

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОЙ МЕХАНИКИ
СПЛОШНЫХ СРЕД**

**Всероссийская
молодёжная научная конференция**

Томск, 16–19 октября 2010 г.



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2010

ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА/ПХА И НА/НМХ*

В.А. Архипов, А.В. Пестерев, Л.А. Савельева

Показана перспективность исследования ВЭМ на смешанном окислителе. Определено эффективное соотношение НА/ПХА и НА/НМХ.

BURNING OF HIGH-ENERGY MATERIALS ON THE BASIS OF THE MIXED OXIDIZERS AN/AP AND AN/HMX

V.A. Arkhipov, A.V. Pesterev, L.A. Savel'eva

It was shown the perspective of research of HEMs on the basis of mixed oxidizers. It was determined effective correlation of the oxidizers AN/AP and AN/HMX.

В последнее время интенсивно исследуются высокоэнергетические материалы (ВЭМ), содержащие в качестве окислителя нитрат аммония (НА) и характеризующиеся низким воздействием на экологию, низкой стоимостью. Однако ВЭМ на основе чистого НА не способны к самостоятельному горению или горят неустойчиво при низких давлениях [1]. Повышение эффективности горения ВЭМ на основе НА является актуальной задачей. Решением проблемы может быть частичная замена НА на перхлорат аммония (ПХА) или октоген (НМХ).

Целью настоящей работы является поиск оптимального соотношения НА/ПХА, НА/НМХ по энергетическим характеристикам, продуктам распада и скорости горения.

Таблица 1

Компонентный состав исследуемых композиций с ПХА

№ системы	НА	ПХА	СКДМ-80	АСД-6	Alex	ПХА в окислителе, масс. %
1.1	71,8	–	13,2	15	–	0
1.2	71,8	–	13,2	–	15	
1.3	68,1	3,6	13,3	15	–	5
1.4	68,1	3,6	13,3	–	15	
1.5	64,4	7,1	13,5	15	–	10
1.6	64,4	7,1	13,5	–	15	
1.7	60,7	10,7	13,6	15	–	15
1.8	60,7	10,7	13,6	–	15	
1.9	–	69,2	15,8	15	–	100
1.10	–	69,2	15,8	–	15	
Дисперсность, мкм	160–315	160–315	–	2–5	0,1	–

* Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 10-03-90724 – моб_ст). Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы при поддержке государственного контракта П474 от 04.08.2009 г. «Создание и переработка высокоэнергетических наполненных полимерных композиций».

В работе исследовались ВЭМ на основе смешанного окислителя, инертного горюче-связующего СКДМ-80 (каучук, пластифицированный трансформаторным маслом) и порошка алюминия различной дисперсности (микронный АСД-6 и ультрадисперсный Alex) в количестве 15 мас.%. Компонентный состав исследуемых систем и дисперсность компонентов представлены в табл. 1 и 2. Все рассматриваемые системы характеризуются коэффициентом избытка окислителя $\alpha=0.5$.

Таблица 2

Компонентный состав исследуемых композиций с НМХ

№ системы	НА	НМХ	СКДМ-80	АСД-6	Alex	НМХ в окислителе, мас. %
2.1	71,8	–	13,2	15	–	0
2.2	71,8	–	13,2	–	15	
2.3	65,5	7,3	12,2	15	–	10
2.4	65,5	7,3	12,2	–	15	
2.5	58,8	14,7	11,5	15	–	20
2.6	58,8	14,7	11,5	–	15	
2.7	52,5	22,5	10,0	15	–	30
2.8	52,5	22,5	10,0	–	15	
Дисперсность, мкм	160–315	160–315	–	2–5	0,1	–

В работе проведены термодинамические расчеты характеристик рассматриваемых ВЭМ при давлениях в камере сгорания 2, 4, 6 МПа и 0,1 МПа на срезе сопла. В расчете использовалась программа «Астра-4» [2]. Значения $T_{ад}$ и $I_{удп}$ приведены в табл. 3 и 5.

Таблица 3

Термодинамические характеристики ВЭМ с ПХА в диапазоне давлений 2–6 МПа

№ системы	2 МПа		4 МПа		6 МПа	
	$T_{ад}$, К	$I_{удп}$, с	$T_{ад}$, К	$I_{удп}$, с	$T_{ад}$, К	$I_{удп}$, с
1.1, 1.2	2437	238,5	2445	250,8	2451	257,4
1.3, 1.4	2470	239,5	2479	251,9	2484	258,5
1.5, 1.6	2497	240,3	2505	252,7	2511	259,3
1.7, 1.8	2532	241,3	2542	253,7	2548	260,3
1.9, 1.10	3024	255,2	3060	268,7	3079	275,6

