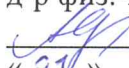


Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физико-технический факультет
Кафедра прикладной газовой динамики и горения (ПГДиГ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

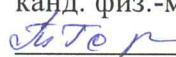
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
 А.Ю. Крайнов
« 31 » мая 2018 г

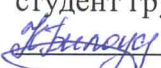
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

по основной образовательной программе подготовки магистров
направление подготовки 16.04.01 – Техническая физика

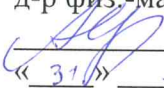
Билоус Кристина Романовна

Научный руководитель ВКР
канд. физ.-мат. наук, доцент
 Т. И. Горбенко
« 31 » мая 2018 г.

Автор работы
студент группы № 10608
 К. Р. Билоус

Томск-2018

Томский государственный университет
Физико-технический факультет
Кафедра прикладной газовой динамики и горения (ПГДиГ)

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
 А.Ю. Крайнов
« 31 » мая 2018 г

Задание

на выпускную работу магистранта ФТФ группы № 10608

Билоус Кристины Романовны

Тема работы: «Способы повышения энергетических характеристик смесевых композиций»

Цель: исследование прогнозируемых энергетических возможностей смесевых композиций.

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук, доцент Горбенко Татьяна Ивановна

Срок представления: а) на кафедру: 31.05.2018

б) в ГЭК: 13.06.18г.

Содержание работы и сроки исполнения:

№	Название раздела работы	Срок выполнения
1	Литературный обзор. Анализ способов повышения энергетических характеристик смесевых композиций. Физико-химические характеристики исследуемых в работе компонентов. Анализ научных публикаций по термодинамическому расчету энергетических характеристик смесевых композиций.	01.09.16 – 01.12.16
2	Методики термодинамического расчета продуктов сгорания. ПК "АСТРА". Расчет термодинамических параметров в газогенераторе. Расчет компонентных составов. Подготовка исходных данных для термодинамического расчета.	13.02.17 – 31.05.17
3	Термодинамический расчет энергетических характеристик систем, содержащих активное горючее-связующее. Термодинамический расчет энергетических характеристик систем, содержащих nanoалюминий с покрытием.	01.09.17 – 20.12.17
4	Термодинамический расчет энергетических характеристик систем, содержащих активные энергетические добавки. Анализ полученных результатов. Написание отчета.	12.02.18 – 20.05.18

Рекомендуемая для изучения литература:

1. Комарова М. В. Исследование скорости горения высокоэнергетических материалов, содержащих модифицированный наноалюминий / М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов, А. Г. Вакутин // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 1, № 4. – С. 88–91.

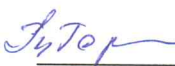
2. Лемперт Д.Б. Причины аномальной зависимости удельного импульса ракетных топлив от содержания в них бороводорода / Д.Б. Лемперт, Е.М. Дорофеев // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 101–106.

3. Лемперт Д.Б. Существование предельно достижимых величин удельного импульса безметаллических смесевых твердых топлив при задании максимально допустимой температуры горения / Д.Б. Лемперт, Е.М. Дорофеев, С.И. Согласнова, А.А. Матвеев // Химическая физика. – 2016. – Т. 35, № 7. – С. 44–48.

4. Бернер М.К. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (Обзор) / М. К. Бернер, В. Е. Зарко, М. Б. Талавар // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 3–30.

Научный руководитель

канд. физ.-мат. наук, доцент

 Т.И. Горбенко

Задание принял к исполнению

 К.Р. Билоус

АННОТАЦИЯ

ВКР содержит 70 стр., 12 рисунков, 23 таблицы и 28 источников.

Целью выпускной квалификационной работы (ВКР) является изучение способов повышения энергетических характеристик смесевой композиции.

Объектами исследования являются системы, содержащие: активное горючее–связующее, наноалюминий с покрытием, энергетическую добавку.

В работе применялись методы исследования – расчет компонентного состава и термодинамический расчет характеристик высокоэнергетических композиц на основе программного комплекса «АСТРА–4».

Расчет проводились для трех различных групп систем:

1. Окислитель: перхлорат (ПХА) и нитрат (НА) аммония; активное горючее–связующее: НГУ и МПВТ; металлическое горючее алюминий ($\alpha=0,85; 0,9$).

2. Окислитель – перхлорат аммония (ПХА), горючее–связующее – каучук СКДМ–80, металлического горючего (15%Al). Органические покрытия: гетероциклическое органическое соединение (ГОС) (C_9H_7NO) и глиоксаль ($C_2H_2O_2$), содержание которых 0,1/2/5/10%. ($\alpha=0,5$).

3. Окислитель – нитрат аммония (НА); энергетическая добавка НМХ; активное горючее–связующее – тетразольное связующее ДС с нитрамино-триазольным пластификатором; энергетические добавки – гуанидиниевая и гуанилмочевинная соли динитрамида, металлическая добавка алюминия.

Полученные результаты могут быть полезны при проведении экспериментальных исследований по аналогичным смесевым композициям.

ABSTRACT

FQW contains 70 pages, 12 figures, 23 tables and 28 sources.

The purpose of the final qualification work (FQW) is to study ways to increase the energy characteristics of the mixture composition.

The objects of investigation are systems containing: active fuel–binder, coated nano aluminium, energy additive.

The research methods used were the calculation of the component composition and the thermodynamic calculation of the characteristics of high-energy composites based on the «ASTRA–4» software complex.

The calculation was carried out for three different groups of systems:

1. Oxidizing agent: perchlorate (PCA) and ammonium nitrate (NA); active fuel-binder: NSU and MPWT; metallic combustible aluminum ($\alpha = 0,85; 0,9$).

2. Oxidizer – ammonium perchlorate (PCA), fuel-binder – rubber SKDM-80, metal fuel (15%Al). Organic coatings: heterocyclic organic compound (HOC) (C_9H_7NO) and glyoxal ($C_2H_2O_2$), the content of which is 0,1/2/5/10%. ($\alpha = 0,5$).

3. Oxidizing agent – ammonium nitrate (NA); energy additive HMX; active fuel-binder-tetrazole binder DS with nitramino-triazole plasticizer; energy additives – guanidinium and guanyl-urea salts of dinitramide, a metallic additive of aluminum.

The results obtained can be useful for carrying out experimental studies on similar mixed compositions.

СОДЕРЖАНИЕ

ABSTRACT.....	5
Введение.....	8
1 Анализ перспективных способов повышения энергетических характеристик смесевых композиций.....	10
1.1 Применение активных горючих–связующих в составе смесевой композиции.....	13
1.2 Влияние природы органических покрытий наноалюминия на характеристики горения газогенерирующих смесей.....	17
1.3 Введение активных энергетических добавок как способ повышения энергетических характеристик газогенерирующих смесей.....	25
2 Методики термодинамического расчета продуктов сгорания.....	29
2.1 Основные уравнения термодинамического расчета.....	29
2.2 Расчет термодинамических параметров в газогенераторе.....	32
2.3 Методика расчета компонентных составов.....	37
2.4 Исходные данные для термодинамического расчета.....	39
2.4.1 Исходные данные для систем, содержащих активное горючее– связующее.....	41
2.4.2 Исходные данные для систем, содержащих наноалюминий с покрытием.....	42
2.4.3 Исходные данные для систем, содержащих активную энергетическую добавку.....	44
3 Результаты термодинамического расчета.....	47
3.1 Результаты расчета для систем, содержащих активное горючее– связующее.....	47
3.2 Результаты расчета для систем, содержащих наноалюминий с покрытием.....	50
3.3 Результаты расчета для систем, содержащих активную энергетическую добавку.....	52
3.4 Анализ результатов расчета.....	57

Заключение.....	60
Список использованной литературы.....	63
Приложение А Примеры термодинамических расчетов при $p_k/p_a=4,0/0,1$ для систем, содержащих активное горючее–связующее.....	67

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день от всех «приоритетных» составов смесевых композиций, именуемых в дальнейшем СК, требуется наличие определенных свойств. К ним относятся: обладание наибольшими значениями энергетических, физических и механических характеристик, сроки хранения и эксплуатации, вероятность изменения и регулирования скорости горения, технологичность при формовании зарядов, незначительное появление конденсированных и токсичных компонентов в продуктах сгорания, а также их отсутствие [1].

Композиции высокоэнергетических материалов (смесевые композиции), имеют в своем составе три основные составляющие. В роли окислителя выступает перхлорат (ПХА) или нитрат аммония (НА), в зависимости от того какие энергетические характеристики необходимо получить, полимерное горючее–связующее (ГСВ) и наиболее распространенным металлическим горючим является алюминий. Также при изготовлении энергетических твердых составов часто используют активные добавки (как пример, это соли динитрамида).

Для повышенной эффективности смесевой композиции принято использовать энергетические компоненты (окислитель, металлическое горючее) в наноразмерном состоянии, что вызывает ряд проблем, требующих решения. Так, например, высокая химическая активность нанопорошков алюминия, по сравнению с микронными аналогами – штатными порошками марки «АСД», приводит к необходимости защиты поверхности наноалюминия.

На сегодняшний день широко известны и применяются на практике различные химические реагенты и технические приемы, дающие возможность создавать функциональные покрытия на поверхности металлов, в том числе и на частицах алюминиевых порошков. Достаточно распространенными являются защитные покрытия из органических и неорганических веществ или полимерных материалов, позволяющие не

только продлевать сроки хранения металлических нанопорошков, но и придавать дополнительные свойства с целью улучшения основных характеристик высокоэнергетических композиций [2].

Помимо общих требований, предъявляемых ко всем классам твердых смесевых композиций (СК), все компоненты обязаны удовлетворять ряду специфических требований, вытекающих из особенностей их работы. Главное из них – пониженная температура продуктов сгорания (менее 1000 К, вплоть до температуры окружающей среды), хотя в ряде случаев могут использоваться смеси и с высокой (2000–3000 К) температурой [3].

Такие требования могут быть достигнуты введением в смесевую композицию различных активных энергетических добавок.

Подводя итог вышесказанному, можно заметить, что к компонентам СК предъявляется значительное количество разнообразных, в ряде случаев противоречивых требований, позволяющих газогенерирующему составу обладать повышенной энергетикой. Так как подобные вопросы на сегодняшний день являются актуальными, целью данной работы является изучение способов повышения энергетических характеристик СК.

Объектами исследования были выбраны три различные группы систем:

1. Системы, содержащие активное горючее–связующее.
2. Системы, содержащие наноалюминий с покрытием.
3. Системы, содержащие энергетическую добавку.

Исследование содержит:

1. Литературный обзор по способам повышения энергетических характеристик смесевой композиции.
2. Методики термодинамического расчета продуктов сгорания.
3. Результаты термодинамического расчета.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 70 страницах машинописного текста, содержит 12 рисунков, 23 таблицы, библиография включает 28 наименований.

1 АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Бурное изучение химии высокоэнергетических смесевых композиций началось еще в 50-60 годах XX столетия. Это направление развивалось во многих крупных странах, в том числе и СССР. В эти годы началось существенное становление специальной техники как для военного назначения, так и для изучения космоса. Противостояние между жидкотопливными и твердотопливными изделиями специального назначения быстро свелось к нулю, и те и другие имеют свои преимущества и недостатки, каждый из этих изделий подходит для решения определенной задачи.

В начале 50-х годов в качестве твердых композиций использовались композиции типа баллиститных порохов (в одной молекуле находился и окислитель, и горючее), то в конце 50-х перешли на смесевые высокоэнергетические композиции (окислительная функция присуща неорганическому окислителю, энергетическая – металлу), что способствовало резкому росту удельного импульса – до 250 с алюминием и до 270 с бериллием (при $p_k/p_a=4,0/0,1$ МПа). В последствии от бериллия отказались из-за высокой чувствительности его оксида [4].

Эффективный выбор смесевой композиции начинается с изучения свойств каждого компонента системы; требований, предъявляемых к смесевой композиции; основных термодинамических и энергетических характеристик газогенерирующих составов.

Газогенерирующий состав – это смесевая композиция, являющаяся источником энергии (выделяемой за счет экзотермических реакций горения) и рабочего тела (в качестве которого выступают продукты сгорания топлива). Смесевые твёрдые композиции – это гетерогенные смеси окислителя (преимущественно перхлората аммония NH_4ClO_4 , перхлората калия KClO_4 или нитрата аммония NH_4NO_3) и горючего–связующего, представляющего собой пластифицированный полимер (например, бутилкаучук, полибутадиен,

полиуретан) с ингредиентами системы отверждения, технологическими и специальными добавками. В состав смесевых твердых композиций для повышения их энергетических характеристик могут вводиться нитраминами в количестве до 50% и до 20% металлические горючие (алюминий, магний или их гидриды) [5].

В настоящее время все компоненты, из которых состоит любая смесевая композиция, тщательно проверяются и контролируются перед использованием на производстве. К ним предъявляются очень высокие требования. Окислители должны: быть твердыми веществами с высокой температурой плавления; иметь высокие значения энтальпии образования, оптимальное содержание активного кислорода (или другого окисляющего элемента); иметь высокую плотность; быть термически стабильными, обладать низкой чувствительностью к каким-либо воздействиям из окружающей среды; должны выделять при разложении большое количество газообразных продуктов и не давать твердого остатка; хорошо смачиваться связующими веществами, смешиваться со всеми компонентами с образованием однородной топливной массы; изделия на их основе должны обладать необходимыми физико-механическими и другими характеристиками.

Важным параметром, предъявляемым к горючим–связующим, является хорошее смачивание всех порошкообразных веществ смесевой композиции.

Горючие вещества, которые являются источником тепла или тепла и газов, образующихся при взаимодействии с окислителем, должны быть химически и физически стабильны, иметь высокую плотность и обладать низкой чувствительностью к внешним импульсам, хорошо контактировать с другими компонентами смесевой композиции [6].

В обыденной жизни изготовить газогенерирующий состав, компоненты которого будут удовлетворять всем заданным параметрам очень трудно. Разработчики, занимающиеся получением таких смесевых композиций, постоянно ведут поиск новых активных энергетических добавок (становятся

интересны добавки солей динитрамида); варьируют содержание металлического горючего; пытаются подобрать различные химические реагенты и технические приемы, с помощью которых можно создавать функциональные покрытия на поверхности металлов с целью их защиты при хранении и эксплуатации, более глубокого окисления металла; пытаются заменить окислитель на более выгодный по требуемым параметрам и т.д.

Энергетическое состояние газогенерирующего состава и способы его повышения всегда занимало важное место для разработчиков при изготовлении любой смесевой композиции. Так, например, Д.Б. Лемперт в своей работе [7] «Два основных пути повышения энергетики СТРТ – повышение тепловыделения и оптимизация состава продуктов сгорания» выделяет два основных пути повышения энергетики смесевых композиций:

1) увеличение тепловыделения в процессе горения газогенерирующего состава (увеличение энтальпии образования компонентов и увеличение энергии взаимодействия между компонентами смесевой композиции, которые реагируют друг с другом с мощным тепловыделением);

2) возрастание величины теплового КПД (η) за счет повышения доли легких газов (увеличение доли водорода):

$$\eta = \frac{T_k - T_{\text{сблх}}}{T_k},$$

T_k – температура в камере сгорания,

$T_{\text{сблх}}$ – температура на срезе сопла.

Так как на сегодняшний день для множества исследователей до сих пор остается интересна и актуальная проблема повышения энергетики газогенерирующих составов, то в данной работе был проведен литературный обзор и рассмотрены некоторые конкретные способы повышения энергетических характеристик смесевых композиций, а именно:

1. Применение активных горючих–связующих в составе смесевой композиции.

2. Влияние природы органических покрытий наноалюминия на характеристики горения.

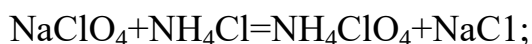
3. Введение активных энергетических добавок как способ повышения энергетических характеристик газогенерирующих составов.

