

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СВЕРХТОНКИХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Е. М. Попенко¹, А. А. Громов², Ю. Ю. Шамина¹, А. П. Ильин³,
А. В. Сергиенко¹, Н. И. Попок¹

¹ Бийский технологический институт АлтГТУ им. И. И. Ползунова, 659305 Бийск

² Томский политехнический университет, 634050 Томск, gromov@tpu.ru

³ НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634050 Томск

Исследовано влияние малых добавок (1.25 ÷ 5.00 %) сверхтонких порошков алюминия (СТПА) на реологию модельных четырехкомпонентных энергетических конденсированных систем и их горение. Установлено снижение температуры разложения октогена под действием СТПА. Малые добавки СТПА позволяют увеличить скорость горения модельных энергетических конденсированных систем и снизить показатель степени ν в законе скорости горения, при этом реологические характеристики модельных топлив не ухудшаются.

Ключевые слова: сверхтонкие порошки алюминия, энергетические конденсированные системы, пассивация, октоген, перхлорат аммония, реология, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов повышения скорости горения алюминизированных энергетических конденсированных систем [1] является повышение дисперсности Al [2]. Теоретически увеличение дисперсности Al возможно до размеров отдельных атомов и кластеров, но получить из них порошки сложно: при контакте такие частицы спекаются при температурах ниже комнатной [3]. Более целесообразным является получение стабилизированных порошков Al со среднеповерхностным размером частиц менее 0.5 мкм (сверхтонкие порошки Al (СТПА)) [4–6]. Известно, что электровзрывные СТПА улучшают характеристики горения энергетических систем [7]. Экспериментально показано, что при замене промышленных порошков (среднеповерхностный размер частиц ≈ 10 мкм) на СТПА возможно двукратное увеличение скорости горения энергетических конденсированных систем, содержащих 55 % нитроцеллюлозы (13.5 % N), 30 % диоксиэтилнитрамина и 15 % Al [8]. Авторами работ [5, 6] показано, что полная замена промышленных порошков на СТПА приводит к увеличению скорости горения систем на основе каучукового активного связующего (20 %), перхлората аммония (ПХА) (27 %), октогена (35 %) и Al

(18 %). В некоторых случаях отмечается снижение значения показателя степени ν в уравнении скорости горения $u = Ap^\nu$, увеличивается полнота сгорания металла и снижается степень агломерации, но литейные свойства энергетических материалов при введении СТПА ухудшаются [9]. Целью настоящей работы является комплексное исследование баллистических характеристик и реологии топлив, содержащих СТПА, при частичной замене металлического горючего на СТПА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы реология и закон скорости горения образцов модельной четырехкомпонентной смеси в зависимости от вида образцов СТПА, полученных путем электрического взрыва проводников в газообразном аргоне [10]. Наряду с СТПА, частицы которых покрыты оксидной оболочкой (СТПА-Al₂O₃), изучались порошки, пассивированные AlB₂ (СТПА-AlB₂) и нитроцеллюлозой (СТПА-НЦ). Нанесение пассивирующего покрытия из AlB₂ проводилось с целью повышения устойчивости частиц к окислению и снижения агломерации частиц алюминия в процессе получения [10]. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) порошка с покрытием из AlB₂ в ≈ 2.5 раза больше по сравнению с порошком с оксидной

Таблица 1

Характеристики исследованных порошков алюминия

Вид порошка	$S_{уд}^*$, м ² /г	a_s^{**} , мкм	C_{Al}^{***} , %
АСД-4	0.4	5.6	98.5
СТПА-Al ₂ O ₃	7.0	0.3	76.0
СТПА-AlB ₂	17.0	0.1	78.0
СТПА-НЦ	5.0	0.4	68.0

Примечания. * Определялась методом БЭТ, ** среднеповерхностный диаметр частиц $a_s = 6/S_{уд} \cdot 2.7$ для сферических частиц алюминия, *** определялась волюмометрическим способом (по объему выделившегося водорода при реагировании с 10%-м раствором NaOH).

