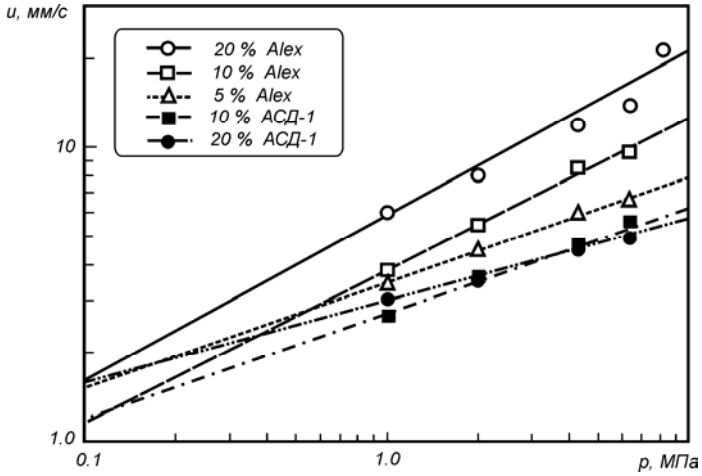

Рис. 4. Скорость горения СТТ на основе ПХА и БК в зависимости от давления окружающей среды

Таблица 4

Эффективность влияния катализаторов на скорость горения СТТ на основе ПХА и БК, содержащих 10 % АСД-4

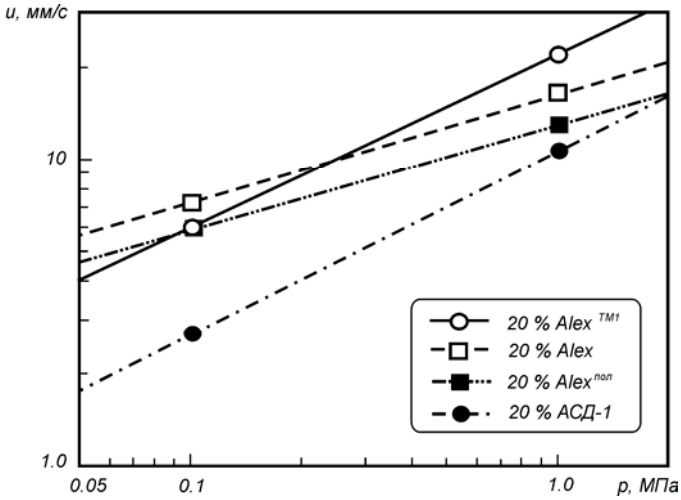

Рис. 5. Скорость горения СТТ на основе ПХА и ПБКГГ в зависимости от давления окружающей среды

	Содержание катализатора в СТТ				
	1 % УДП Fe	1 % УДП Cu	1 % УДП Ni	4 % УДП Fe	4 % Fe
K_u	1.15	1.47	1.10	1.24	1.11

Для всех исследуемых СТТ отмечен рост скорости горения с увеличением давления окружающей среды. Для представленных зависимостей определен показатель ν в степенном законе скорости горения, который с уменьшением дисперсности порошка алюминия в составе СТТ возрастает.

Основное влияние на скорость горения СТТ оказывает дисперсность металлического горючего. Наибольшие значения скорости горения отмечены для составов, содержащих УДП алюминия дисперсностью ~ 0.1 мкм. Влияние количества металлического горючего в составе СТТ также оказывает влияние на скорость горения. Так при (5 ÷ 10) % содержании УДП алюминия в составе СТТ отмечен наиболее высокий коэффициент эффективности *K*. При 20 % содержании УДП *Al* – коэффициент эффективности максимальный. Наличие порошка алюминия большей дисперсности (АСД) приводит к уменьшению скорости горения, что связано с недогаранием металла и уходом теплоты из зоны горения. Отмеченный эффект характерен только для содержания порошка алюминия выше 10 %.

В пятой главе рассмотрены метод изготовления гелеобразных топлив, установка для определения времени задержки воспламенения жидких топлив и результаты.

Гелеобразное топливо приготавливалось путем диспергирования УДП алюминия в керосине. Средний диаметр частиц алюминия ~ 0.1 мкм. Массовая доля алюминия в составе топлива составляла $z = 0.3$. В экспериментах использовались УДП *Al* разных модификаций, полученные методом ЭВП в атмосфере разных газов – в аргоне (Alex), в азоте (Alex^{TM1}), в смеси 30 % азота и 70 % аргона (Alex^{TM2}) и в смеси 75 % азота и 25 % аргона (Alex^{TM3}). Часть экспериментов проводилась для керосина, не содержащего порошка алюминия.