1.1 ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ ГОРЮЧИХ–СВЯЗУЮЩИХ В СОСТАВЕ СМЕСЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ

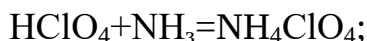
На сегодняшний день составы на основе традиционных окислителей нитрата и перхлората аммония, несмотря на изученность своих свойств, вызывают немалый интерес. Состав из смеси таких твердых окислителей с горючим–связующим и горючими компонентами, такими как алюминий, магний, бор и т.д. используется с давних пор. При горении значительно выделяет тепло, и образует газы.

Из распространенных неорганических окислителей (нитратов, хлоратов и перхлоратов) наиболее полно удовлетворяет предъявляемым требованиям перхлорат аммония NH_4ClO_4 (ПХА) [8]; это бесцветные кристаллы. $T_{\text{разл}} \approx 270^\circ\text{C}$; $\rho = 1,95 \text{ г/см}^3$, содержание активного кислорода 34%. ПХА является плохим проводником тепла и электричества; склонен электризации и слеживаемости. Для уменьшения слеживаемости частиц ПХА и обеспечения необходимой сыпучести используются высокодисперсные порошки диоксида кремния, фосфата кальция и другие. ПХА получается двумя основными промышленными способами:

а) методом обменного разложения перхлората натрия и хлорида аммония:



б) нейтрализационным методом, то есть хлорную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком или гидроксидом аммония:



Промышленный ПХА имеет некоторые недостатки, в частности, частицы неправильной формы, которая неблагоприятна для реологических характеристик топливных масс. Поэтому целесообразно проводить облагораживание ПХА и придавать частицам округлую форму (рис.1). В некоторых смесевых композициях используются для повышения энергетического уровня мощные энергетические вещества (МЭВ) – гексоген и октоген, которые вводятся за счет уменьшения содержания NH_4ClO_4 .

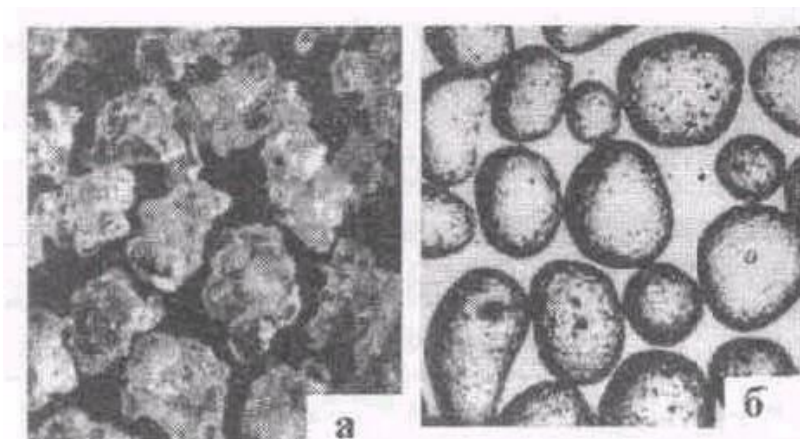
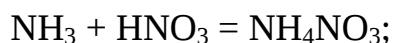


Рисунок 1 – Вид кристаллов ПХА обыкновенных (а) и округлой формы (б)

И. С. Ворохобин в своей диссертации [9] «Технология окисления энергетически конденсированных систем на основе нитрата аммония с добавками калиевых солей» пишет, о том, что нитрат аммония (НА) выпускают в виде гранул, чашуек, кристаллов. Раньше нитрат аммония использовался в качестве малочувствительного энергетического вещества при массовых взрывах. Является слабым энергетическим компонентом с теплотой взрыва 1400–1600 кДж/кг, теплота образования – 355 кДж/моль.

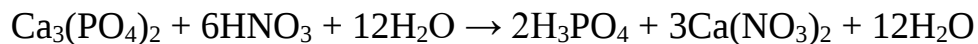
Основные методики синтеза НА:

а) метод с применением безводного аммиака и концентрированной азотной кислоты (эта реакция является экзотермической, то есть протекает с выделением теплоты):

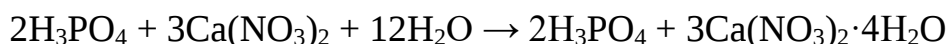


б) нитрофосфатный метод (метод Одда) (этот метод предполагает три стадии):

Первая стадия: природный минерал апатит (фосфат кальция) обрабатывают азотной кислотой:



Вторая стадия: полученный состав охлаждают до 0 °С, что приводит к кристаллизации нитрата кальция. Образуется кристаллогидрат – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, после чего от него отделяется фосфорная кислота:



Третья стадия: нитрат кальция, образовавшийся в результате всех этих реакций, обрабатывается аммиаком. В результате удается синтезировать аммиачную селитру (нитрат аммония):



Таблица 1.1.1 – Сравнительная таблица физико-химических свойств перхлората и нитрата аммония

Свойство	NH_4ClO_4	NH_4NO_3
Молекулярная масса, а. е. м.	117,497	80,04
Плотность, г/см ³	1,95	1,725
Содержание кислорода, %	54,47	60
Скорость детонации, м/с	2500	2570
Температура плавления, °С	–	169,6
Температура разложения, °С	270	240–250
Температура кипения, °С	–	235
Температура прод. сгор., К	~1500	1260
Энтальпия образования, кДж/моль	–295,3	–365,7

По сравнению с перхлоратом аммония у нитрата аммония продукты сгорания топлив содержат меньше конденсата и имеют наиболее низкую температуру. Недостатки: полиморфизм и гигроскопичность. Отсюда

следуют отрицательные свойства во время эксплуатации и хранения. Однако существенным положительным свойством является отсутствие хлоросодержащих соединений в продуктах сгорания, негативно сказывающихся на экологической безопасности. Что нельзя сказать о перхлорате аммония [3].

Горючее–связующее в смесевых композициях (СК) выполняет несколько основных функций. Оно должно связывать кристаллические вещества и придавать смесевой композиции достаточную механическую прочность, чтобы образец не разрушался при хранении и горении.

Горючие–связующие (ГС) современных СК представляют собой смесь каучуков и пластификаторов, причем содержание последних может достигать (80÷90) масс. %. Полученная смесь должна характеризоваться определенными реологическими характеристиками, позволяющими осуществлять смешение компонентов и формование твердотопливных образцов. Для обеспечения необходимых механических характеристик СК в их состав вводят отвердители – вещества, образующие трехмерные структуры в горючем–связующем в процессе полимеризации изделия.

Различают «активное» и «пассивное» горючее–связующее. «Пассивное» также называют «инертным». «Инертное» ГС в большинстве случаев обладает отрицательной энтальпией образования. В них полностью отсутствуют или содержатся в незначительных дозах окислительные соединения по сравнению с «активным» ГС, которое богато окислительными веществами и способно к самостоятельному горению в инертной среде.

Способность к самостоятельному горению возникает из-за присутствия окислительных элементов, таких как кислород, фтор, хлор в ГС. Отличительной особенностью активного горючего–связующего (АГС) является повышенная энтальпия образования компонентов и плотность. Что в свою очередь позволяет создавать более высокоэнергетические и высокоплотные твердые топлива [8].

Существуют некоторые недостатки использования АГС в смесевых твердых композициях, например, повышенная взрывоопасность, малый диапазон регулирования баллистических характеристик, более узкий температурный диапазон эксплуатации зарядов.

В работе используются активные горючие–связующие такие как метилполивинил–тетразол (МПВТ–АСП), пластифицированный нитроэфирно–нитроаминным пластификатором (ДНА, ДИНА) и НГУ, который представляет собой полиуретановый каучук (20%) и нитроглицерин (80%).

Таблица 1.1.2 – Сравнительная таблица физико-химических свойств МПВТ–АСП и НГУ

Свойство	Горючее-связующее	
	МПВТ–АСП	НГУ
Плотность, г/см ³	1,527	1,503
Коэффициент избытка окислителя α	0,61	0,64
Энтальпия образования, кДж/кг	–1046,672	–2003,056
Эквивалентная формула	C _{18,382} H _{31,098} O _{31,899} N _{16,954}	C _{20,158} H _{30,469} O _{35,598} N _{11,251}

1.2 ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НАНОАЛЮМИНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СМЕСЕЙ

Уже длительное время порошки алюминия микронных размеров широко используются для улучшения энергомассовых и баллистических характеристик высокоэнергетических конденсированных систем. Из-за большой площади удельной поверхности наноразмерные электровзрывные

частицы алюминия могут обеспечить ряд преимуществ перед обыкновенным алюминиевым порошком, в частности, в отношении скорости горения. Поэтому в настоящее время проводится все больше исследований по применению нанопорошков, а именно наноалюминия [10].

Все нанопорошки металлов являются чрезвычайно пирофорными, при контакте с воздухом воспламеняются и создают в смеси с воздухом взрывчатые образования. Наноалюминий, обладая высокой удельной поверхностью, проявляет высокую химическую активность по отношению к другим компонентам энергетической конденсированной системы, что способствует выделению газов и внутри высокоэнергетического материала при его хранении, обуславливая трещинообразование, снижение физико-механических характеристик и несанкционированную поверхность горения при работе в составе смесевых композиций. Кроме того, пассивация нанопорошков металлов является обязательной стадией их производства поскольку уменьшение химической активности нанопорошков металлов можно достичь нанесением защитных слоев (покрытий) на поверхность наночастиц [11].

Подбор условий пассивирования порошков позволяет регулировать их физико-химические свойства [12].

Очевидно, что капсулирование (нанесение защитных покрытий) влияет на начало окисления наноалюминия. Модифицированные порошки реагируют при более высоких температурах, чем исходный Al, при этом выделяется больше тепла (ΣQ) за счет повышения интенсивности процесса. В результате капсулированный наноалюминий подвергается более глубокому окислению в обозначенном температурном интервале [13].

Частицы электровзрывных нанопорошков алюминия в большинстве случаев пассивированы оксидными пленками с аморфной или кристаллической структурой. Оксидные пленки на наночастицах алюминия формируются при их медленном окислении воздухом. Пассивацию проводят в атмосфере аргона, содержащего $\approx 0,1$ % воздуха, при комнатной

температуре в течение 25 ч. Оксидные пленки могут иметь различную толщину и химический состав в зависимости от способа получения и пассивации порошков [14].

Одним из направлений в пассивировании нанопорошков является нанесение на поверхность наночастиц тонких пленок органических веществ: стеариновой, олеиновой, пальмитиновой и других кислот. Нанесение органических веществ решает проблему совместимости нанопорошков с полимерами, но не решает проблему повышения устойчивости НПА к окислению: температура начала разложения полимеров ниже, чем температура начала окисления НПА. Пассивирование НПА до температур 350...380°C возможно: частицы нанопорошка до их контакта с воздухом могут быть покрыты стеариновой кислотой, растворенной в толуоле с НПА, путем химического взаимодействия с выделением H_2 .

При нагревании в воздухе НПА с покрытием из стеариновой кислоты после 100°C наблюдается десорбция газов и деструкция покрытия (масса уменьшается на 2,9 мас. %). При 400°C заметно медленное увеличение массы, переходящее в быстрый процесс (масса увеличивалась на 37,9 % за 2 мин.). При этом протекало одновременно два конкурирующих процесса: окисление алюминия и спекание наночастиц в крупные капли. Таким образом, при нагревании до 660°C (температура плавления алюминия) окисляется большая доля НП алюминия. С 660 до 1050°C окислялся алюминий в виде крупных капель: прирост массы составлял 24,7 мас. %. Аналогичные результаты были получены после нанесения себациновой кислоты на поверхность наночастиц НПА: при 350°C произошло полное разложение органической кислоты, что заметно по зависимости массы от температуры, уменьшение массы составило 3,4 мас. %.

Попытки вводить добавки активных газов (O_2 , N_2) в аргон и в нем получать нанопорошки не дали положительных результатов: при пассивировании образовывалась защитная оболочка в виде неустойчивых к нагреву и к окислению веществ [15].

Одним из наиболее перспективных кандидатов для пассивации поверхности наноразмерного порошка алюминия кислотами является глицин (Gly; G; аминокислота). Это предположение подтверждается в ходе лабораторных исследований посредством универсальных экспресс-методов оценки быстропротекающих реакций в конденсированных средах: дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов [16].

С целью повышения устойчивости частиц наноалюминия к окислению и снижения агломерации частиц в процессе получения на них наносили покрытие из диборида алюминия, AlB_2 . Удельная поверхность такого порошка с покрытием из диборида алюминия довольно высока, среднеповерхностный диаметр сферических частиц составляет около 100 нм.

Интерес представляет также и пассивация частиц наноалюминия фторорганическими соединениями, в частности сополимером винилиденфторида и гексафторпропилена (Viton–А, $C_5H_3,5F_{6,5}$), поскольку фтор способен активировать окисление алюминия.

Термодинамическими расчетами было показано, что некоторые фторсодержащие покрытия частиц алюминия значительно понижают содержание конденсированной фазы в продуктах сгорания смесового твердого ракетного топлива без уменьшения удельного импульса. Установлено также уменьшение времени воспламенения частицы алюминия с фторсодержащим покрытием [14].

В работах [11, 13, 15, 17] рассмотрен механизм пассивирования и стабилизация нанопорошка алюминия органическими покрытиями такими как гетероциклическое органическое соединение (ГОС) – (C_9H_7NO) , глиоксаль $[(CHO)_2]_3(H_2O)_2$, стеариновая кислота $(C_{17}H_{35}COOH)$. В указанных работах изучаются физико-химические свойства пассивирующих покрытий.

Несмотря на различие физико-химических свойств покрытий: C_9H_7NO , например, плавится уже при температуре $72,7^\circ C$, стеариновая кислота ведет

себя аналогично ГОС (плавится при 59,7°C и испаряется при 288,8°C), материал капсулы во всех случаях благотворно сказался на окислении наноалюминия [13].

На рисунке 2 в виде белого порошка представлено органическое соединение ГОС (C_9H_7NO).



Рисунок 2 – Структура гетероциклического органического соединения

Гетероциклическое органическое соединение (ГОС), состава C_9H_7NO , имеет светло-желтые кристаллы. В медицине C_9H_7NO ранее часто использовался в качестве противомикробного средства. Светло-жёлтые кристаллы растворимы в органических растворителях: в хлороформе 382 г/л, в бензоле 319 г/л, в изоамилацетате 174 г/л, этиловом эфире 96 г/л, изоамиловом спирте 56,6 г/л; в щелочах и кислотах, в воде – плохо (минимальная растворимость 0,53 г/л в изoeлектрической точке ($pH=7,2$)). ГОС легко летуч с парами воды. Растворы C_9H_7NO темнеют на свету, поэтому их следует хранить в тёмном прохладном месте.

Таблица 1.2.1 – Физико-химические характеристики гетероциклического органического соединения

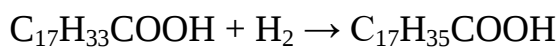
Характеристики	Значения
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	267
Молярная масса, г/моль	145,2
$\Delta H_{обр}, \text{кДж/моль}$	–4460
$\Delta H_{сгор}, \text{кДж/моль}$	–83±1,5
$\Delta H_{сублим}, \text{кДж/моль}$	89

Стеариновая кислота (октадекановая кислота) – одноосновная карбоновая кислота. Химически чистая стеариновая кислота имеет вид бесцветных кристаллов, изображенных на рисунке 3. Нерастворима в воде, но растворима в эфире. Не имеет запаха. Молярная масса: 284,4772 г/моль. Плотность: 941 кг/м³. Температура кипения: 361°C. Она является одной из наиболее распространенных в природе высших жирных кислот.



Рисунок 3 – Структура стеариновой кислоты

Главная составная часть многих жиров и масел, из которых ее выделяют гидролизом. Стеариновую кислоту получают гидрированием олеиновой кислоты:



Стеариновую кислоту также получают синтетическим путём – окислением насыщенных углеводородов соединениями марганца.

Повышение энергетических показателей алюминиевых порошков возможно за счет применения глиоксаля.

Кристаллический глиоксаль представляет собой смесь гидратированных олигомеров глиоксаля, основным компонентом которого является гидратированный тример глиоксаля (тример дигидрат глиоксаля, $C_6H_{10}O_8 \cdot 2H_2O$). Растворяется в воде с образованием раствора глиоксаля, полностью соответствующего товарному 40% раствору [18].