Таблица 4

Состав продуктов сгорания ВЭМ, содержащих ПХА при давлении 4 МПа

Продукты сгорания, моль/кг	№ системы				
	1.1, 1.2	1.3, 1.4	1.5, 1.6	1.7, 1.8	1.9, 1.10
H	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5,4 \cdot 10^{-3}$
H ₂	18,60	18,44	18,40	18,20	15,80
H ₂ O	7,88	7,65	7,30	7,10	3,24
N ₂	8,45	8,21	7,92	7,67	2,90
CO	7,36	7,56	7,79	7,97	10,76
CO ₂	1,66	1,60	1,54	1,49	0,61
Al ₂ O ₃	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
HCl	–	0,31	0,60	0,91	5,89

Результаты расчетов показали, что по мере увеличения содержания ПХА до 15 % в окислителе адиабатическая температура горения повышается на 100 °С. Пустотный удельный импульс возрастает на ~3 с. Повышение давления практически не влияет на адиабатическую температуру горения. При переходе с давления 2 на 4 МПа удельный импульс возрастает на ~5 %, при повышении давления до 6 МПа – на ~3 %.

В табл. 4 приведены расчетные данные по составу основных газообразных продуктов сгорания ВЭМ с ПХА при давлении в камере сгорания 4 МПа. Получено, что с увеличением содержания ПХА в окислителе уменьшается содержание молекулярного водорода и воды. Содержание активных продуктов (Н, СО) увеличивается с повышением содержания ПХА, т.е. возможен катализ рассматриваемых систем.

Содержание НСl увеличивается пропорционально количеству вводимого ПХА. Следует отметить, что при максимальном введении ПХА в окислитель (15 мас. %) содержание НСl снижается в ~6,5 раза по сравнению с газообразными продуктами ВЭМ на исходном ПХА.

Результаты термодинамических расчетов характеристик ВЭМ, содержащих НМХ, приведены в табл. 5. С увеличением содержания НМХ в окислителе до 30 мас. % $T_{ад}$ возрастает на ~350 °С при всех рассматриваемых давлениях. С ростом давления температура продуктов практически не изменяется. На величину $I_{удп}$ существенное влияние оказывает повышение давления с 2 до 4 МПа.

Следует отметить существенный рост $T_{ад}$ и $I_{удп}$ с повышением содержания НМХ от 20 до 30 мас. % в окислителе. Выявленная закономерность позволяет заранее оценить оптимальное содержание октогена в ВЭМ в зависимости от поставленной задачи.

Таблица 5

Термодинамические характеристики ВЭМ с НМХ в диапазоне давлений 2–6 МПа

№ системы	2 МПа		4 МПа		6 МПа	
	$T_{ад}$, К	$I_{удп}$, с	$T_{ад}$, К	$I_{удп}$, с	$T_{ад}$, К	$I_{удп}$, с
2.1, 2.2	2437	238,5	2445	250,8	2451	257,4
2.3, 2.4	2545	242,2	2555	254,7	2562	261,3
2.5, 2.6	2631	245,2	2643	257,8	2650	264,5
2.7, 2.8	2778	249,7	2795	262,6	2805	269,3

Таблица 6

Состав продуктов сгорания ВЭМ, содержащих НМХ при давлении 4 МПа

Продукты сгорания, моль/кг	№ системы			
	2.1, 2.2	2.3, 2.4	2.5, 2.6	2.7, 2.8
Н	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
H ₂	18,54	17,93	17,68	16,44
H ₂ O	7,90	7,28	6,40	6,16
N ₂	8,47	8,79	8,99	9,41
СО	7,34	7,90	8,60	8,84
СО ₂	1,66	1,50	1,34	1,21
Al ₂ O ₃	2,78	2,78	2,78	2,78

В табл. 6 представлены расчетные значения продуктов сгорания ВЭМ с НМХ при давлении в камере сгорания 4 МПа. С повышением количества НМХ в окислителе содержание конечных продуктов реакций (СО₂, Н₂O) понижается, а содержание активных (Н, СО) увеличивается, т.е. возможен катализ рассматриваемых систем.

Эксперименты по определению скорости горения проводились на открытом воздухе. Сжигались образцы цилиндрической формы, высотой 25–30 мм, диаметром 10–12 мм. В качестве бронирования боковой поверхности применяли двойной слой линолеума. В табл. 7 и 8 представлены скорости горения исследуемых ВЭМ.