Для выбора массы впрыскиваемой порции топлива были проведены расчеты стехиометрического состава. В соответствии с расчетными данными масса порции впрыскиваемого топлива выбиралась в диапазоне $M = (0.1 \div 0.2)$ г.

Для экспериментального исследования процесса воспламенения жидкого топлива при атмосферном давлении использовалась установка, схема которой приведена на рис. 6. Установка состоит из реактора в виде кварцевой трубы диаметром 90 мм и длиной 400 мм, установленной в электрическом нагревателе, системы впрыска топлива и системы измерения времени задержки воспламенения. Нагреватель обеспечивает диапазон температур в реакторе (570 ÷ 1075) К. Температура контролируется с помощью хромель-алюмелевой термопары 3 и усилителя.

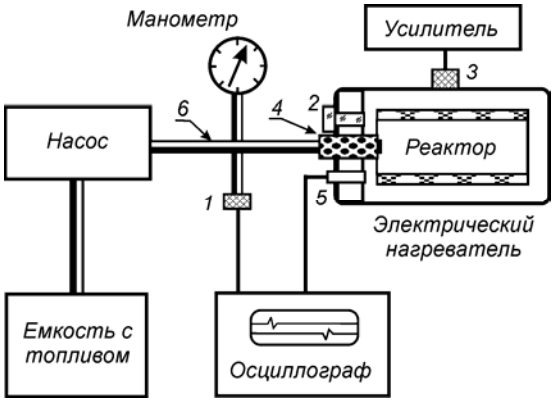

Рис. 6. Установка для измерения времени задержки воспламенения гелеобразных топлив: 1 – пьезоэлектрический датчик давления, 2 – кварцевое окно, 3 – термопара, 4 – форсунка, 5 – фотодиод, 6 – гидромагистраль

Порядок проведения экспериментов следующий. В разборную форсунку 4 помещается порция топлива определенной массы *M*. Реактор нагревается до заданной температуры и выдерживается в течение десяти минут для выравнивания температурного поля внутри трубы. С помощью насоса в гидромагистрали повышается давление до порога срабатывания пружины форсунки 4 (~ 20 МПа), после чего порция топлива впрыскивается в реактор, где происходит его воспламенение и сгорание. Момент впрыска топлива t_1 фиксируется появлением пика давления в гидромагистрали, измеряемого датчиком давления 1 и регистрируется на первом канале осциллографа. Момент воспламенения топлива t_2 регистрируется с помощью фотодиода 5 на втором канале осциллографа. Время задержки воспламенения (при заданной калибровке осциллографа) определяется как $t_{ign} = t_2 - t_1$.

На установке для измерения времени задержки воспламенения гелеобразных топлив были получены зависимости времени задержки воспламенения от температуры $t_{ign}(T)$ для рассмотренных топливных композиций. Некоторые результаты измерений, осредненные по пяти дублирующим опытам для каждого значения температуры, представлены рис. 7. Относительная погрешность измерения t_{ign} при величине доверительной вероятности 95 % составляла (2 ÷ 18) %.

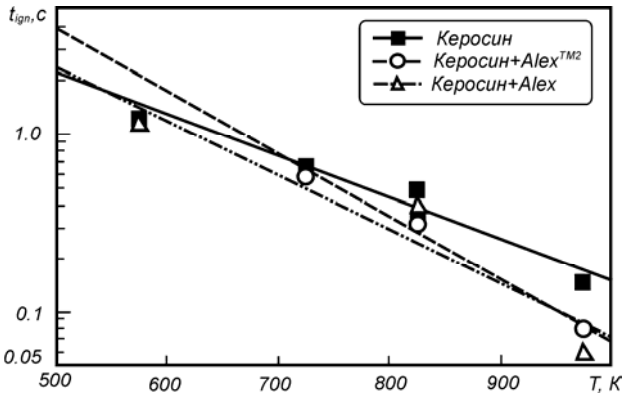

Рис. 7. Время задержки воспламенения жидких топлив зависимости от температуры воздуха в реакторе

Во всех проведенных экспериментах наблюдалось устойчивое воспламенение и горение топливных композиций в диапазоне температур (570 ÷ 975) К.

Из анализа полученных результатов видно что, времена задержки воспламенения с ростом температуры от 575 до 975 К уменьшаются (от 1.17 до (0.14 ÷ 0.15) с для керосина и от 1.13 до (0.06 ÷ 0.08) с для гелеобразного топлива). При одинаковом значении температуры время задержки воспламенения гелеобразного топлива меньше, чем для чистого керосина, при этом разница резко увеличивается с ростом температуры.