Таблица 1.2.2 – Характеристики глиоксаля

Внешний вид	Порошок от белого до желтовато-белого
Содержание глиоксаля, масс. %	Не менее 80
Содержание этиленгликоля, масс. %	Не более 0,03
Содержание формальдегида, %	Не более 0,7
Потеря массы при высушивании, %	Не более 1,0

Продукт применяется как безводная высокочистая форма глиоксаля:

- 1) в качестве сырья в тонком органическом синтезе;
- 2) в качестве сырья для синтеза фармацевтических субстанций;
- 3) в качестве модификатора смол и клеев;
- 4) в качестве модификатора полимерных материалов.

Глиоксаль – простейшее вещество из класса диальдегидов – используется при производстве высокоэнергетических веществ, нового поколения твердого топлива, предметов медицинского назначения и в других

отраслях промышленности; всего с его применением изготавливается около 2500 наименований материалов. Россия стала восьмой страной в мире, которая владеет технологией синтеза глиоксаля. В 2009 году в Томске открылся первый завод мощностью одна тысяча тонн вещества в год, там производится 40-процентный водный раствор глиоксаля, имеющий вид жёлтой жидкости с запахом формалина. Теперь на основе этого раствора будут производить вещество высокой степени чистоты в кристаллической форме, химическая активность которого несколько выше [17].



Рисунок 4 – Структура кристаллического глиоксаля

При капсулировании нанопорошков металлическое горючее обладает следующими преимуществами:

1. Адсорбированные органические реагенты создают на поверхности наночастиц капсулирующий слой, более эффективный, чем оксидный слой.
2. Органическое покрытие улучшает адгезию между частицами и связующим при введении нанопорошков в состав высокоэнергетических конденсированных материалов [19].
3. Органическое покрытие создается в результате как физической адсорбции, так и хемосорбции органического вещества, например, стеариновой, олеиновой, пальмитиновой кислот.

4. Повышается интенсивность окисления порошков при высоких температурах (выделяется больше тепла ΣQ), что приводит к увеличению скорости горения ВКМ.

5. Наноалюминий подвергается более глубокому окислению в обозначенном температурном интервале [13].

Конечно, наблюдаются и некоторые недостатки использования защитных покрытий, но их гораздо меньше. Использование покрытий не решает проблему повышения устойчивости НПА к окислению: температура начала разложения полимеров ниже, чем температура начала окисления НПА. Пассивирование НПА до температур 350...380°C возможно: частицы нанопорошка до их контакта с воздухом могут быть покрыты стеариновой кислотой, растворенной в толуоле с НПА, путем химического взаимодействия с выделением H_2 [15].

1.3 ВВЕДЕНИЕ АКТИВНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СМЕСЕЙ

На сегодняшний день существует большое количество патентов на газогенерирующие составы на основе рассмотренных в данной работе солей динитрамида и нитросоединений (октоген, нитрат аммония (НА) в качестве окислителя смесевых композиций).

Широкие исследования нитратных смесевых композиций различного назначения требует проведения соответствующих исследований по изучению термодинамических характеристик композиций, включающих нитрат аммония, гуанидиниевую. соль динитрамида (ГС) и гуанилмочевинную соль динитрамида (ГМС).

Большой интерес разработчиков газогенерирующих смесей (ГГС) вызывают гуанидиниевая соль динитрамида (ГС) и гуанилмочевинная соль динитрамида (ГМС). Эти соли имеют существенно более низкую чувствительность к внешним воздействиям, чем октоген (НМХ), гексоген

(RDX), гексанитрогексаазаизовюрцитан (HNIW), более благоприятный элементный состав. ГС и ГМС являются негигроскопичными, не растворяются в воде, имеют низкую температуру горения, отличаются хорошей совместимостью с большинством компонентов смесевых композиций (СК).

Составы, содержащие в качестве окислителя нитрат аммония, в качестве горючего – гуанидиниевую соль динитрамида, относят к высокоэнергетическим конденсированным системам, а именно к твердым газогенерирующим составам. Такие составы могут быть использованы в различных газогенераторах систем пожаротушения, автономных системах поднятия затонувших объектов, подушках безопасности автомобилей, системах интенсификации добычи нефти, установках по получению различных соединений в волне горения [20].

Таблица 1.3.1 – Физико-химические свойства добавок [21]

Компонент	ρ , кг/м ³	ΔH , ккал/кг	$T_{пл}$, °C	u (10 МПа), мм/с	ν	α , %
НМХ	1910	69	278	18	0,92	–21,6
ГМС	1755	–404	–	7,9	0,72	–19
ГС	1670	–248	147	23	0,77	–9,6
HNIW	2004	210	–	20–23	~0,9	–11

Примечание – ρ – плотность, ΔH – стандартная энтальпия образования, u – скорость горения при давлении 10 МПа, ν – показатель степени в степенной зависимости скорости горения от давления ($u=br^\nu$) при изменении давления в интервале 2–15 МПа, α – кислородный баланс.

Очевидно, что соединения (ГМС и ГС) по комплексу физико-химических характеристик не могут рассматриваться как базовые компоненты композиций с высокими энергомассовыми характеристиками, например, в сравнении НМХ. Но низкая чувствительность этих солей к комплексу внешних воздействий, хорошая химическая совместимость с

различными компонентами смесевых композиций, достаточно высокая термическая стойкость позволяют рассматривать их в качестве перспективной замены циклическим нитраминам (HMX, RDX и др.) при разработке смесевых композиций различного назначения, обладающих пониженной чувствительностью и благоприятными параметрами продуктов горения (температура, состав газов).

Гуанидиниевая соль динитрамида, как горючее, обеспечивает интенсификацию процесса горения состава и облегчает его воспламенение. Но при этом характеризуется более высокой скоростью горения по сравнению с гуанилмочевинной солью динитрамида (динитрамид гуанилмочевины), что обуславливает существенное увеличение скорости горения состава и позволяет исключить потери тепла на плавление нитрата аммония в зоне горения. Выбор в качестве горючего гуанидиниевой соли динитрамида обусловлен ее элементным составом (в частности, малое содержание углерода и высокое содержание азота и водорода), высокой скоростью горения, высокой газопроизводительностью, экологической чистотой продуктов сгорания [20].

Порошки ГМС и ГС характеризуются широким распределением частиц по размерам в интервале от нескольких микрометров до 150-500 мкм и форме кристаллов – от частиц неправильной формы (для ГМС, рисунок 1 (а, б)) до практически правильных прямоугольных параллелепипедов (для ГС, рисунок 14 (в, г)). В экспериментах часто используются порошки с размером частиц не более 150 мкм. Экспериментальные исследования [21] показали, что дисперсность порошков ГМС и ГС незначительно влияет на скорость горения смесей при прочих равных условиях, что соответствует имеющимся литературным данным.

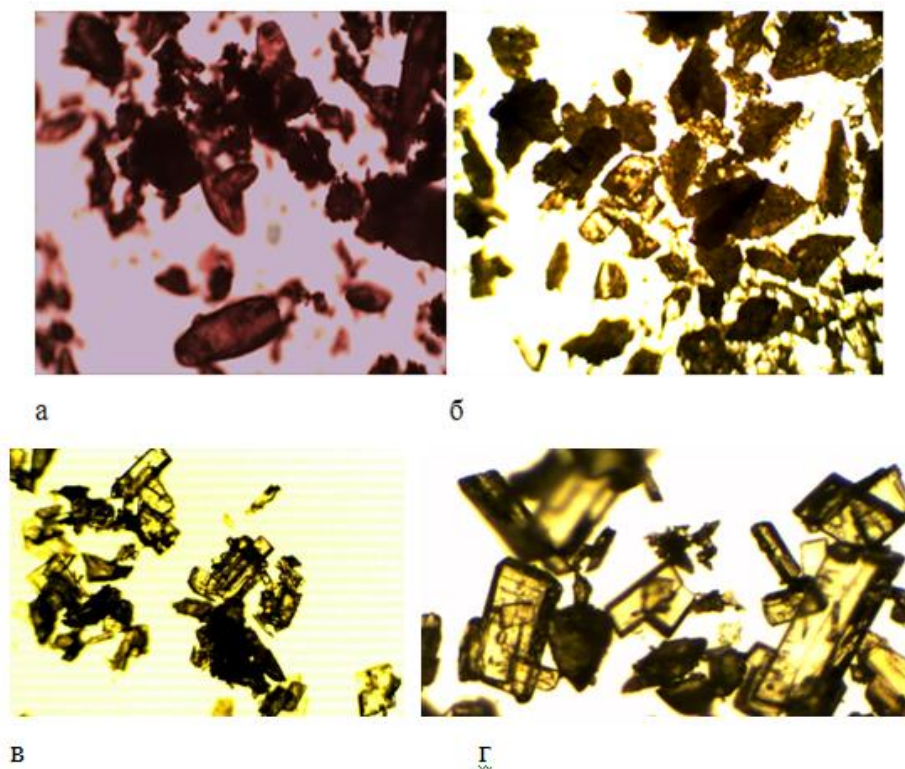


Рисунок 5 – Фотографии порошков ГМС (а, б) и ГС (в, г) [21]

Дополнительным основанием проведению работ по изучению и использованию смесей с ГС и ГМС является обнаруженный в исследованиях по фазовой стабилизации НА эффект отсутствия плавления НА в смесях с ГС и ГМС [22]. Это потенциально позволяет принципиальным образом решить проблемы низкой скорости горения и температуры поверхности горения нитратных композиций.

В работе [21] показано, что введение ГМС или ГС в смесевые композиции может быть и более эффективным, чем использование наноразмерного алюминия. Совместное использование ГС, ГМС и смесевых металлических горючего позволяет в широких пределах регулировать уровень скорости горения нитратных композиций с перекрытием области, характерной для смесевых композиций на основе, например, перхлората аммония и энергетических добавок, таких как нитрамини.

2 МЕТОДИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Термодинамический расчет проводится в допущении полностью равновесных процессов преобразования химической энергии топлива в теплоту (в камере сгорания) и далее в механическую энергию топлива (при расширении продуктов сгорания в сопле).

Из термодинамического расчета находятся термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Поиск новых перспективных энергетических топлив и их компонентов на начальном этапе проводится на основе термодинамических расчетов.

2.1 ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

В понятие «основные уравнения термодинамического расчета» входят три основных уравнения: закон сохранения вещества, закон диссоциации и закон Дальтона.

1. Закон сохранения вещества.

Закон сохранения вещества был сформулирован М. В. Ломоносовым и А. Лавуазье. Они говорили о нем как о законе сохранения массы: «Общая масса всех составных частей в начале химической реакции равна ее конечной массе, какие реакции бы не происходили». В любой химической реакции не изменяется количество атомов вступившего в реакцию элемента – атомы элементов только переходят от одной молекулы к другой.

В XX веке этот закон существенно изменили, так как он был неточным. Теперь закон сохранения массы дополняется с законом сохранения энергии [23]. При химических реакциях всегда выделяется или поглощается энергия. Поэтому при учете массы веществ необходимо принимать во внимание прирост или убыль, отвечающие поглощению или выделению энергии при данной реакции. Энергиям, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях, соответствуют очень малые массы, лежащие вне

пределов возможности измерений. Поэтому при химических реакциях принято не принимать во внимание ту массу, которая приносится или уносится с энергией.

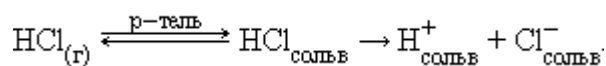
2. Закон диссоциации.

Диссоциация в широком смысле слова – это растворение, распад.

Диссоциация в физической химии – распад сложных химических соединений на составляющие компоненты и/или элементы.

В качестве примера можно рассмотреть электролитическую диссоциацию – разновидность диссоциации, при которой молекулы электролита распадаются на ионы под воздействием молекул растворителя.

Ионизационный механизм состоит в том, что в молекулах газообразных, твердых и жидких веществ под воздействием полярных молекул растворителя увеличивается доля ионности настолько, что в раствор могут переходить сольватированные ионы. В зависимости от природы растворителя электролит может быть полностью диссоциирован, либо будет вести себя как слабый электролит:



В воде равновесие смещено вправо и растворенный хлористый водород диссоциирован полностью. В бензоле растворенный HCl ведет себя как слабый электролит.

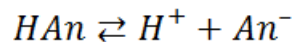
Важной характеристикой электролитов служит степень диссоциации A :

$$A = \frac{\text{Число продиссоциировавших молекул}}{\text{Общее число молекул}} * 100\%$$

По величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые и сильные. Для сильных электролитов, к которым относятся некоторые минеральные кислоты и щелочи, большинство солей, $A > 30\%$. К слабым относят некоторые минеральные кислоты (HNO_2 , HCN , H_2SO_3), большинство оснований, практически все органические кислоты.

Важнейшей характеристикой слабого электролита служит константа диссоциации.

Рассмотрим равновесную реакцию диссоциации слабого электролита HAn:



Константа равновесия K_c этой реакции и есть K_d :

$$K_d = \frac{[H^+] * [An^-]}{[HAn]}$$

Равновесные молярные концентрации исходного слабого электролита и образовавшихся катионов и анионов в состоянии химического равновесия:

Молярные концентрации веществ	HAn	H ⁺	An ⁻
В начальный момент времени (τ_0)	C_0	0	0
К моменту достижения равновесия ($\tau_{равн}$)	$[HAn]=$ $(1-A)*C_0$	$[H^+]=A*C_0$	$[An^-]=A*C_0$

Если выразить равновесные концентрации через концентрацию слабого электролита C_0 и его степень диссоциации A , то получим:

$$K_d = \frac{C_0 * A * C_0 * A}{(1 - A) * C_0}$$

Это соотношение называют законом разбавления Оствальда. Для очень слабых электролитов при $A \ll 1$ это уравнение упрощается:

$$K_d = C_0 * A^2$$

Тогда

$$A = \sqrt{K_d * C^{-1}}$$

Это позволяет заключить, что при бесконечном разбавлении степень диссоциации A стремится к единице.

3. Закон Дальтона.

Закон Дальтона утверждает о том, что давление (p) смеси газов, химически не взаимодействующих между собой, равно сумме парциальных давлений (рисунок 6) каждого из компонентов смеси:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_N$$

При этом парциальное давление каждой из компонент смеси подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$p_1 \cdot V = \nu_1 \cdot R \cdot T,$$

$$p_2 \cdot V = \nu_2 \cdot R \cdot T,$$

$$p_3 \cdot V = \nu_3 \cdot R \cdot T,$$

.....

$$p_N \cdot V = \nu_N \cdot R \cdot T,$$

где V – объем смеси, T – ее температура.

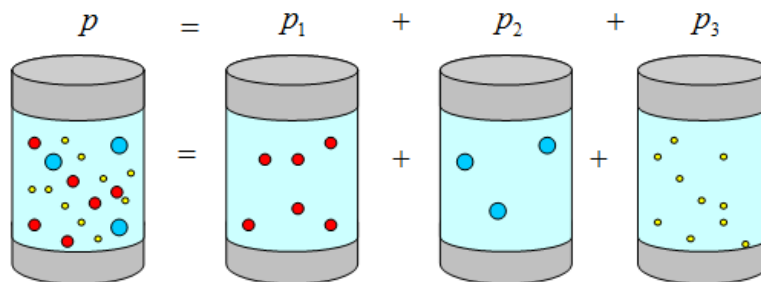


Рисунок 6 – Графическое изображение расчета давления смеси газов

2.2 РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ГАЗОГЕНЕРАТОРЕ

Газогенератор – устройство для преобразования твёрдого или жидкого топлива в газообразную форму. Конструкцию модельного газогенератора можно рассмотреть на рисунке 7.