оболочкой (табл. 1). Нанесение покрытия из НЦ проводилось с целью исследования активации окисления алюминия за счет высокого экзотермического эффекта разложения НЦ при температуре 180 °С. Для получения покрытия из нитроцеллюлозы, содержащей 12.4 % азота, СТПА обрабатывали 10%-м раствором НЦ в ацетоне с последующим испарением ацетона при комнатной температуре. В результате СТПА содержал 33 % НЦ и сохранял сыпучесть.

Модельная смесь состояла из ПХА, октогена, Al (25 %) и инертного связующего на основе каучука СКД-1. В качестве металлического горючего использовалась смесь порошков (АСД-4 + СТПА = 25 %) с массовым содержанием СТПА 1.25 ÷ 10 % от общей массы смеси.

Компоненты энергетической конденсированной системы исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты ДТА приведены на рис. 1. Значения температуры начала интенсивного окисления и степени окисленности исследованных порошков алюминия различаются в зависимости от дисперсности порошков. Степень окисленности α (или удельная степень превращения металлического алюминия, содержащегося в исходном порошке, в оксид алюминия) вычисляется по формуле

$$\alpha_{Al \rightarrow Al_2O_3} = \frac{+\Delta m}{C_{Al} \cdot 0.89} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Здесь $+\Delta m$ — увеличение массы, определенное по кривой ТГ, %; C_{Al} — массовое содержание металлического алюминия в исходном СТПА, % (см. табл. 1).

Температура начала интенсивного окисления промышленного порошка АСД-4 составляет 600 °С, СТПА с покрытием из Al₂O₃ — 510 °С (рис. 1,а). При этом степень окисленности СТПА-Al₂O₃ ($\alpha = 28.3$ % до $T = 660$ °С) значительно выше, чем у порошка АСД-4 ($\alpha = 1.8$ %) (рис. 1,б). Температура начала интенсивного окисления СТПА с покрытием из AlB₂ (560 °С) выше по сравнению с СТПА-Al₂O₃ (510 °С). Вероятно, это обусловлено защитным действием пленки из тугоплавкого AlB₂. При этом степени окисленности образцов СТПА-Al₂O₃ и СТПА-AlB₂ при температуре выше 660 °С приблизительно одинаковы. Для зависимости ДТА от температуры при линейном нагревании образца СТПА-НЦ характерны два экзотермических эффекта, обусловленные разложением НЦ в интервале температур 180 ÷ 280 °С с уменьшением массы на 25 % и окислением металлического Al (510 ÷ 620 °С). В интервале температур 280 ÷ 510 °С наиболее вероятно протекание газификации углеродистых остатков, образовавшихся при разложении НЦ. Суммарное уменьшение массы на стадии разложения НЦ (по ТГ) составило 31.2 %. Интенсивное окисление алюминия для образца СТПА-НЦ происходит при $T = 525 \div 620$ °С, при этом $\alpha = 19.4$ %. Как следует из результатов ДТА, процессы превращения НЦ и СТПА при нагревании в воздухе протекают независимо друг от друга. Параметры термораспада НЦ и параметры окисления СТПА остаются на уровне характеристик термораспада индивидуальных веществ.

Результаты ДТА смесей СТПА-Al₂O₃ + 50 % октогена показали, что температура начала интенсивного разложения октогена в смеси составляет 260 °С (рис. 1,в), что на 20 °С ниже, чем для октогена без добавок (280 °С). Таким образом, СТПА-Al₂O₃ инициирует разложение октогена при более низкой температуре. Параметры окисления самого СТПА-Al₂O₃ в присутствии октогена не меняются. СТПА, покрытые AlB₂ и НЦ, оказывают аналогичное влияние на температуру начала интенсивного разложения октогена, т. е. снижают ее до 240 и 250 °С соответственно. На дериватограмме смеси АСД-4 + 50 % октогена также наблюдается небольшое снижение температуры начала интенсивного разложения октогена (до 270 °С). Степень окисленности АСД-4 в смеси с октогеном при температуре до 660 °С составляет $\alpha = 1.1$ %, что значительно меньше степени