Если при $T = 575$ К разница в t_{ign} для чистого керосина и гелеобразного топлива не превышает (3 ÷ 5) %, то при $T = 975$ К время задержки воспламенения чистого керосина вдвое больше, чем для смеси керосин + Alex. Отметим также, что способ впрыска топлива (одноканальный или семиканальный распылитель) существенно не влияет на характеристики воспламенения в условиях проведенных экспериментов.

Исследование влияния типа УДП алюминия на время задержки воспламенения проводилось при впрыске топлива, содержащего 30 % порошка алюминия, одноканальным распылителем при $T = 975$ К. Результаты измерений t_{ign}, осредненные по пяти дублирующим опытам, приведены в табл. 5. Для чистого керосина при аналогичных условиях проведения экспериментов t_{ign} = (140±20) мс.

Таблица 5

Время задержки воспламенения жидких топлив, содержащих 30 % разного типа УДП алюминия

Тип УДП	Alex	Alex^{TM2}	Alex^{TM3}	Alex^{TM1}
t_{ign}, мс	80 ± 15	70 ± 10	64 ± 7	36 ± 5

Как следует из представленных результатов, величина t_{ign} существенно завивисит от типа УДП *Al*. Время задержки воспламенения монотонно уменьшается по мере увеличения содержания азота в смеси газов, в атмосфере которых получали УДП. Так для порошка Alex^{TM1}, полученного в атмосфере азота, величина t_{ign} = (36 ± 5) мс, а для порошка Alex, полученного в атмосфере аргона, величина t_{ign}= (80 ± 15) мс, то есть в 2.2 раза больше. Таким образом, на ″активность″ УДП существенно влияет состав газовой среды, в которой осуществляется электровзрыв проводников. В частности, с увеличением содержания азота ″активность″ получаемого порошка алюминия возрастает.

Рассчитаны значения эффективной энергии активации для керосина в низкотемпературной области T = (575 ÷ 855) К E = 13 кДж/моль и для высокотемпературной области T = (855 ÷ 1075) К E = 102 кДж/моль. Для гелеобразных топлив соответствующие значения эффективной энергии активации имеют близкие значения: E = 16 кДж/моль для T = (575 ÷ 895) К, E = 101 кДж/моль для T = (895 ÷ 975) К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены насыпная и удельная плотности порошков алюминия разной дисперсности. Для УДП алюминия марки Alex, полученного в аргоне, насыпная плотность равна 0.15 г/см^3, для УДП *Al*, полученного методом электродуговой плазменной переконденсации – 0.28 г/см^3, для УДП, полученного пневматическим методом – 0.54 г/см^3.

Определены гигроскопичность и адсорбция влаги для исследуемых УДП алюминия, полученных разными способами. Максимальные значения получены для УДП алюминия, полученного ЭВП в аргоне (17.4 % и 42.1 %), что соответствует предположению о повышенной активности поверхности частиц по сравнению с другими УДП *Al*.

Волюмометрическим методом определены составы исследуемых образцов алюминия. С увеличением дисперсности порошков от 100 до 0.1 мкм содержание активного алюминия уменьшается от 98.0 до 85.8 %. Исключение составляют УДП алюминия, полученные пневматическим методом. Методом анализа

геометрических характеристик функции плотности вероятности получены дифференциальные функции распределения частиц по размерам для штатных порошков алюминия типа АСД и УДП типа Alex.

2. Методом ДТА определена температура начала интенсивного окисления порошков алюминия. Для УДП *Al* окисление на воздухе происходит в две стадии.

3. Получены зависимости времени задержки воспламенения СТТ, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, от интенсивности излучения $t_{ign}(Q)$ на установке лучистого нагрева "Уран-1". Время задержки воспламенения СТТ, содержащих УДП алюминия, меньше по сравнению с СТТ, содержащих порошок алюминия более крупной дисперсности в диапазоне интенсивности излучения (60 ÷ 280) Вт/см^2, причем разница t_{ign} резко возрастает с увеличением интенсивности излучения.

Получены зависимости времени задержки воспламенения СТТ, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, от температуры поверхности пластины $t_{ign}(T)$ на установке кондуктивного нагрева (нагретом блоке) в диапазоне температур (550 ÷ 750) К. Замена промышленного порошка алюминия на УДП приводит к уменьшению времени задержки воспламенения.