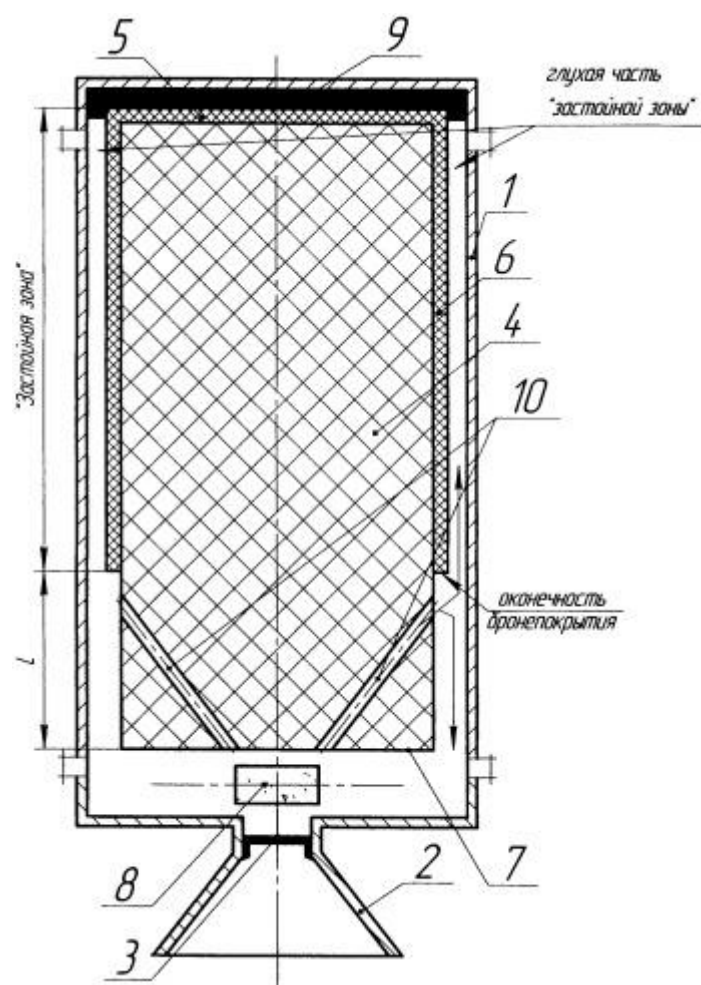


Рисунок 7 – Конструкция модельного газогенератора

Примечание – 1 – камера сгорания, 2 – сопловой блок, 3 – герметизирующая заглушка, 4 – твердотопливный заряд, 5 – бронепокрывтие переднего торца заряда, 6 – бронепокрывтие боковой поверхности заряда, 7 – задний небронированный торец заряда, 8 – воспламенитель, 9 – уплотнительная прокладка, 10 – сквозные каналы.

Газогенератор содержит камеру сгорания (1) с сопловым блоком (2), оснащенный герметизирующей заглушкой (3), размещенный в камере сгорания вкладной заряд (4) из твердого топлива в виде цилиндрического моноблока, бронированного по переднему торцу (5) и частично по боковой поверхности (6), примыкающей к переднему торцу, и воспламенитель (8) у заднего небронированного торца (7) [24].

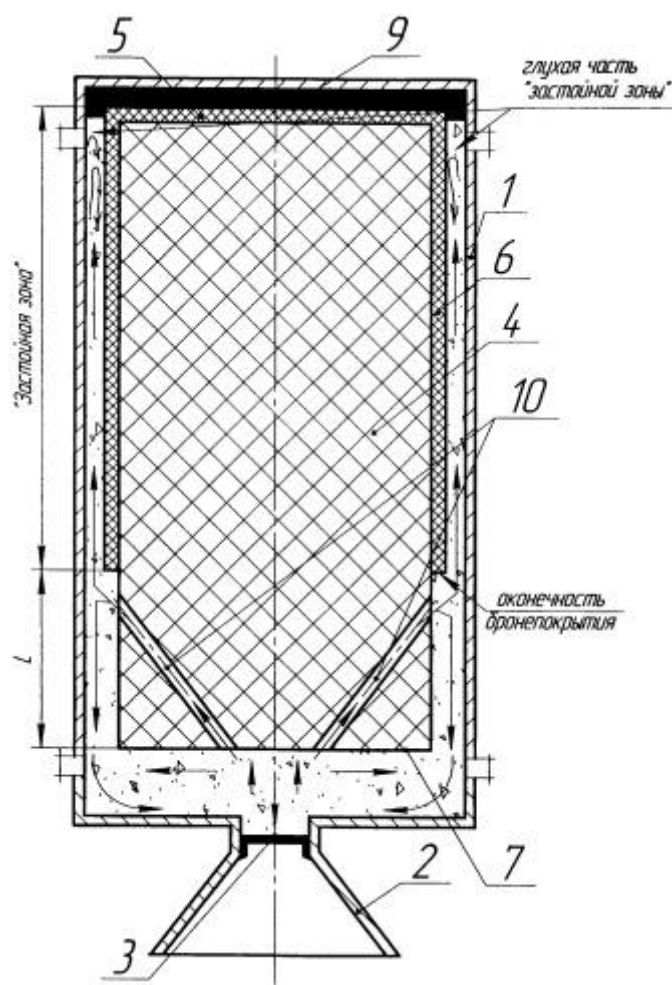


Рисунок 8 – Принцип работы модельного газогенератора

На рисунке 8 стрелками показан принцип работы модельного газогенератора – движение пиротехнического состава в начальный период воспламенения заряда. Рабочий процесс в таком газогенераторе происходит следующим образом. Сначала происходит подача импульса на пусковой пиропатрон, что влечет за собой срабатывание воспламенителя (8), пиротехнический состав (ПС) которого через сквозные каналы (10) подаются в застойную зону, параллельно зажигая поверхности каналов и небронированного торца (7) заряда. ПС воспламенителя и ПС твердого ракетного топлива от воспламенившихся каналов, поступая в «глухую» часть застойной зоны, компенсируют тепловые потери и, образуя поток газов со стороны «глухой» части застойной зоны в сторону соплового блока, воспламеняют боковую небронированную цилиндрическую поверхность заряда.

Для оценки энергетической эффективности смесевой композиции важными параметрами при термодинамическом расчете являются: адиабатическая температура (T_{ad}), температура на выходе из сопла ($T_{вых}$), удельный импульс ($I_{уд}$), наличие k -фазы, молярная масса газов ($MM_{вых}$).

Адиабатическая температура горения (T_{ad}) – это температура продуктов, достигаемая при полном протекании химических реакций и установлении термодинамического равновесия. T_{ad} – температура, достигаемая при адиабатическом процессе (отсутствуют потери энергии в окружающую среду).

Удельный импульс ($I_{уд}$) – это показатель эффективности твердотопливного двигателя. По удельному импульсу оценивают энергетические характеристики исследуемых смесевых композиций. Чем выше импульс, тем энергоэффективность топлива лучше. Расчет удельного импульса проведен по следующим формулам:

Тяга двигателя [25]:

$$P = G \cdot U_a + F_a \cdot (P_a - P_n)$$

где G – секундный массовый расход газа [кг/с]; F_a – площадь сопла в выходном сечении [м²]; P_a , P_n – давление, соответственно, на выходе из сопла и внешнее давление [Па]. Тяга двигателя измеряется в [Н].

Скорость продуктов сгорания на выходе из сопла [м/с]:

$$U_a \approx \sqrt{\frac{2k}{k-1} \cdot \frac{RT_0}{\mu}}$$

Секундный массовый расход газа через сопло [кг/с]:

$$\dot{m} = \frac{\Gamma(k) F_a P^*}{\sqrt{RT^*}}$$

Коэффициент истечения:

$$\Gamma(k) = \sqrt{\frac{2k}{k+1}} \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{1}{k-1}}$$

Удельный импульс топлива равен отношению импульса тяги за время работы двигателя к расходу топлива за это же время:

$$I_{y\partial} = \frac{\int_0^{t_k} P dt}{\int_0^{t_k} G dt} \quad [м/с].$$

С точки зрения химической термодинамики каждое вещество характеризуется определенной *энтальпией образования*, равной по абсолютной величине и обратной по знаку тепловому эффекту при некоторой температуре реакции его образования из элементов, энтальпии образования которых при этой же температуре принимаются равной нулю [26]. Размерность энтальпии – кДж/кмоль. Теоретические методы расчета свойств газообразных веществ, а также измерения теплоемкости и теплот фазовых и полиморфных превращений $\Delta H^{(i)}$ для веществ в конденсированном состоянии позволяет находить только разность энтальпий (или внутренней энергии) вещества при данной температуре H_T или любой другой (например, T_0 К) H_{T0} [27]:

$$H_T - H_{T0} = \int_{T0}^T Cp dT + \sum_i \Delta H^{(i)}$$

Энтропия S – введенная Клаузиусом функция состояния, определяемая в элементарном обратимом процессе дифференциальной зависимостью:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

где dQ – количество теплоты, подведенное к системе извне; T – температура этой системы. Размерность [Дж/К].

2.3 МЕТОДИКА РАСЧЕТА КОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВОВ

Методику расчета компонентного состава смеси можно рассмотреть на примере задачи, показанной ниже [28].

Задача: рассчитать компонентный состав для смеси, содержащей: окислитель (НА + 5%НМХ), горючее-связующее (СКДМ–80), металлическое горючее (15%Al, 5%B). Коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,5$.

Таблица 2.3.1 – Компоненты СК и их содержание в массовых процентах

Компоненты	Содержание компонентов, масс. %
ПХА	X
НМХ	5
СКДМ–80	75–X
Al	15
B	5

Для решения этой задачи составляется вспомогательная таблица, благодаря которой в дальнейшем будет легче найти эквивалентную формулу для смеси.

Чтобы рассчитать компонентный состав для смеси необходимо выполнить несколько последовательных действий.

Во-первых, рассчитать молярную массу каждого компонента смеси:

а) $\mu (\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \cdot 14,007 + 4 \cdot 1,008 + 1 \cdot 14,007 + 3 \cdot 15,999 = 80,043 \text{ г/моль};$

б) $\mu (\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4 = 4 \cdot 12,011 + 8 \cdot 1,008 + 8 \cdot 14,007 + 8 \cdot 15,999 = 296,156 \text{ г/моль};$

в) $\mu (\text{Al}) = 26,982 \text{ г/моль};$

г) $\mu (\text{B}) = 10,81 \text{ г/моль}.$

Таблица 2.3.2 – Вспомогательная таблица для расчета компонентного состава топлива

Компо	Сод. в масс. %	Эквивалентная формула	Количество атомов химического элемента в смесевой композиции					
НА	X	$N_{12,493 \cdot X}$ $H_{49,973 \cdot X}$ $N_{12,493 \cdot X}$ $O_{37,48 \cdot X}$			$49,973$ $\cdot X$	$37,48$ $\cdot X$		
НМ X	5	$C_{13,506 \cdot 5}$ $H_{27,013 \cdot 5}$ $N_{27,013 \cdot 5}$ $O_{27,013 \cdot 5}$	$13,506$ $\cdot 5$		$27,013$ $\cdot 5$	$27,013$ $\cdot 5$		
ГС	$75-X$	$C_{72,044 \cdot (75-X)}$ $H_{129,169 \cdot (75-X)}$ $S_{0,142 \cdot (75-X)}$	$72,044$ $\cdot$ $(75-X)$	$0,142$ $\cdot$ $(75-X)$	$129,16$ $9 \cdot$ $(75-X)$			
Al	15	$Al_{37,062 \cdot 15}$					$37,062$ $\cdot 15$	
B	5	$B_{92,507 \cdot 5}$						$97,507$ $\cdot 5$
Химические элементы в композиции			C	S	H	O	Al	B

Во-вторых, записать эквивалентные формулы компонентов для смесевой композиции:

$$а) X \cdot \frac{1000}{\mu} NH_4NO_3 = \frac{N_{1000}}{80,043} \cdot \frac{H_{4000}}{80,043} \cdot \frac{N_{1000}}{80,043} \cdot \frac{O_{3000}}{80,043} = N_{12,493 \cdot X} H_{49,973 \cdot X} N_{12,493 \cdot X}$$

$O_{37,48 \cdot X}$;

$$б) 5 \cdot \frac{1000}{\mu} (CH_2NNO_2)_4 = \frac{C_{4000}}{296,156} \cdot \frac{H_{8000}}{296,156} \cdot \frac{N_{8000}}{296,156} \cdot \frac{O_{8000}}{296,156} = C_{13,506 \cdot 5} H_{27,013 \cdot 5}$$

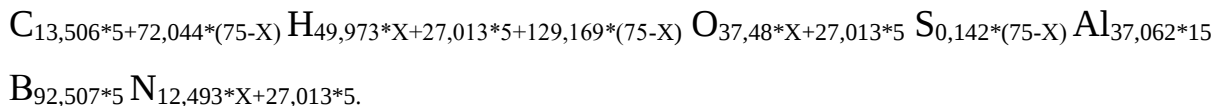
$N_{27,013 \cdot 5} O_{27,013 \cdot 5}$

в) $C_{72,044 \cdot (75-X)} H_{129,169 \cdot (75-X)} S_{0,142 \cdot (75-X)}$;

$$г) 15 \cdot \frac{1000}{\mu} Al = \frac{Al_{1000}}{26,982} = Al_{37,062 \cdot 15};$$

$$д) 5 \cdot \frac{1000}{\mu} B = \frac{B_{1000}}{10,81} = B_{92,507 \cdot 5}.$$

В-третьих, записать эквивалентную формулу смесевой композиции:



В-четвертых, составить уравнение для коэффициента избытка окислителя:

$$\alpha = 0,5 = \frac{2 * 37,48 * X + 2 * 27,013 * 5}{4 * 13,506 * 5 + 4 * 72,044 * (75 - X) + 1 * 49,973 * X + 1 * 27,013 * 5 + 1 * 129,169 * (75 - X) + 2 * 0,142 * (75 - X) + 3 * 37,062 * 15 + 3 * 92,507 * 5} = \frac{74,96 * X + 270,13}{- 367,656 * X + 34782,755};$$

$$149,92 * X + 540,26 = 34782,755 - 367,655 * X;$$

$$517,576 * X = 34242,495;$$

$$X = 66,16\% \Rightarrow$$

Результаты вычисления:

$$HA = X = 66,16\%;$$

$$HMX = 5\%;$$

$$СКДМ-80 = 75 - X = 8,84\%;$$

$$Al = 15\%;$$

$$B = 5\%.$$

2.4 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Термодинамический расчет проводился на многоцелевом программном комплексе АСТРА–4, предназначенном для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава произвольных систем.

Благодаря простоте моделирования программный комплекс АСТРА–4 позволяет использовать термодинамический метод для изучения большого числа самых разнообразных высокотемпературных состояний и процессов.

Допущения, в которых считает программа могут быть сформулированы следующим образом [29]:

- рассматриваются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);

- рассматриваются замкнутые системы, то есть не обменивающиеся веществом с окружающей средой;
- присутствие газовой фазы обязательно; газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;
- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в жидких и твердых фазах отсутствует;
- конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов.

Исходными данными для термодинамического расчета являются: содержание каждой компоненты (масс. %) в составе смесевой композиции, эквивалентная формула этой компоненты с соответствующим значением энтальпии. Также необходимо задавать значения давлений в камере и на срезе (выходе) сопла. Как правило, используют 40/1 и 60/1.

Смесевую композицию (СК), а также ее составляющие компоненты удобно представлять эквивалентной формулой, записанной на некоторую условную (эквивалентную) массу, $M_t = 1000$ г.