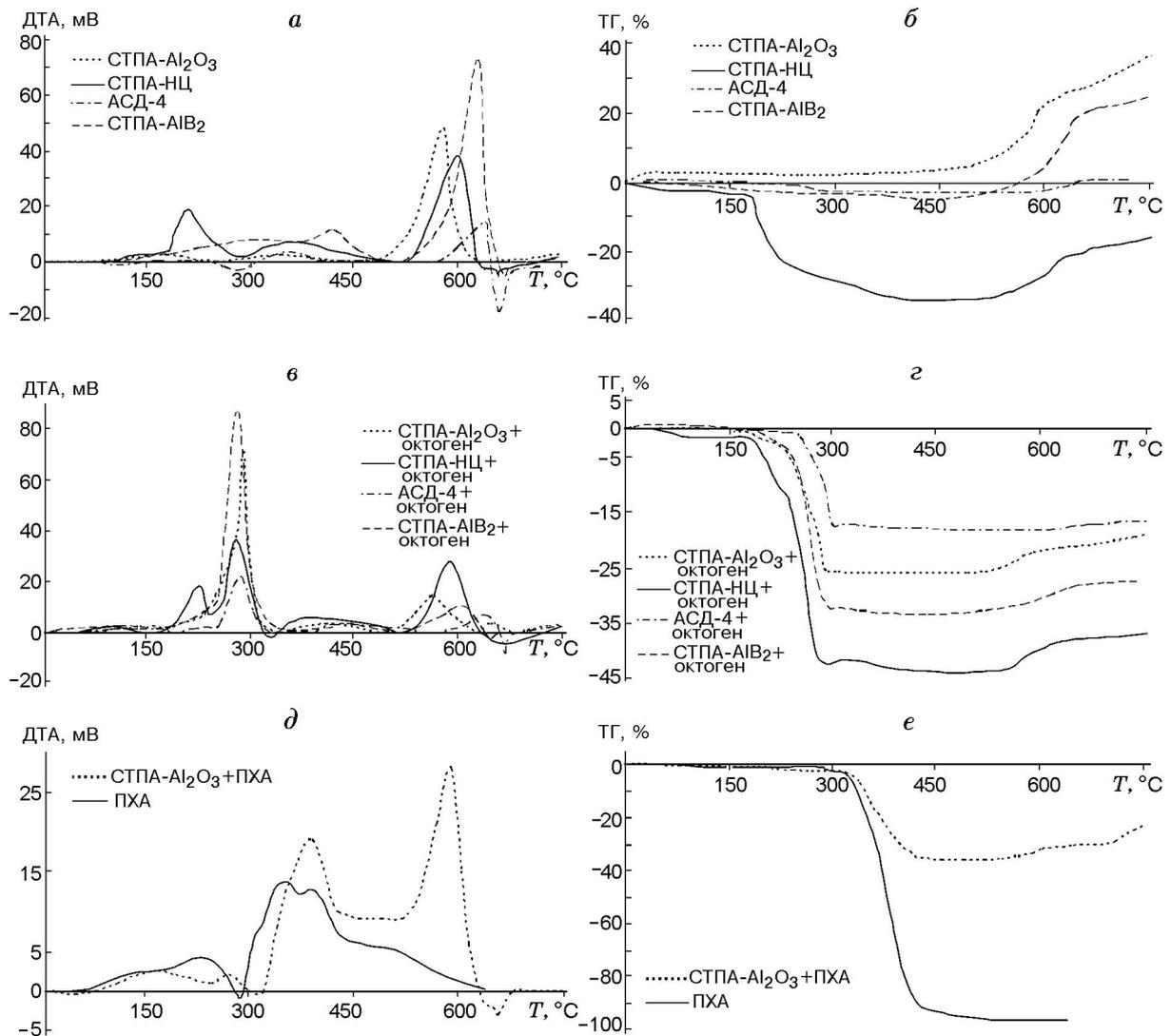


Рис. 1. ДТА- и ТГ-зависимости при линейном нагреве компонентов модельной смеси в воздухе (масса навески 40 мг, скорость нагрева 10 К/мин, эталон α -Al₂O₃)