Таблица 7

Скорость горения ВЭМ с ПХА

№ системы	Состав окислителя, мас. %		Al	U, мм/с	K, U _{Alex} /U _{АСД}
	НА	ПХА			
1.1	100	–	АСД-6	Не горит	–
1.2	100	–	Alex	Не горит	–
1.3	95	5	АСД-6	Не горит	–
1.4	95	5	Alex	0,28±0,02	–
1.5	90	10	АСД-6	0,23±0,02	2,5
1.6	90	10	Alex	0,57±0,03	
1.7	85	15	АСД-6	0,35±0,04	2,0
1.8	85	15	Alex	0,69±0,02	
1.9	–	100	АСД-6	0,60±0,10	1,8
1.10	–	100	Alex	1,08±0,14	

Таблица 8

Скорость горения ВЭМ с НМХ

№ системы	Состав окислителя, мас. %		Al	U, мм/с	K, U _{Alex} /U _{АСД}
	НА	НМХ			
2.1	100	–	АСД-6	Не горит	–
2.2	100	–	Alex	Не горит	–
2.3	90	10	АСД-6	0,26±0,03	2,7
2.4	90	10	Alex	0,69±0,04	
2.5	80	20	АСД-6	0,38±0,02	1,8
2.6	80	20	Alex	0,70±0,04	
2.7	70	30	АСД-6	0,18±0,01	3,6
2.8	70	30	Alex	0,65±0,02	

ВЭМ на исходном НА не поддерживают горение. Введение 5 мас. % ПХА в окислитель приводит к устойчивому горению системы (1.4), содержащей в качестве металлического горючего ультрадисперсный алюминий. Однако система (1.3), содержащая микронный алюминий, не горит. Дальнейшее повышение содержания ПХА в ВЭМ, максимально до 15 мас. % в окислителе, приводит к устойчивому горению систем при использовании алюминия различной дисперсности. Замена АСД-6 на Alex повышает скорость горения в 1,8–2,5 раза при прочих равных условиях. Повышенная эффективность ультрадисперсного алюминия при горении, по-видимому, объясняется образованием AlN при взаимодействии алюминия с продуктами распада. Для микронного алюминия такое взаимодействие не характерно, и образуются только следы AlN [3, 4]. Эффективность замены АСД-6 на Alex снижается по мере увеличения содержания ПХА в окислителе.

Экспериментальные данные показали, что для ВЭМ, содержащих НМХ, максимальная скорость горения характерна для систем, содержащих 20 мас. % НМХ в окислителе. Замена микронного алюминия на ультрадисперсный приводит к росту скорости горения ВЭМ при прочих равных условиях. Скорость горения ВЭМ, содержащих Alex, практически не зависит от количества НМХ в окислителе.

Выше было найдено минимальное содержание ПХА и НМХ в ВЭМ в количестве 10 мас. % в окислителе, при котором реализуется устойчивое горение. В табл. 9 представлено сравнение термодинамических характеристик и скорости горения означенных систем. Термодинамические характеристики рассчитывались при давлении 4 МПа в камере сгорания и 0,1 МПа на срезе сопла.

Таблица 9

Сравнение характеристик систем 1.5, 1.6 и 2.3, 2.4

Характеристика	ПХА	НМХ
$T_{ад}$, К	2505	2555
$I_{удп}$, с	252,7	254,7
HCl, моль/кг	0,60	–
H, моль/кг	$7,7 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
H ₂ , моль/кг	18,40	17,93
H ₂ O, моль/кг	7,30	7,28
N ₂ , моль/кг	7,92	8,79
CO, моль/кг	7,79	7,90
CO ₂ , моль/кг	1,54	1,50
Al ₂ O ₃ , моль/кг	2,78	2,78
$U_{АСД}$, мм/с	0,23±0,02	0,26±0,03
$U_{Алех}$, мм/с	0,57±0,03	0,69±0,04

При сопоставимых адиабатических температурах горения пустотный удельный импульс октогенсодержащих систем на 2 с выше, чем перхлоратсодержащих. По активным продуктам сгорания также предпочтительнее ВЭМ с НМХ, при этом полностью отсутствуют соединения хлора. Скорость горения систем, содержащих микронный алюминий, одинакова, тогда как скорость горения ВЭМ с Алех выше для систем, содержащих НМХ.

Таким образом, в работе экспериментально определено минимальное количество окислителя (ПХА, НМХ), необходимое для устойчивого горения рассматриваемых ВЭМ. Установлено, что в качестве смешанного окислителя целесообразно использовать смесь НА/НМХ вместо НА/ПХА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архипов В.А., Попок В.Н., Попок Н.И., Савельева Л.А. Горение металлизированных топливных композиций на основе нитрата аммония // Сборник материалов междунар. науч. конф. «Проблемы баллистики – 2006»: Пятая междунар. школа-семинар «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем» (СПб., 19–23 июня 2006 г.). СПб., 2006. Т. 1. С. 10–13.
2. Трусов Б.Г. Астра-4. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: [Электронный ресурс]. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991. 1 электрон. опт. диск (CD ROM).
3. Ильин А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 154 с.
4. Громов А.А. Закономерности нитрообразования при горении нанопорошков алюминия в воздухе и азот-кислородных газовых смесях // Изв. вузов. Физика. 2006. № 6. С. 52–56.