Например, эквивалентная формула для 1 кг нитрата аммония NH_4NO_3 записывается в виде:

$$\frac{1000}{\mu} NH_4NO_3 = \frac{N_{1000}}{80,045} \frac{H_{4000}}{80,045} \frac{N_{1000}}{80,045} \frac{O_{3000}}{80,045} = N_{12,49} H_{49,97} N_{12,49} O_{37,48}.$$

Большое значение в расчете компонентного состава оказывает коэффициент избытка окислителя α . В словаре Б. П. Жукова [8] α – коэффициент, не имеющий размерности. Показывает избыток, $\alpha > 1$, или недостаток, $\alpha < 1$, окислительных элементов в веществе. Зависимость для расчета α может быть интерпретирована как отношение суммарного окислительного числа (степени окисления) окислительных элементов к суммарному окислительному числу горючих элементов, содержащихся в единице массы вещества или энергетической системы:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^m (n_i a_i)_{OK}}{\sum_{j=1}^m (n_i a_i)_Г},$$

где $(n_i)_{OK}$ и $(n_i)_Г$ – число атомов i -го окислительного или горючего элемента, соответственно, содержащихся в единице массы вещества или энергетической системы; $(a_i)_{OK}$ и $(a_i)_Г$ – окислительные числа i -го окислительного или горючего элементов, соответственно.

2.4.1 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНОЕ ГОРЮЧЕЕ–СВЯЗУЮЩЕЕ

В настоящей работе проведен расчет газогенерирующих составов для 16 систем с активным горючим–связующим, в которых варьируется содержание металлического горючего от 15 до 20%. Коэффициент избытка окислителя принят равным 0,85 и 0,9. Составы отличаются типом окислителя: перхлорат и нитрат аммония и типом активного горючего–связующего (АГСВ): НГУ и МПВТ. Перепад давлений $p_k/p_a=4,0/0,1$ МПа.

Термодинамические и физические характеристики компонентов исследованных смесевых композиций приведены в таблице 2.4.1.1. Где ΔH – теплота образования соответствующей компоненты, ρ – плотность компоненты.

Таблица 2.4.1.1 – Термодинамические и физические характеристики компонентов исследованных смесевых композиций

№	Компоненты	Эквивалентная формула	ΔH , кДж/кг	ρ , кг/м ³
1	ПХА	$N_{8,512} H_{34,046} Cl_{8,512} O_{34,046}$	–2469,643	1950
2	НА	$N_{12,493} H_{49,973} N_{12,493} O_{37,48}$	–4557,12	1725
3	МПВТ–АСП	$C_{18,382} H_{31,098} O_{31,899} N_{16,954}$	–1046,672	1527
4	НГУ	$C_{20,158} H_{30,469} O_{35,598} N_{11,251}$	–2003,056	1503
5	Al	$Al_{37,062}$	0,0	2700

Анализ теплоты образования показал, что для разложения активного горючего-связующего марки МПВТ-АСП потребуется меньшее количество энергии, чем для НГУ.

Таблица 2.4.1.2 – Результаты расчета компонентных составов смесевых композиций

1	2	3	4
ПХА=44% НГУ=41% Al=15% $\alpha=0,85$	ПХА=59,96% НГУ=20,04% Al=20% $\alpha=0,85$	ПХА=48,77% НГУ=36,23% Al=15% $\alpha=0,9$	ПХА=64,86% НГУ=15,14% Al=20% $\alpha=0,9$
5	6	7	8
ПХА=48,82% МПВТ– АСП=36,18% Al=15% $\alpha=0,85$	ПХА=61,14% МПВТ– АСП=18,86% Al=20% $\alpha=0,85$	ПХА=53,48% МПВТ– АСП=31,52% Al=15% $\alpha=0,9$	ПХА=58,05% МПВТ– АСП=21,95% Al=20% $\alpha=0,9$
9	10	11	12
НА=61,5% НГУ=23,5% Al=15% $\alpha=0,85$	НА=67,29% НГУ=12,71% Al=20% $\alpha=0,85$	НА=67,79% НГУ=17,21% Al=15% $\alpha=0,9$	НА=73,24% НГУ=6,76% Al=20% $\alpha=0,9$
13	14	15	16
НА=61,68% МПВТ– АСП=23,32% Al=15% $\alpha=0,85$	НА=67,7% МПВТ– АСП=12,3% Al=20% $\alpha=0,85$	НА=67,64% МПВТ– АСП=17,36% Al=15% $\alpha=0,9$	НА=73,42% МПВТ– АСП=6,58% Al=20% $\alpha=0,9$

2.4.2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОАЛЮМИНИЙ С ПОКРЫТИЕМ

В качестве базовой была выбрана система, содержащая окислитель – перхлорат аммония (ПХА), инертное горючее-связующее – каучук СКДМ–80,

металлическое горючее алюминий. В роли защитного органического покрытия выступают гетероциклическое органическое соединение (ГОС) (C_9H_7NO) и глиоксаль ($C_2H_2O_2$). Коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,5$. Дополнительно были заданы значения давлений в камере и на срезе сопла $p_k/p_a=4,0 / 0,1$ МПа.

В таблицах 2.4.2.1 и 2.4.2.2 представлены расчеты компонентного состава композиций с добавкой ГОС и глиоксалем (масс. %).

Таблица 2.4.2.1 – Расчет компонентного состава композиций с добавкой ГОС

Компоненты	Содержание компонентов, масс. %			
	Система 1	Система 2	Система 3	Система 4
ПХА	69,2	68,2	66,2	63,2
СКДМ-80	15,7	14,8	13,8	11,8
Al	15	15	15	15
ГОС(C_9H_7NO)	0,1	2	5	10

Таблица 2.4.2.2 – Расчет компонентного состава композиций с глиоксалем

Компоненты	Содержание компонентов, масс. %			
	Система 5	Система 6	Система 7	Система 8
ПХА	69,2	67,8	65,7	62,1
СКДМ-80	15,7	15,2	14,3	12,9
Al	15	15	15	15
Глиоксаль (ГлС)	0,1	2	5	10

Термодинамические и физические характеристики компонентов исследованных газогенерирующих составов приведены в таблице 2.4.2.3.

Таблица 2.4.2.3 – Термодинамические характеристики компонентов исследованных смесевых композиций

№	Компоненты	Эквивалентная формула	ΔH , кДж/кг
1	ПХА	$N_{8,512} H_{34,046} Cl_{8,512} O_{34,046}$	–2469,643
2	СКДМ–80	$C_{72,044} H_{129,169} S_{0,142}$	–1086,8
3	А	$Al_{37,062}$	1000
4	Al	$Al_{37,062}$	0
5	ГОС	$C_{61,983} H_{48,209} N_{6,887} O_{6,887}$	–30716,253
6	ГлС	$C_{34,46} H_{34,46} O_{34,46}$	–3652,653

2.4.3 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНУЮ ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ДОБАВКУ

В качестве объектов исследования используются нитратные композиции (окислитель – нитрат аммония) на основе тетразольного активного горючего–связующего ДС с нитрамино-триазольным пластификатором (брутто-формула $C_{25,185}H_{44,174}N_{27,012}O_{17,162}$; плотность $\rho = 1340$ кг/м³; энтальпия образования $\Delta H = 75$ ккал/кг; зависимость скорости горения от давления $u(p) = 0,27p^{0,80}$ при $p = 2\text{--}12$ МПа). В качестве металлического горючего применяется алюминий.

Нитрат аммония (НА) является актуальным окислителем смесевых композиции. При традиционной компоновке топлив создать композицию с температурой горения менее 1000 К до сих пор не удалось. Известные низкотемпературные составы имеют температуру горения 1200–1500 К. Минимальную температуру обеспечивают смесевые топлива на основе нитрата аммония [3].

В термодинамическом расчете использовались энергетические добавки гуанидиниевая соль динитрамида – ГС ($CH_6O_4N_6$) и гуанилмочевинная соль

динитрамида – ГМС ($C_2H_7O_5N_7$), а также энергетическая компонента НМХ (CH_2NNO_2)₄.

В термодинамическом расчете принят перепад давлений в камере и на срезе сопла 40/1 соответственно.

В таблице 2.4.3.1 представлены компонентные составы для восьми смесевых композиций.

Таблица 2.4.3.1 – Компонентный состав смесевых композиций

№	Содержание компонентов в смеси, % масс.					
	АГСВ ДС	НА	ГМС	ГС	АІ	НМХ
1	20	80	—	—	—	—
2	20	60	20	—	—	—
3	30	40	30	—	—	—
4	20	60	—	20	—	—
5	30	40	—	30	—	—
6	30	—	—	—	—	70
7	20	44	20	—	16	—
8	20	44	—	20	16	—

Приведенные составы отличаются различным содержанием окислителя, металлического горючего, активного горючего–связующего и энергетических добавок.

В расчетах для индивидуальных компонентов приняты следующие значения энтальпий образования компонентов смесевой композиции (таблица 2.4.3.2). Расчет энтальпий представлен в ккал/кг и КДж/кг.

Результаты расчетов эквивалентных формул компонентов смесевой композиции представлены в таблице 2.4.3.3.

Таблица 2.4.3.2 – Энтальпии образования компонентов смесевой композиции

Компоненты	Энтальпия образования	
	Ккал/кг	КДж/кг
ГС	–248	–1037,632
ГМС	–404	–1690,336
АГСВ ДС	75	313,8
НА	–1050	–4393,2
НМХ	69	288,696
Al	0.0	0.0

Таблица 2.4.3.3 – Эквивалентные формулы компонентов смесевой композиции

Компонента	Эквивалентная формула
ГС	$C_{6,021} H_{36,124} O_{24,082} N_{36,124}$
ГМС	$C_{9,564} H_{33,473} O_{23,910} N_{33,473}$
АГСВ ДС	$C_{25,185} H_{44,174} N_{27,012} O_{17,162}$
НА	$N_{12,493} H_{49,973} N_{12,493} O_{37,48}$
НМХ	$C_{13,506} H_{27,013} N_{27,013} O_{27,013}$
Al	$Al_{37,062}$

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Далее в работе представлены результаты термодинамического расчёта для трех основных исследованных групп систем:

- системы, содержащие активное горючее–связующее;
- системы, содержащие наноалюминий с покрытием;
- системы, содержащие активную энергетическую добавку.

Результаты представлены в виде рисунков и таблиц.

3.1 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНОЕ ГОРЮЧЕЕ–СВЯЗУЮЩЕЕ

Исследуются системы на основе окислителей: перхлората (ПХА) и нитрата (НА) аммония; активного горючего–связующего: НГУ и МПВТ; металлического горючего алюминия, коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,85; 0,9$ (таблицы 3.1.1–3.1.4).

Таблица 3.1.1 – Основные термодинамические характеристики и содержание компонентов в выходном сечении композиций на основе ПХА и НГУ

Основные т/д параметры	Порядковый номер композиции на основе ПХА и НГУ			
	1	2	3	4
	Al=15% $\alpha=0,85$	Al=20% $\alpha=0,85$	Al=15% $\alpha=0,9$	Al=20% $\alpha=0,9$
	Давление на входе в сопло 4 МПа			
$T_{ад}, K$	3675	3845	3671	3830
$T_{вых}, K$	2700	2914	2726	2905
$I_{уд}, c$	273	268	272	265
α	0,85	0,85	0,9	0,9
Содержание компонентов в выходном сечении, моль/кг				
$k \cdot Al_2O_3$	2,78	3,7	2,78	3,7
HCl	3,29	3,91	3,55	4,17

В таблицах 3.1.1–3.1.4 отражены основные термодинамические характеристики: адиабатическая температура (T_{ad}), температура на выходе из сопла ($T_{вых}$), удельный импульс (I_{y0}), количество металлического горючего.

Также показано содержание таких компонентов в выходном сечении как конденсированный оксид алюминия $k^*Al_2O_3$ и экологически невыгодный продукт сгорания – хлорид водорода HCl.

Таблица 3.1.2 – Основные термодинамические характеристики и содержание компонентов в выходном сечении композиций на основе ПХА и МПВТ–АСП

Основные т/д параметры	Порядковый номер композиции на основе ПХА и МПВТ–АСП			
	5	6	7	8
	Давление на входе в сопло 4 МПа			
T_{ad}, K	3699	3857	3687	3866
$T_{вых}, K$	2736	2921	2747	2923
I_{y0}, c	275	269	273	270
α	0,85	0,85	0,9	0,9
Содержание компонентов в выходном сечении, моль/кг				
$k^*Al_2O_3$	2,78	3,69	2,78	3,69
HCl	3,56	3,97	3,8	3,82

Таблица 3.1.3 – Основные термодинамические характеристики и содержание компонентов в выходном сечении композиций на основе НА и НГУ

Основные т/д параметры	Порядковый номер композиции на основе НА и НГУ			
	9	10	11	12
	Давление на входе в сопло 4 МПа			
T_{ad}, K	3311	3469	3275	3437
$T_{вых}, K$	2258	2921	2271	2486
I_{y0}, c	269	269	268	269
α	0,85	0,85	0,9	0,9
Содержание компонентов в выходном сечении, моль/кг				
k^* Al_2O_3	2,78	3,71	2,78	3,71
HCl	–	–	–	–

Таблица 3.1.4 – Основные термодинамические характеристики и содержание компонентов в выходном сечении композиций на основе НА и МПВТ–АСП

Основные т/д парметры	Порядковый номер композиции на основе НА и МПВТ–АСП			
	13 Al=15% $\alpha=0,85$	14 Al=20% $\alpha=0,85$	15 Al=15% $\alpha=0,9$	16 Al=20% $\alpha=0,9$
	Давление на входе в сопло 4 МПа			
$T_{ад}, K$	3328	3476	3291	3442
$T_{вых}, K$	2264	2486	2275	2487
$I_{уд}, c$	271	272	270	270
α	0,85	0,85	0,9	0,9
Содержание компонентов в выходном сечении, моль/кг				
k^* Al_2O_3	2,78	3,71	2,78	3,71
HCl	–	–	–	–

На рисунке 9 рассмотрены зависимости удельного импульса, температуры на входе в сопловой блок.

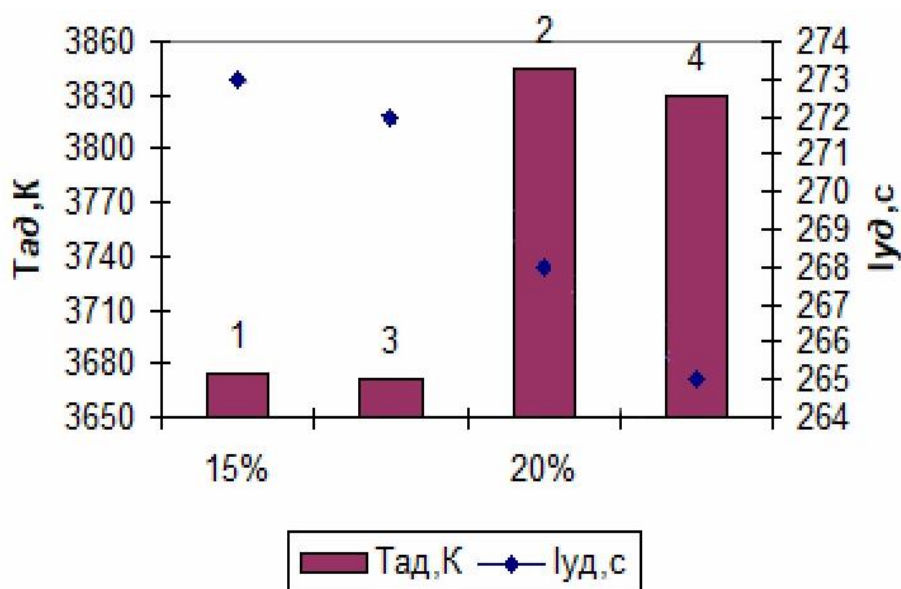


Рисунок 9 – Зависимости адиабатической температуры и удельного импульса от содержания алюминия в смеси ПХА – НГУ – Al. $p_k/p_a = 40/1$. Системы 1,2 рассчитаны при $\alpha=0,85$; системы 3,4 при $\alpha=0,9$

Проанализируем зависимости удельного импульса, температуры на входе в сопловой блок от содержания металлического горючего в смесевых композициях при давлениях на входе в сопло 4 МПа. Из рисунка 9, таблиц 3.1.1–3.1.4 видно, что для системы 1 и 2 (ПХА+НГУ), рассчитанной при фиксированном $\alpha=0,85$, увеличение содержания металлического горючего приводит к возрастанию адиабатической температуры с 3675 до 3845 К, при одновременном снижении удельного импульса от 273 до 268 с. Для системы 3 и 4, рассчитанной при фиксированном $\alpha=0,9$, увеличение содержания алюминия приводит к возрастанию T_{ad} с 3671 до 3830 К, при одновременном уменьшении $I_{уд}$ от 272 до 265 с. С возрастанием коэффициента избытка окислителя, при одном и том же содержании алюминия, адиабатическая температура и удельный импульс снижаются. Подобная тенденция прослеживается и у систем на основе (ПХА+МПВТ-АСП). Однако, следует заметить, что замена в перхлоратных системах АГСВ марки НГУ на МПВТ-АСП приводит к повышению T_{ad} , $T_{вых}$, $I_{уд}$.