окисленности образца STPA-Al₂O₃, для которого $\alpha = 13.3$ % при 660 °C (рис. 1,з).

В смеси STPA-Al₂O₃ + 50 % ПХА параметры разложения ПХА практически не меняются. Окисление STPA-Al₂O в смеси с ПХА начинается при 480 °C, что на 30 °C ниже по сравнению с STPA-Al₂O₃ без ПХА (рис. 1,д,е).

Смешивание компонентов энергетической конденсированной системы проводилось по методике, включающей операции термостатирования и вакуумирования. Вязкость полученных композиций определяли на консистометре Геплера [11]. Коэффициент текучести (K_T) топливной массы определялся по стандартной методике [12]. Изменение реологических характе-

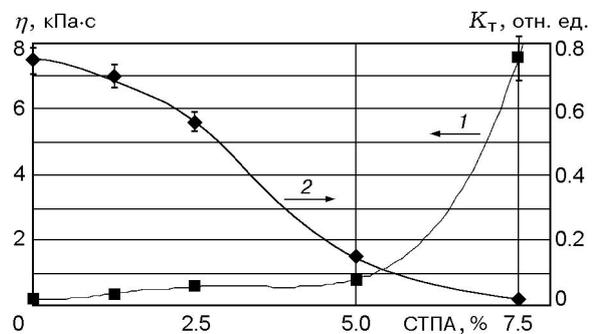


Рис. 2. Изменение структурной вязкости (1) и коэффициента текучести (2) модельной смеси в зависимости от содержания STPA-Al₂O₃ при замене промышленного порошка АСД-4 в модельной энергетической конденсированной системе

Таблица 2

Результаты определения эффективности показателя степени ν в законе горения модельных энергетических конденсированных систем

№ п/п	Содержание (вид) СТПА в системе, %	K при давлении		Закон скорости горения
		4.0 МПа	20.0 МПа	
1	0	1.0	1.0	$u = 3.3p^{0.50}$
2	1.25 (СТПА- Al_2O_3)	1.2	1.0	$u = 4.5p^{0.39}$
3	5.00 (СТПА- Al_2O_3)	3.6	2.3	$u = 16.8p^{0.23}$
4	2.50 (СТПА- AlB_2)	1.1	1.0	$u = 3.7p^{0.44}$
5	5.00 (СТПА- AlB_2)	3.4	2.1	$u = 16.8p^{0.20}$
6	2.50 (СТПА-НЦ)	2.9	1.8	$u = 14.3p^{0.20}$

ристик исследованных композиций показано на рис. 2. Структурная вязкость (η) композиции (рис. 2, кривая 1) при массовом содержании СТПА- Al_2O_3 менее 5 % увеличивается медленно, а затем наблюдается ее резкое повышение при содержании СТПА- Al_2O_3 7.5 %. В то же время коэффициент текучести (рис. 2, кривая 2) плавно снижается при увеличении содержания СТПА- Al_2O_3 до 5 %. При этом масса полностью теряет текучесть, поэтому при изготовлении образцов топлива, предназначенных для сжигания, содержание СТПА в энергетических конденсированных системах ограничили на уровне 5 %. Для сжигания использовались неотвержденные цилиндрические образцы высотой 7 мм и диаметром 10 мм, бронированные с боковой поверхности текстолитом. Образцы термостатировали в течение 30 мин при 60 °С и вакуумировали при остаточном давлении 10 кПа в течение 10 мин.