Введение УДП меди и железа в состав СТТ, содержащих промышленный порошок алюминия, приводит к значительному снижению времени задержки воспламенения, причем, чем меньше размер частиц металлов, тем эффективнее его действие.

4. Получены зависимости скорости горения СТТ, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, от давления окружающей среды $u(p)$. Скорость горения СТТ, содержащих УДП алюминия, выше по сравнению с СТТ, содержащие порошок алюминия более крупной дисперсности в диапазоне давления окружающей среды (0.1 ÷ 8.0) МПа, причем разница u резко возрастает с увеличением давления окружающей среды. Для СТТ, основанных на ПХА и БК, обнаружено увеличение показателя в степенном законе скорости горения при введении УДП алюминия в состав. Введение порошка железа, никеля, меди в топливную композицию в качестве катализатора приводит к увеличению скорости горения СТТ.

5. Предложен механизм влияния УДП металлов на горение металлизированных СТТ на основе теории горения гетерогенных конденсированных систем Я.Б. Зельдовича–Н.Н. Бахмана. Влияние УДП металлов на воспламенение и горение СТТ связано с увеличением теплового потока на поверхности горения топлив, которые приводят к увеличению скорости горения СТТ. Первый эффект связан с большой площадью поверхности частиц УДП металлов, которая увеличивает реактивность частиц с соединениями в газовой фазе. Второй – небольшая масса частиц УДП ведет к сокращению времени задержки воспламенения по сравнению с частицами штатных порошков металлов. Третий – скорость горения частиц УДП металлов намного выше, чем у частиц штатных порошков. В результате этого, горящие частицы УДП металлов расположены очень близко к поверхности горения топлива, что приводит к большему выделению тепла на поверхности горения. Последний – использование УДП металлов в составе твердых смесевых топлив приводит к уменьшению процесса агломерации на поверхности горения топлив.

6. Получены зависимости времени задержки воспламенения жидких углеводородных топлив, содержащих порошки алюминия разной дисперсности, от температуры воздуха в реакторе $t_{ign}(T)$. Время задержки воспламенения гелеобразных топлив, содержащих УДП алюминия (Alex) меньше, чем для чистого керосина в диапазоне температур $T = (570 \div 975)$ К, причем разница между значениями t_{ign} для металлизированного геля и чистого керосина резко возрастает с ростом температуры.

На величину времени задержки воспламенения существенное влияние оказывает способ получения УДП алюминия. С ростом содержания азота в смеси газов, в атмосфере которых проводился электрический взрыв проводников, величина t_{ign} уменьшается более чем в 2 раза.

Введение УДП алюминия в керосин существенно не влияет на величину эффективной энергии активации, рассчитанной по наклону графиков зависимости логарифма времени задержки воспламенения от обратной температуры.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Архипов В.А., Коротких А.Г., Медведев В.В., Сурков В.Г. Влияние дисперсности алюминия на зажигание и горение смесевых композиций // Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2000: Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь: ПГТУ, 2000. С. 16.
2. Коротких А.Г., Сурков В.Г., Сиротинин Е.В. Влияние дисперсности алюминия на горение смесевых композиций // Материалы и технологии XXI века: Доклады первой Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – Бийск: ФНПЦ "Алтай", 2000. С. 70-72.
3. Коротких А.Г., Медведев В.В. Анализ влияния интенсивности светового потока на особенности зажигания твердых топлив // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады Всероссийской конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2000. С. 55-56.
4. Архипов В.А., Иванов Г.В., Коротких А.Г. и др. Особенности зажигания и горения смесевых топлив с мелкодисперсным порошком алюминия (ALEX) // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем: Сб. материалов третьей международной школы-семинара. – СПб.: БГТУ, 2000. С. 80-81.