Сравнение термодинамических характеристик систем на основе ПХА на НА, при прочих равных условиях, свидетельствует о том, что по значению удельного импульса, при содержании 15 масс. % алюминия, нитратные системы ($\alpha=0,9$) на активном ГСВ незначительно уступают системам на основе ПХА, а снижение T_{ad} на 350 К в нитратных системах по сравнению с перхлоратными способствует возможности увеличения «времени жизни» работы двигателя. Продукты сгорания в системах на основе нитрата аммония являются экологически безопасными, не содержат хлора.

3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОАЛЮМИНИЙ С ПОКРЫТИЕМ

Вторая группа систем включает газогенерирующие составы, содержащие окислитель – перхлорат аммония (ПХА), горючее–связующее – каучук СКДМ–80, фиксированное содержание металлического горючего

(15%Al). В качестве защитного органического покрытия для одной из систем рассматривается гетероциклическое органическое соединение (C_9H_7NO), для другой – глиоксаль ($C_2H_2O_2$), содержание которых варьировалось в пределах 0,1/2/5/10%. Коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,5$.

Результаты термодинамических расчетов характеристик продуктов сгорания энергетических материалов представлены в таблице 3.2.1. Проведены расчеты удельного импульса ($I_{уд}$), адиабатической температуры в камере сгорания ($T_{ад}$), температуры в выходном сечении сопла ($T_{вых}$), содержания в продуктах сгорания конденсированного алюминия ($k^*Al_2O_3$) и хлорида водорода (HCl).

Таблица 3.2.1 – Характеристики высокоэнергетических материалов при разном типе металлического горючего

Хар-ки	Размер частиц металлического горючего ($\Delta H=0$ – микроразмерный алюминий, $\Delta H=1000$ кДж/кг – наноалюминий)					
	$\Delta H=0$	$\Delta H=1000$	$\Delta H=0$	$\Delta H=1000$	$\Delta H=0$	$\Delta H=1000$
$I_{уд}$, с	269	272	269/255/ 229/185	272/258/ 233/188	270/269/ 268/266	273/272 /271/269
$T_{ад}$, К	3074	3122	3067/2820/ 2313/1492	3116/2878/ 2383/1556	3080/3072/ 3068/3053	3128/3120/ 3117/3103
$T_{вых}$, К	1757	1801	1750/1549/ 1258/954	1795/1592/ 1291/968	1763/1755/ 1751/1737	1808/1799/ 1796/1782
k^* Al_2O_3	2,8	2,8	2,8/2,8/ 2,8/2,8	2,8/2,8/ 2,8/2,8	2,8/2,8 2,8/2,8	2,8/2,8/ 2,8/2,8
HCl	5,9	5,9	5,9/5,8/ 5,6/5,4	5,9/5,8/ 5,6/5,4	5,9/5,8/ 5,6/5,3	5,9/5,8/ 5,6/5,3
X, %	–	–	0,1/2/5/10	0,1/2/5/10	0,1/2/5/10	0,1/2/5/10
	15% Al без покрытия		15%Al с покрытием X% ГОС		15%Al с покрытием X% глиоксаль	

Анализ результатов расчета систем на основе 15 масс. % Al с покрытием ГОС (C_9H_7NO) показал следующее. Наиболее эффективной оказалась металлизированная композиция, содержащая 0,1 масс. % ГОС. Замена микронного алюминия на наноразмерный (в том числе и наноразмерный алюминий с покрытием) приводит к повышению энергетических характеристик исследуемых систем. Рассмотрение систем с ГОС (C_9H_7NO) позволяет сделать вывод о том, что эффективно использование покрытия не более 1 масс. %.

Рассмотрение систем, содержащих 15 масс. % Al с покрытием глиоксаль, показало, что изменение содержания покрытия от 0,1 % до 10 масс. % не вызывает существенного влияния на значения T_{ad} и $T_{вых}$, а также удельного импульса. Однако замена микродисперсного порошка алюминия на наноалюминий (с учетом присутствия покрытия алюминия глиоксалем) приводит к увеличению I_{y0} на 3 с, T_{ad} на 50 К, $T_{вых} - 45$ К.

3.3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНУЮ ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ДОБАВКУ

Третья группа систем содержит окислитель: нитрат аммония (НА); энергетическую добавку НМХ; активное горючее–связующее – тетразольное связующее ДС с нитрамино-триазольным пластификатором; энергетические добавки солей динитрамида, металлическую добавку алюминия. Проведен термодинамический расчет при давлении 4 МПа в камере сгорания и 0.1 МПа на срезе сопла следующих параметров: состав продуктов сгорания H_2O , CO_2 , CO , H_2 , N_2 , Al_2O_3 , молярная масса продуктов сгорания ($MM(вых)$), адиабатическая температура горения (T_{ad}), температура на выходе из сопла ($T_{вых}$), значения удельного импульса (I_{y0}) и др.

В таблице 3.3.1 представлены значения некоторых параметров на входе и выходе из сопла (T_{ad} , $T_{вых}$, I_{y0} , $MM(вых)$).

Таблица 3.3.1 – Значения некоторых параметров на входе и выходе из сопла

№ СК Пар-ры	1 АГСВ+ НА	2 ГМС (20)	3 ГМС (30)	4 ГС (20)	5 ГС (30)	6 АГСВ+ НМХ	7 ГМС+ Al	8 ГС+ Al
T_{ad} , К	2537	2423	2146	2523	2310	2651	3140	3212
$T_{вых}$, К	1351	1230	1094	1293	1152	1294	1855	1929
$I_{уд}$, с	249	242	232	247	241	256	267	271
$MM(вых)$, г/моль	23.7	23.1	22.2	23.2	22.1	22.1	24.9	25.0

Из таблицы 3.3.1 видно, что введение в базовую смесевую композицию 1 добавок гуанилмочевинной соли (смесь 2 и 3, АГСВ+НА+ГМС) и гуанидиниевой соли (смесь 4 и 5, АГСВ+НА+ГС) показывает снижение значений T_{ad} , и температуры продуктов горения на выходе $T_{вых}$, удельного импульса по отношению к базовой композиции 1 и к другим композициям.

Повышение содержания в исследуемых композициях 3 и 5 содержания ГМС и ГС до 30 масс. % приводит к значительному понижению T_{ad} , $T_{вых}$ – на 220–250 К, при одновременном снижении удельного импульса на 6–10 секунд. Из этого можно сделать вывод о нецелесообразности введения солей динитрамида в композиции на основе НА+АГСВ более 20 масс. %.

Смесевая композиция с добавкой 30 масс. % ГС (смесь 5) имеет $T_{вых}$ на 150 градусов ниже, а удельный импульс на 15 единиц меньше по сравнению с композицией 6, содержащей НМХ. Полученные результаты подтверждаются результатами в работе [21]. Следовательно, для разработки низкотемпературных композиций являются наиболее выгодными по температурам (адиабатической и на выходе из сопла), удельному импульсу, молярной массе продуктов сгорания смеси 2 и 4.

Замена части нитрата аммония на дополнительное введение металлического горючего (алюминия) привела к существенному росту, как температуры горения, удельного импульса, так и молярной массы продуктов сгорания, как для смеси 7, содержащей ГМС, так и для смеси 8, содержащей

ГС. Таким образом, смеси 7 и 8 целесообразно использовать в газогенераторах, требующих экологической чистоты продуктов сгорания при одновременно высоких значениях удельного импульса. Смеси 7 и 8 на основе нитрата аммония, содержащих соли динитрамида, по удельному импульсу сравнимы с системами на основе более сильного окислителя – перхлората аммония.

Состав продуктов сгорания (моль/кг) представлен в таблице 3.3.2. В смесях 1–6 отсутствуют конденсированные продукты сгорания. Композиции 7 и 8 первоначально в своем составе содержат металлическое горючее – алюминий, что приводит к образованию конденсированных продуктов сгорания в виде Al_2O_3

Таблица 3.3.2 – Состав продуктов сгорания

СК Прод. сг.	АГСВ (20)+ НА(80)	АГСВ (20)+ НА(60) +ГМС (20)	АГСВ (30)+ НА(40) +ГМС (30)	АГСВ (20)+ НА(60) +ГС (20)	АГСВ (30)+ НА(40) +ГС (30)	АГСВ (30)+ НМХ (70)	АГСВ(20) +НА(44)+ ГМС(20) +Ал(16)	АГСВ(20) +НА(44) +ГС (20) +АЛ(16)
H ₂ O	23,6	18,6	12,7	19,7	13,6	5,1	7,8	8,6
CO ₂	4,7	5,2	5,4	4,8	5,0	3,3	1,0	1,0
CO	0,3	1,7	3,8	1,4	3,8	12,3	5,9	5,2
H ₂	0,8	4,1	9,0	3,3	8,5	10,9	10,9	10,4
N ₂	12,7	13,5	12,9	13,8	13,9	12,1	11,5	11,8
$k \cdot Al_2O_3$	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0

Анализ продуктов сгорания показал, что замена части нитрата аммония на дополнительное введение металлического горючего в исследованных композициях привела к снижению содержания в продуктах сгорания H₂O, CO₂ при одновременном повышении содержания CO и H₂, последнее показывает возможность образовывать пожароопасные смеси с воздухом. Таким образом, смеси 2–4, содержащие соли динитрамида, являются наиболее эффективными в плане пожаробезопасности продуктов сгорания при

наименьшем содержании CO и H₂ по сравнению с металлизированными смесевыми композициями.

На рисунке 10 представлены значения адиабатической температуры и температуры продуктов сгорания для восьми систем, содержащих активное горючее связующее (ДС), окислитель (нитрат аммония), энергетическая добавка (НМХ) и добавки солей динитрамида (гуанидиниевая и гуанилмочевинная). Из рисунка видно, что пониженная температура продуктов сгорания (T_{ad}) наблюдается у смесевой композиции №3.

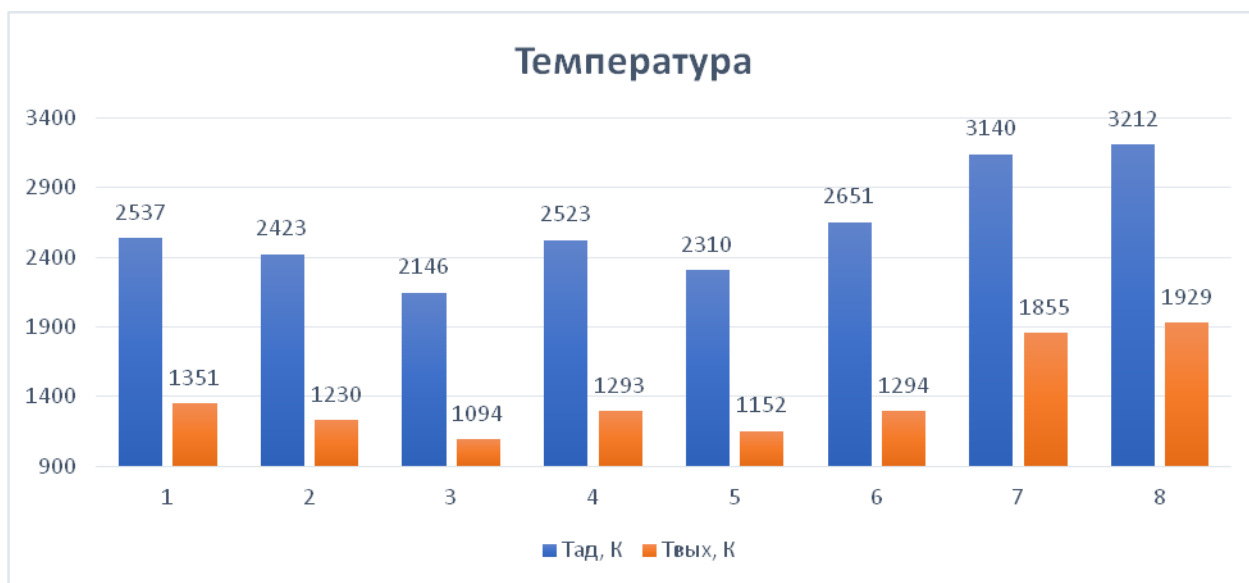


Рисунок 10 – Значения адиабатической температуры ($T_{ад}$) и температуры продуктов сгорания ($T_{вых}$) на выходе из сопла

Примечание – 1 – АГСВ ДС(20) + НА(80), 2 – АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГМС(20), 3 – АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГМС(30), 4 – АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГС(20), 5 – АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГС(30), 6 – АГСВ ДС(30) + НМХ(70), 7 – АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГМС(20) + АЛ(16), 8 – АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГС (20) + АЛ(16))

На рисунке 11 представлены значения удельного импульса для восьми топливных композиций. Из рисунка видно, что минимальное значение удельного импульса наблюдается у системы 3 (232 с). Эта система содержит АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГМС(30). Максимальное значение (271 с) – система 8 (АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГС (20) + АЛ(16)).



**Рисунок 11 – Значения удельного импульса для систем
на основе нитрата аммония**

Примечание – 1 – АГСВ ДС(20) + НА(80), 2 – АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГМС(20), 3 – АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГМС(30), 4 – АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГС(20), 5 – АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГС(30), 6 – АГСВ ДС(30) + НМХ(70), 7 – АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГМС(20) + АЛ(16), 8 – АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГС (20) + АЛ(16))

На рисунке 12 представлена молярная масса продуктов сгорания. Из рисунка видно, что наиболее выгодными оказались смесевые композиции 3, 5 и 6. По значениям молярной массы смеси 3 (22,2 г/моль) и 5 (22,1 г/моль) доказывают возможность ухода от смеси, содержащей НМХ – смесь 6 (22,1 г/моль). Значения молярной массы для смеси 3 составляет 22,2 г/моль, для смеси 5 – 22,1 г/моль, а для смеси 6, содержащей НМХ, – 22,1 г/моль. Эти значения близки к требуемым от газогенерирующих смесей ($\mu < 20,0$ г/моль). Самыми высокими оказались значения μ для металлизированных композиций 7 (24,9 г/моль) и 8 (25 г/моль).



Рисунок 12 – Молярная масса продуктов сгорания

Примечание – 1 – АГСВ ДС(20) + НА(80), 2 – АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГМС(20), 3 – АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГМС(30), 4 – АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГС(20), 5 – АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГС(30), 6 – АГСВ ДС(30) + НМХ(70), 7 – АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГМС(20) + АІ(16), 8 – АГСВ ДС(20) + НА(44) + ГС(20) + АІ(16))

3.4 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Расчеты температуры в камере сгорания (T_{ad}) и на срезе сопла ($T_{вых}$), удельного импульса ($I_{уд}$) при давлении в камере 4.0 МПа и на выходе 0.1 МПа, а также состава продуктов сгорания проведены по стандартной программе термодинамического расчета АСТРА–4.

Термодинамический расчет проводился для трех групп систем.

Первая группа – смесевые композиции на основе окислителя: перхлората (ПХА) и нитрата (НА) аммония; активного горючего–связующего марки: НГУ и МПВТ-АСП; металлического горючего – порошка алюминия ($\alpha=0,85; 0,9$).

Анализ термодинамических расчетов вышеуказанных систем показал следующее:

Увеличение коэффициента избытка окислителя α от 0,85 до 0,9 для систем 1,3 и 2,4 с фиксированным содержанием алюминия (15 и 20 масс. %

соответственно) заметно снижает адиабатическую температуру и удельный импульс.

Для систем 1–8 на основе перхлората аммония выявлено, что минимальное количество (3,29 моль/кг) в продуктах сгорания экологически неблагоприятного хлороводорода наблюдается у системы №1, которая содержит: ПХА=44%, НГУ=41%, Al=15%, $\alpha=0,85$.

Вторая группа – газогенерирующие составы, содержащие окислитель – перхлорат аммония (ПХА), горючее–связующее – каучук СКДМ–80, фиксированное содержание металлического горючего (15%Al). В качестве защитного органического покрытия для одной из систем было взято гетероциклическое органическое соединение (C_9H_7NO), для другой – глиоксаль ($C_2H_2O_2$), содержание которых варьировалось в пределах 0,1/2/5/10 масс. %. Коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,5$.

Для второй группы смесевых композиций в данной работе проведено изучение влияния органических покрытий наноалюминия на характеристики горения и проведено термодинамическое исследование этих зависимостей.

Замена микронного алюминия на наноразмерный (в том числе и замена микронного алюминия с покрытием на наноразмерный алюминий с покрытием) приводит к повышению энергетических характеристик исследуемых систем.

Анализ результатов расчетов систем, содержащих 15 масс. % Al с покрытием ГОС (C_9H_7NO), где количество покрытия изменяется от 0,1 до 10 масс. %, показал следующее. Наиболее эффективными оказались металлизированные композиции, содержащие 0,1-1 масс. % гетероциклического органического соединения (C_9H_7NO). Повышение содержания органического покрытия более 1 масс. % приводит к значительному снижению энергетических характеристик рассмотренных композиций.

Анализ систем, содержащих 15 масс. % Al с покрытием глиоксаль, показал, что эффективно использовать покрытие не более 1 масс. %.

Дальнейшее повышение содержания глиоксаля не оказывает значимого влияния на энергетические характеристики исследуемых композиций. Замена микродисперсного порошка алюминия на нано приводит к увеличению $I_{уд}$ на 3 с, $T_{ад}$ на 50 К, $T_{вых}$ на 45 К.

Третья группа – термодинамический расчет проведен для восьми групп СК. Окислитель – нитрат аммония (НА); энергетическая добавка НМХ; активное горючее–связующее – тетразольное связующее ДС с нитрамино-триазольным пластификатором; энергетические добавки гуанидиниевая и гуанилмочевинная соли динитрамида, металлическая добавка алюминия. Была рассмотрена полная замена НА на НМХ.

Анализ результатов расчета систем на основе нитрата аммония показал следующее. Наиболее эффективной по снижению значений температуры продуктов сгорания и молярной массы оказалась композиция №3, содержащая гуанилмочевинную соль динитрамида (АГСВ ДС(30) + НА(40) + ГМС(30)).

По значениям удельного импульса наиболее перспективными являются металлизированные композиции 7 (267 с) и 8 (271 с). Рассматривая композиции с добавками ГС и ГМС, то у смесевой композиция №4 (АГСВ ДС(20) + НА(60) + ГС(20)) значения удельного импульса выше, чем у композиций 2, 3, 5. Также можно заметить, что у смеси 4 наблюдается меньшее количество вредных веществ в продуктах сгорания по сравнению с другими смесями, содержащими добавки ГМС и ГС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы по первой группе газогенерирующих составов.

1. Рассмотрен способ **регулирования энергетических характеристик** металлизированных смесевых композиций на основе ПХА и НА за счет **применения активных горючих связующих** марок НГУ и МПВТ-АСП.

2. Получен, что увеличение содержания металлического горючего (от 15 до 20 масс. %) в смесевых композициях ПХА+НГУ и ПХА+МПВТ (при фиксированном значении коэффициента избытка окислителя) приводит к возрастанию адиабатической температуры горения при одновременном снижении удельного импульса. Для исследованных композиций при сохранении высоких энергетических характеристик наиболее оптимальное содержание алюминия составляет 15 масс.%.

3. Установлено, что в композициях ПХА+НГУ и ПХА+МПВТ с возрастанием коэффициента избытка окислителя α (от 0,85 до 0,9), при одном и том же содержании алюминия, адиабатическая температура и удельный импульс снижаются. Целесообразно для исследованных композиций принимать значения $\alpha=0,85$. Это обеспечит не только сохранении высоких энергетических характеристик, но и возможность технологического воспроизведения композиций.

4. Следует отметить, что замена в перхлоратных системах АГСВ марки НГУ на МПВТ-АСП, при прочих равных условиях, приводит к повышению значений T_{ad} , $T_{вых}$, $I_{уд}$.

5. Сравнение термодинамических характеристик систем на основе окислителей ПХА и НА, при прочих равных условиях, показало, что по значению удельного импульса, нитратные системы на активном ГСВ незначительно уступают системам на основе ПХА, а снижение T_{ad} на ~ 350 К в нитратных системах по сравнению с перхлоратными способствует возможности увеличения «времени жизни» работы двигателя. Продукты сгорания в системах на основе нитрата аммония являются экологически безопасными, не содержат хлора.

Выводы по второй группе газогенерирующих составов.

1. Рассмотрены два способа **регулирования энергетических характеристик** смесевых композиций на основе ПХА, инертного горючего-связующего и порошкообразного алюминия (15 масс. %). Коэффициент $\alpha=0,5$.

1 способ – замена микроразмерного алюминия наноразмерным алюминием (Alex);

2 способ – повышение реакционной способности металлического горючего за счет применения покрытия частиц порошкообразного металла гетероциклическим органическим соединением (ГОС) (C_9H_7NO) или глиоксалем ($C_2H_2O_2$).

2. Анализ результатов расчетов показал, что замена микроразмерного алюминия на наноразмерный порошок алюминия приводит к повышению значений: $T_{ад}$, $T_{вых}$ на ~ 50 градусов, $I_{уд}$ на 3 с.

3. Установлено, что добавки гетероциклического органического соединения (ГОС) или глиоксаля не снижают энергетические характеристики базовой СК, не содержащей таких добавок.

Выявлено: 1) увеличение содержания ГОС приводит к снижению значений $T_{ад}$, $T_{вых}$, $I_{уд}$; 2) увеличение содержания глиоксаля не вызывает существенного изменения основных энергетических характеристик композиций.

Таким образом, эффективно использовать добавку ГОС или глиоксаля в количестве 0,1 масс. %. Последнее подтверждается результатами экспериментальных исследований других авторов.

4. Получено, что наиболее эффективной добавкой является глиоксаль, позволяющий увеличить удельный импульс на 1 с.

5. Следует отметить большое практическое значение применения ГОС или глиоксаля, обеспечивающих повышение устойчивости частиц нанодисперсных порошков металлов к окислению и снижению агломерации частиц в процессе получения и хранения.

Выводы по третьей группе газогенерирующих составов.

1. Рассмотрен способ **регулирования энергетических характеристик** смесевых композиций на основе НА и тетразольного активного горючего-связующего (АГСВ) **за счет применения энергетических добавок** – гуанидиниевая соль динитрамида (ГС) и гуанилмочевинная соль динитрамида (ГМС).

2. Получено, что введение в базовую смесевую композицию НА+АГСВ 20 масс. % добавок ГМС или ГС приводит к снижению, ~ на 100 градусов, значений $T_{ад}$, и $T_{вых}$ при этом удельный импульс снижается на 2 с (добавка ГМ) и на 7 с (добавка ГМС).

3. Установлено, что повышение добавок до 30 масс. % нецелесообразно из-за значительного снижения энергетических характеристик.

4. Анализ термодинамических расчетов показал возможность существенного повышения энергетических характеристик ($T_{ад}$, $T_{вых}$, $I_{уд}$) смесевых композиций за счет введения металлического горючего, добавок солей динитрамида и путем замены НА на НМХ.

5. Добавки солей динитрамида показали возможность создания смесевых композиций на основе НА как с пониженной температурой продуктов сгорания при сохранении приемлемых значений $I_{уд}$, так и с высокими энергетическими характеристиками, сравнимыми с композициями на основе ПХА, за счет введения алюминия (15 масс. %).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пестерев А. В. Влияние компонентного состава на характеристики горения высокоэнергетических материалов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. В. Пестерев. – Томск, 2012. – 21с.
2. Исследование свойств высокоэнергетических композиций, содержащих наноалюминий, модифицированный производными нитротриазолов / М. В. Комарова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 1, № 4. – С. 102–105.
3. Физико-химические основы создания элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов различного назначения / В. А. Шандаков [и др.]. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 152 с.
4. Лемперт Д. Б. Состояние энергетики смесевых твердых ракетных топлив, пути повышения энергетики и связанные с этим проблемы // Динамика систем, механизмов и машин. – 2012. – №2. – С. 155–158.
5. Ракетное топливо (РТ) [Электронный ресурс] / Министерство обороны Российской Федерации (Минобороны России). – Интернет-портал. – URL:
http://encyclopedia.mil.ru/encyclopedia/dictionary/details_rvsn.htm?id=14449@morfDictionary (дата обращения: 06.03.2018).
6. Фиошина М. А., Русин Д. Л. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М., 2001. – 207 с.
7. Лемперт. Д. Б. Два основных пути повышения энергетики СТРТ – повышение тепловыделения и оптимизация состава продуктов сгорания / Д. Б. Лемперт, Г. Н. Нечипоренко, Г. Б. Манелис // Космический вызов 21 века. – 2010. – Т.4. – С. 412–418.
8. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под редакцией Жукова Б. П. Изд. 2 е, испр. – М.: Янус К., 2000. – 596 с.

9. Ворохобин И. С. Технология окислителя энергетических конденсированных систем на основе нитрата аммония с добавками калиевых солей: автореф. дис. ... канд. технич. наук / И. С. Ворохобин. – М., 2015. – 16с.

10. Применение нанопорошков в высокоэнергетических материалах и процессах. Металлические нанопорошки и наукоемкие технологии. Научно-производственная компания «ПЕРЕДОВЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» – URL: http://nanosized-powders.com/fields_of_application/range-of-application/high_energy_materials_and_processes.php (дата обращения: 20.03.2018).

11. Комарова М. В. Исследование скорости горения высокоэнергетических материалов, содержащих модифицированный наноалюминий / М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов, А. Г. Вакутин // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 1, № 4. – С. 88–91.

12. Горение нанопорошков металлов / Громов А.А [и др.]; под ред. А. А. Громова. – Томск. Дельтаплан, 2008. – 382 с.

13. Комарова М. В. О влияние функциональных покрытий наноалюминия на скорость горения топливной матрицы / М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов, А. Г. Вакутин // Ползуновский вестник. – 2016. – Т. 1, № 4. – С. 26–29.

14. Фёдоров С. Г. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах / С. Г. Фёдоров, Ш. Л. Гусейнов, П. А. Стороженко // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 9–10. – С. 27–39.

15. Ильин А. П. Защитные покрытия и термическая устойчивость нанопорошков алюминия, полученные в условиях электрического взрыва / А. П. Ильин, Д. В. Тихонов, О. Б. Назаренко // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 5–10.

16. Комарова М. В. Влияние пассивированного наноразмерного порошка алюминия на физико-химические характеристики горения

металлизированных композиций / М. В. Комарова, А. Б. Ворожцов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7. – С. 76–80.

17. Глиоксаль высокой чистоты будут производить в Сибири. Научная Россия. – URL: <https://scientificrussia.ru/articles/russia-altai-glyoxal> (дата обращения: 20.04.2018).

18. Кристаллический глиоксаль. Группа компаний «Новохим» – URL: <http://novochem.ru/products/crystalline%20glyoxal> (дата обращения: 20.06.2017).

19. Пассивация наноразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах / М. И. Лернер [и др.] // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 1. – С. 46–51.

20. Твeрдотопливный газогенерирующий состав. Патент. Кормачева В. С., Попок В. Н. – URL: <http://www.findpatent.ru/patent/248/2481319.html> (дата обращения: 20.06.2018).

21. Попок В. Н. Исследование горения перхлоратных металлизированных композиций, содержащих соли динитрамида / В. Н. Попок, А. П. Вандель, А. Ю. Колесников // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36. – № 11. – С. 58–67.

22. Попок В. Н. Влияние гуанидинсодержащих солей динитрамида на характеристики горения смесевых композиций на основе нитрата аммония / В. Н. Попок, В. С. Логинова, А. Ю. Колесников. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2011. – №2. – С.43–50.

23. Энциклопедический словарь юного физика: Для сред. и ст. шк. возраста / Сост. В. А. Чуянов. – М.: Педагогика, 1984. – 351 с.: ил.

24. Ракетный двигатель твердого топлива. Патент. В. А. Рева [и др.]. – URL: <http://www.findpatent.ru/patent/238/2383764.html> (дата обращения: 20.06.2018).

25. Абугов Д. И. Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. Учебник для машиностроительных вузов. / Абугов Д. И., Бобылев В. М. – М.: Машиностроение, 1987. – 272 с.

26. Соркин Р. Е. Теория внутрикамерных процессов в ракетных системах на твердом топливе: внутренняя баллистика / Р. Е. Соркин. – М.: Наука, 1983. – 288 с.

27. Алемасов В. Е. Теория ракетных двигателей: Учебник для студентов высших технических учебных заведений / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегаллин, А. П. Тишин / Под ред. Глушко В.П. – М.: Машиностроение, 1989. – 464 с.

28. Трикашная К. Р. Влияние компонентного состава на эксплуатационные характеристики энергетических систем: ВКР ... бакалавра по направлению баллистика и гидроаэродинамика / К. Р. Трикашная. – Томск., 2016. – 49 с.