5. Коротких А.Г., Архипов В.А. Влияние дисперсности алюминия на зажигание и горение смесевых композиций // Сопряженные задачи механики и экологии: Материалы международной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2000. С. 134-135.
6. Архипов В.А., Коротких А.Г., Марыкин А.А. Исследование процесса воспламенения гелеобразных топлив // Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2001: Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь: ПГТУ, 2001. С. 37.
7. Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Медведев В.В. Зажигание конденсированных веществ лучистым потоком // Исследования по баллистике и смежным вопросам механики: Сб. статей / Под ред. Богоряда И.Б. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. С. 41-44.
8. Кузнецов В.Т., Коротких А.Г., Сурков В.Г. О взрывном режиме зажигания гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий // Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2002: Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь: ПГТУ, 2002. С. 148.
9. Arkhipov V., Kuznetsov V., Korotkikh A., et al. Ignition and Combustion of Solid Propellants Containing Ultrafine Aluminum // Rocket Propulsion: Present and Future: Books of Abstracts the 8th International Workshop on Combustion and Propulsion. – Pozzuoli, Naples, Italy: Aizago d′Adda (BG), 2002. P. 78-79.
10. Arkhipov V.A., Korotkikh A.G., Ivanov G.V., et al. Experimental Study of Metallized Gels Ignition // International Colloquium on Advances in Confined Detonations: Book of Extended Abstracts / Edited by Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M. – M.: Torus Press Ltd, 2002. P. 181-185.
11. Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Сурков В.Г. Применение ультрадисперсных металлических порошков в топливных композициях // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Материалы VI Всероссийской (международной) конференции. – М.: МИФИ, 2002. С. 368-369.
12. Коротких А.Г. Закономерности горения конденсированных систем, содержащих ультрадисперсные порошки алюминия // Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Материалы международной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 107-108.
13. Коротких А.Г., Кузнецов В.Т. О возможности взрывного режима при зажигании гетерогенных систем // Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Материалы международной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 108-109.
14. Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т. Зажигание и горение конденсированных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады третьей международной конференции молодых ученых. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 28-29.
15. Иванов Г.В., Коротких А.Г., Сурков В.Г. Закономерности зажигания гелеобразных топлив // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады третьей международной конференции молодых ученых. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 69-71.
16. Березиков А.П., Бондарчук С.С., Коротких А.Г. Оперативное бортовое прогнозирование характеристик РДТТ // Исследования по баллистике и смежным вопросам механики: Сб. статей / Под ред. И.Б. Богоряда. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 41-42.
17. Коротких А.Г., Марыкин А.А. Экспериментальное исследование воспламенения гелеобразных топлив // Исследования по баллистике и смежным вопросам механики: Сб. статей / Под ред. И.Б. Богоряда. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 53-54.
18. Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Медведев В.В. Сравнительное исследование процесса зажигания твердых топлив // Исследования по баллистике и смежным вопросам механики: Сб. статей / Под ред. И.Б. Богоряда. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 54-55.
19. Arkhipov V.A., Korotkikh A.G., Kuznetsov V.T. Ignition and Combustion of Mixture Compositions Containing Ultrafine Metal Powder // International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution: Book of Extended Abstracts / Edited by Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M. – M.: Torus Press Ltd, 2003. P. 341-345.
20. A. Vorozhtsov, V. Arkhipov, A. Korotkikh, et al. Ignition and Combustion of Solid and Gelled Propellants Containing Ultra-Fine Aluminum // The 8th International Workshop on Combustion and Propulsion ″Rocket Propulsion: Present and Future″: Book of Proceedings / Edited by L.T. DeLuca. – Pozzuoli, Naples, Italy: Aizago d′Adda (BG), 2003. P. 36-1–36-16.
21. Архипов В.А., Иванов Г.В., Коротких А.Г. и др. Воспламенение гелеобразных топлив, содержащих ультрадисперсный алюминий // Химическая физика. 2003. Т. 22, № 8. С. 30-33.
22. V.A. Arkhipov, A.B. Vorozhtsov, A.G. Korotkikh, et al. Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. V. 28, No 5. P. 27-42.
23. Коротких А.Г. Анализ эффективности использования ультра-дисперсного порошка алюминия в топливных композициях // Физика и химия высокоэнергетических систем: Доклады конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. С. 27-28.
24. Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т. Зажигание и горение смесевых композиций, содержащих ультрадисперсный порошок металлов // Фундаментальные и прикладные вопросы механики: Сб. докладов международной научной конференции. – Хабаровск: ХГТУ, 2003. Т. 2. С. 96-101.
25. Коротких А.Г. Экспериментальное исследование процессов горения ультрадисперсных металлических порошков в высокоэнергетических композициях // Внутрикамерные процессы, горение и газовая

динамика дисперсных систем: Сб. материалов четвертой международной школы-семинара. В 2 томах. Т. 1. – СПб.: БГТУ, 2004. С. 48-52.

26. Коротких А.Г., Амелин И.И. Влияние ультрадисперсного порошка алюминия на характеристики высокоэнергетических материалов // Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Материалы международной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. С. 130-131.
27. Korotkikh A.G., Amelin I.I. Influence of aluminum ultrafine powder on characteristics of high-energy materials // Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Материалы международной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. С. 298-299.
28. Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Савельева Л.А. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций // Химическая физика. Т. 23, № 9. С. 18-21.