29. Инструкция моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. МГТУ им. Баумана. – URL: <http://vunivere.ru/work21689> (дата обращения: 08.05.2018)

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПРИМЕРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПРИ $P_K/P_A=4.0/0.1$ ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНОЕ ГОРЮЧЕЕ–СВЯЗУЮЩЕЕ

Исходные данные

```
< NoSol >
Variant = Nozzle,
p=4.0, I=0.0, pa=кp, 0.1,
(N3% Al37.062 [0.0$2700]),
(N1% N8.512 H34.046 Cl8.512 O34.046 [-2469.643$1950]),
(N2% C20.158 H30.469 O35.598 N11.251 [-2003.056$1503]),

N3=15, 20,
N1=44, 59.96,
N2=41, 20.04,
```

Расчет 1. ПХА(44) + НГУ(41) + Al(15) . $\alpha=0.85$

Характеристики равновесия - СИ

P= 40000+01	T= 36750+04	V= 23721+00	S= 92225+01	I=-19079+04
U=-28567+04	M= 33746+02	Ср= 17964+01	k= 11678+01	Ср"= 54156+01
k"= 11721+01	A= 10306+04	Mu= 99359-04	Lt= 32042+00	Lt"= 16772+01
MM= 29633+02	Ср.г= 18717+01	k.г= 12349+01	MM.г= 23354+02	R.г= 35602+03
Z= 27484+00	Пл= 18051+04	Bm= 14828+00		

Содержание компонентов - моль/кг

O 43658+00	O2 43564+00	H 13073+01
H2 29573+01	OH 17228+01	HO2 20353-02
H2O 78062+01	H2O2 23715-03	Cl 80974+00
Cl2 13961-02	ClO 45273-02	ClO2 50395-06
Cl2O 96748-07	HCl 28038+01	HOCl 14531-02
N 86375-03	N2 40235+01	NO 30284+00
NO2 19902-03	N2O 46402-04	NH 59349-03
NH2 12687-03	NH3 62354-04	N2H2 20342-07
HNO 31626-03	HNO2 29981-04	NH3O 12865-07
ClNO 41919-04	C 82345-07	CO 63175+01
CO2 19438+01	C2O 10379-07	CH 29179-07
CH2 27306-07	CH3 33267-07	CHO 45911-03
CHO2 22090-03	CH2O 10284-04	CH2O2 22137-04
CCl 69513-07	ClCO 77011-04	Cl2CO 57559-07
HClCO 17809-05	CN 15204-05	N2C 29810-02
NCO 15397-05	HCN 21923-04	HNC 17026-06
ClCN 22258-06	Al 19066-02	Al2 15712-07
AlO2 88078-03	Al2O 66052-03	Al2O2 20741-03
k*Al2O3 26955+01	Al2O3 12842-04	AlH 20469-03
AlH2 19884-05	AlOH 40884-01	HALO 18412-04
HALO2 27088-02	AlO2H2 13567-01	AlO3H3 36182-03
AlCl 41018-01	AlCl2 11587-01	AlCl3 59048-03
AlOC1 20484-01	AlOC12 62940-03	AlHCl 29774-03
AlH2Cl 34625-06	AlHCl2 32680-04	AlOHCl 25891-01
AlO2H2Cl 19700-02	AlOHCl2 33024-02	AlN 30501-05
-1*O 35328-06	-1*O2 45991-07	-1*H 84141-07
-1*OH 16051-05	+1*H3O 50785-06	-1*Cl 16056-03
+1*NO 94233-06	+1*CHO 33295-07	+1*Al 17032-03
-1*AlO 37540-05	-1*AlO2 37970-06	эл.газ 50177-05

Характеристики равновесия - СИ

P= 23241+01	T= 35094+04	V= 38539+00	S= 92225+01	I=-24084+04
U=-33041+04	M= 33421+02	Ср= 17917+01	k= 11661+01	Ср"= 53093+01

(кр.сечение)

$k'' = 11652+01$ $A = 10005+04$ $\mu = 96410-04$ $Lt = 30772+00$ $Lt'' = 16609+01$
 $MM = 29921+02$ $Ср.г = 18664+01$ $k.г = 12336+01$ $MM.г = 23527+02$ $R.г = 35341+03$
 $Z = 27781+00$ $Пл = 18051+04$ $Bm = 14905+00$ $n = 11187+01$ $W = 10005+04$
 $W/A = 10000+01$ $F/F^* = 10000+01$ $F'' = 38519-03$ $\Gamma_{удп} = 19333+03$ $B = 15714+03$

Содержание компонентов - моль/кг

O	36133+00	O2	38812+00	H	11739+01
H2	28603+01	OH	15157+01	HO2	13537-02
H2O	80578+01	H2O2	14869-03	Cl	77727+00
Cl2	11242-02	ClO	32710-02	ClO2	26130-06
Cl2O	49987-07	HCl	28775+01	HOCl	10580-02
N	53537-03	N2	40517+01	NO	24956+00
NO2	12820-03	N2O	29027-04	NH	34602-03
NH2	70313-04	NH3	37708-04	HNO	18917-03
HNO2	17241-04	ClNO	24662-04	C	30296-07
CO	61763+01	CO2	20864+01	CH3	12869-07
CHO	26722-03	CHO2	13581-03	CH2O	56645-05
CH2O2	13003-04	CCl	27381-07	ClCO	44526-04
Cl2CO	30693-07	HClCO	96665-06	CN	66374-06
N2C	18829-02	NCO	72151-06	HCN	11540-04
HNC	69232-07	ClCN	10573-06	Al	10569-02
AlO2	48242-03	Al2O	29756-03	Al2O2	10068-03
k^*Al2O3	27246+01	Al2O3	54926-05	AlH	96831-04
AlH2	71549-06	AlOH	25508-01	HALO	82610-05
HALO2	17032-02	AlO2H2	79728-02	AlO3H3	20807-03
AlCl	28440-01	AlCl2	80111-02	AlCl3	43075-03
AlOCl	14840-01	AlOCl2	39317-03	AlHCl	14858-03
AlH2Cl	13478-06	AlHCl2	17360-04	AlOHCl	16403-01
AlO2H2Cl	12376-02	AlOHCl2	22342-02	AlN	10812-05
-1*O	13605-06	-1*O2	16324-07	-1*H	31611-07
-1*OH	69410-06	+1*H3O	29203-06	-1*Cl	99162-04
+1*NO	52472-06	+1*CHO	15434-07	+1*Al	10363-03
-1*AlO	14346-05	-1*AlO2	14374-06	эл.газ	28441-05

Характеристики равновесия - СИ

(вых.сечение)

$P = 10000-00$ $T = 27002+04$ $V = 64930+01$ $S = 92225+01$ $I = -48154+04$
 $U = -54648+04$ $M = 31698+02$ $Ср = 17531+01$ $k = 11590+01$ $Ср'' = 37995+01$
 $k'' = 11317+01$ $A = 85036+03$ $\mu = 80727-04$ $Lt = 24154+00$ $Lt'' = 10735+01$
 $MM = 31548+02$ $Ср.г = 18145+01$ $k.г = 12268+01$ $MM.г = 24788+02$ $R.г = 33544+03$
 $Z = 28312+00$ $Пл = 18051+04$ $Bm = 15420+00$ $n = 11146+01$ $W = 24114+04$
 $W/A = 28358+01$ $F/F^* = 69902+01$ $F'' = 26926-02$ $\Gamma_{удп} = 27336+03$

Содержание компонентов - моль/кг

O	58284-01	O2	90024-01	H	47400+00
H2	23959+01	OH	46356+00	HO2	57643-04
H2O	92259+01	H2O2	54910-05	Cl	44986+00
Cl2	24065-03	ClO	25112-03	HCl	32888+01
HOCl	10818-03	N	17838-04	N2	41550+01
NO	47891-01	NO2	43276-05	N2O	11475-05
NH	97650-05	NH2	18416-05	NH3	22642-05
HNO	58180-05	HNO2	34888-06	ClNO	62542-06
CO	52644+01	CO2	30005+01	CHO	93037-05
CHO2	61112-05	CH2O	17886-06	CH2O2	57194-06
ClCO	13706-05	HClCO	25575-07	N2C	15909-03
HCN	29838-06	Al	13645-04	AlO2	44965-05
Al2O	87503-06	Al2O2	43184-06	k^*Al2O3	27768+01
AlH	56553-06	AlOH	82202-03	HALO	29913-07
HALO2	51257-04	AlO2H2	20092-03	AlO3H3	54019-05
AlCl	19132-02	AlCl2	62263-03	AlCl3	57835-04
AlOCl	11949-02	AlOCl2	14039-04	AlHCl	14436-05
AlHCl2	30742-06	AlOHCl	69524-03	AlO2H2Cl	59013-04
AlOHCl2	17794-03	-1*Cl	27411-05	+1*Al	27679-05
эл.газ	41806-07				

Расчет 2. ПХА(59.96) + НГУ(20.04) + А1(20) . $\alpha=0.85$

Характеристики равновесия - СИ

P= 40000+01 T= 38448+04 V= 22400+00 S= 87215+01 I=-18822+04
 U=-27782+04 M= 31564+02 Cp= 17622+01 k= 11524+01 Cp''= 60914+01
 k''= 11876+01 A= 99808+03 Mu= 10552-03 Lt= 34403+00 Lt''= 20925+01
 MM= 31681+02 Cp.r= 18551+01 k.r= 12446+01 MM.r= 22810+02 R.r= 36451+03
 Z= 36070+00 Пл= 19421+04 Bm= 13784+00

Содержание компонентов - моль/кг

O	78525+00	O2	74228+00	H	16558+01
H2	26941+01	OH	22560+01	HO2	35162-02
H2O	67932+01	H2O2	33406-03	Cl	13733+01
Cl2	30701-02	ClO	10163-01	ClO2	15670-05
Cl2O	32667-06	HCl	34439+01	HOCl	24969-02
N	15343-02	N2	34671+01	NO	41788+00
NO2	35145-03	N2O	63464-04	NH	86096-03
NH2	14896-03	NH3	52037-04	N2H2	25009-07
HNO	45538-03	HNO2	45401-04	NH3O	16543-07
ClNO	87396-04	C	10071-06	CO	31387+01
CO2	89928+00	CH	30043-07	CH2	20582-07
CH3	17817-07	CHO	28592-03	CHO2	13278-03
CH2O	52061-05	CH2O2	10723-04	CCl	87639-07
ClCO	68787-04	Cl2CO	61039-07	HClCO	13031-05
CN	12121-05	N2C	12858-02	NCO	11654-05
HCN	11314-04	HNC	11183-06	ClCN	18026-06
Al	47714-02	Al2	86393-07	AlO2	22966-02
Al2O	19778-02	Al2O2	58795-03	k*Al2O3	35376+01
Al2O3	41634-04	AlH	45877-03	AlH2	44368-05
AlOH	71729-01	HAlo	43985-04	HAlo2	47894-02
AlO2H2	19734-01	AlO3H3	42137-03	AlCl	91529-01
AlCl2	28496-01	AlCl3	15198-02	AlOCl	44542-01
AlOCl2	17290-02	AlHCl	69727-03	AlH2Cl	78962-06
AlHCl2	79407-04	AlOHCl	49243-01	AlO2H2Cl	29628-02
AlOHCl2	65017-02	AlN	88789-05	-1*O	12222-05
-1*O2	17422-06	-1*H	22643-06	-1*OH	38410-05
-1*HO2	10723-07	+1*H2O	17361-07	+1*NH3O	62698-06
-1*Cl	38676-03	+1*NO	19959-05	+1*CHO	27314-07
+1*Al	41555-03	-1*AlO	12687-04	-1*AlO2	13153-05
эл.газ	11970-04				

Характеристики равновесия - СИ

(кр.сечение)

P= 23303+01 T= 36831+04 V= 36428+00 S= 87215+01 I=-23534+04
 U=-32023+04 M= 31307+02 Cp= 17597+01 k= 11507+01 Cp''= 60644+01
 k''= 11812+01 A= 97077+03 Mu= 10271-03 Lt= 33187+00 Lt''= 21536+01
 MM= 31941+02 Cp.r= 18531+01 k.r= 12439+01 MM.r= 22879+02 R.r= 36341+03
 Z= 36579+00 Пл= 19421+04 Bm= 13793+00 n= 11111+01 W= 97077+03
 W/A= 10000+01 F/F*= 10000+01 F''= 37525-03 Гудп= 18817+03 B= 15308+03

Содержание компонентов - моль/кг

O	70703+00	O2	71869+00	H	15447+01
H2	26067+01	OH	20826+01	HO2	25478-02
H2O	70121+01	H2O2	22284-03	Cl	13657+01
Cl2	25445-02	ClO	79083-02	ClO2	91373-06
Cl2O	18397-06	HCl	35290+01	HOCl	18994-02
N	10316-02	N2	34948+01	NO	36486+00
NO2	24790-03	N2O	42117-04	NH	53212-03
NH2	85356-04	NH3	31276-04	N2H2	10338-07
HNO	28951-03	HNO2	28103-04	ClNO	54987-04
C	41038-07	CO	30756+01	CO2	96313+00
CH	10933-07	CHO	17139-03	CHO2	84077-04
CH2O	28812-05	CH2O2	63207-05	CCl	37014-07
ClCO	41176-04	Cl2CO	33111-07	HClCO	71491-06
CN	55912-06	N2C	80156-03	NCO	57690-06
HCN	59832-05	HNC	47025-07	ClCN	87393-07
Al	29773-02	Al2	24717-07	AlO2	14378-02
Al2O	10299-02	Al2O2	32942-03	k*Al2O3	35875+01

Al2O3	20971-04	AlH	24105-03	AlH2	17752-05
AlOH	48584-01	HALO	22217-04	HALO2	32891-02
AlO2H2	12371-01	AlO3H3	25271-03	AlCl	67947-01
AlCl2	20576-01	AlCl3	11211-02	AlOCl	34613-01
AlOC12	11478-02	AlHCl	37488-03	AlH2Cl	33013-06
AlHCl2	43976-04	AlOHCl	32955-01	AlO2H2Cl	19195-02
AlOHCl2	44919-02	AlN	36169-05	-1*O	56422-06
-1*O2	75360-07	-1*H	98526-07	-1*OH	19086-05
+1*H3O	36865-06	-1*Cl	26308-03	+1*NO	12146-05
+1*CHO	13197-07	+1*Al	27823-03	-1*AlO	58023-05
-1*AlO2	60016-06	эл.газ	77017-05		

Характеристики равновесия - СИ

(вых.сечение)

P= 10000-00	T= 29141+04	V= 62990+01	S= 87215+01	I=-46588+04
U=-52887+04	M= 29692+02	Ср= 17329+01	k= 11425+01	Ср"= 57454+01
k"= 11450+01	A= 83204+03	Mu= 87810-04	Lt= 26491+00	Lt"= 21887+01
MM= 33679+02	Ср.г= 18146+01	k.г= 12363+01	MM.г= 23973+02	R.г= 34683+03
Z= 37676+00	Пл= 19421+04	Bm= 14121+00	n= 11056+01	W= 23565+04
W/A= 28322+01	F/F*= 71234+01	F"= 26730-02	Гудп= 26756+03	

Содержание компонентов - моль/кг

O	30346+00	O2	50718+00	H	86277+00
H2	19708+01	OH	11226+01	HO2	31680-03
H2O	83357+01	H2O2	17950-04	Cl	11661+01
Cl2	77706-03	ClO	15050-02	ClO2	29835-07
HCl	39131+01	HOCl	33724-03	N	76242-04
N2	36078+01	NO	14266+00	NO2	27114-04
N2O	33919-05	NH	25054-04	NH2	27460-05
NH3	14743-05	HNO	17514-04	HNO2	14627-05
ClNO	31989-05	CO	25521+01	CO2	14877+01
CHO	70927-05	CHO2	51940-05	CH2O	79750-07
CH2O2	27724-06	ClCO	17350-05	HClCO	19252-07
N2C	47946-04	HCN	12377-06	Al	10053-03
AlO2	54135-04	Al2O	96208-05	Al2O2	51064-05
k*Al2O3	36951+01	Al2O3	17721-06	AlH	30439-05
AlOH	31224-02	HALO	22760-06	HALO2	24143-03
AlO2H2	56711-03	AlO3H3	10343-04	AlCl	75727-02
AlCl2	21378-02	AlCl3	15090-03	AlOCl	54098-02
AlOC12	74687-04	AlHCl	60127-05	AlHCl2	95724-06
AlOHCl	21956-02	AlO2H2Cl	12291-03	AlOHCl2	41551-03
-1*OH	17595-07	+1*H3O	16795-07	-1*Cl	17243-04
+1*NO	59242-07	+1*Al	17563-04	-1*AlO	23954-07
эл.газ	34816-06				

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: kris-tina@mail2000.ru / ID: 2041405

Проверяющий: (kris-tina@mail2000.ru / ID: 2041405)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» <http://www.antiplagiat.ru>

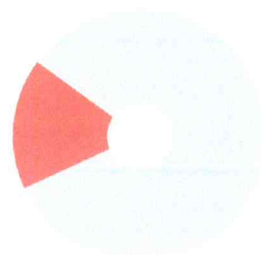
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 67
Начало загрузки: 08.06.2018 04:43:37
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла: МАГИСТЕРСКАЯ
БИЛОУС К.Р. Версия в библиотеку
Размер текста: 1120 кБ
Символов в тексте: 97997
Слов в тексте: 11903
Число предложений: 689

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 08.06.2018 04:43:39
Длительность проверки: 00:00:02
Комментарии: не указано
Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
16,55% 	0% 	83,45% 



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	4,74%	5,92%	Инструкция моделирование...	http://vunivere.ru	22 Апр 2016	Модуль поиска Интернет	65	86
[02]	2,48%	4,08%	Московский государственн...	http://txt.rushkolnik.ru	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	30	64
[03]	2,1%	2,16%	ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТЕ...	http://cyberleninka.ru	19 Янв 2013	Модуль поиска Интернет	6	7

Еще источников: 17

Еще заимствований: 7,24%

Автор работы студент группы №10608 *Билоус К.Р.*

Научный руководитель ВКР канд. физ.-мат. наук, доцент *Торбенко Т.И.*

Руководитель ООП, д-р физ.-мат. наук, профессор *Крыдобов А.Ю.*