Сжигание образцов проводили в приборе постоянного давления [13] в среде азота. Укрепленные вертикально образцы воспламенялись сверху с помощью дымного пороха. В процессе горения автоматически фиксировались давление (датчик давления ЛХ-412/250) и интенсивность свечения пламени (фотодиод ФД-3). Время горения образца определяли по зависимости «давление — время». Давление во время опыта увеличивалось (в среднем на 0.1 МПа), поэтому скорость горения относили к среднему значению давления. Статистическая обработка результатов проводилась с помощью пакета программ «Statistika». Относительная ошибка измерения коэффициентов A и ν в законе скорости горения исследуемых образцов энергетиче-

ской конденсированной системы составила соответственно ± 4.9 и ± 5.2 % при доверительной вероятности 0.95. Результаты определения характеристик горения в диапазоне давлений 4.0 ÷ 20.0 МПа представлены в табл. 2. Влияние добавок СТПА на скорость горения исследуемых образцов оценивалось с помощью безразмерного коэффициента

$$K = u/u_0 \quad (2)$$

при давлении 4.0 и 20.0 МПа. Здесь u — скорость горения образцов с СТПА, u_0 — скорость горения образцов, не содержащих СТПА.

Как следует из табл. 2, при замене части АСД-4 на СТПА скорость горения возрастает соответственно увеличению содержания СТПА. При содержании СТПА 1.25 и 5.0 % скорость горения при давлении 4.0 МПа увеличивается в 1.2 и 3.6 раза. Показатель степени ν снижается с 0.5 (образец, не содержащий СТПА) до 0.39 и 0.23. Увеличение скорости горения образцов энергетической конденсированной системы при замене части АСД-4 на СТПА объясняется, вероятно, меньшим временем сгорания частиц СТПА.

Еще одним фактором, обуславливающим рост скорости горения при введении СТПА, является снижение степени агломерации частиц в волне горения с увеличением дисперсности алюминия. В работе [14] показано, что чем выше дисперсность алюминия, тем меньше среднеобъемный размер образующихся агломератов. Площадь поверхности агломерированных частиц остается достаточно большой, чтобы обеспечить их более высокую скорость горения по сравнению со скоростью горения крупных

частиц АСД-4 даже в условиях агломерации продуктов сгорания СТПА.

Снижение коэффициента ν в случае добавок СТПА можно связать, по-видимому, с влиянием СТПА на тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы. Тепловой вклад, вносимый окислением алюминия в реакционном слое конденсированной фазы, растет по мере увеличения содержания порошков алюминия и уменьшения исходного размера его частиц [15]. Доля тепла, выделяющегося в конденсированной фазе за счет реакции окисления алюминия ($d = 20 \div 60$ мкм) составляет $\approx 25\%$ от суммарного количества тепла, выделяющегося в конденсированной фазе [15]. В связи с более высокой реакционной способностью СТПА по сравнению с АСД-4 можно ожидать более высокой температуры в зоне окисления СТПА и увеличения зоны прогрева конденсированной фазы. Следствием более высокой температуры и увеличения зоны прогрева, по-видимому, является снижение роли процессов, протекающих в аэрозольной зоне, и снижение коэффициента ν для составов, содержащих СТПА. Значительное увеличение дисперсности образца СТПА- AlB_2 не привело к росту скорости горения модельной энергетической конденсированной системы по сравнению с составом, содержащим СТПА- Al_2O_3 (см. табл. 2). Вероятно, в процессе смешения СТПА и каучука агломераты частиц СТПА- Al_2O_3 разрушились, а более прочные агломераты в системе, содержащей СТПА- AlB_2 , в зоне прогрева спеклись с понижением дисперсности. При введении в систему 2.5 % порошка СТПА-НЦ получено такое же увеличение скорости горения и снижение показателя ν , как и при введении 5%-й добавки СТПА- Al_2O_3 . В образце СТПА-НЦ массовое содержание НЦ составляло 33 %, поэтому в пересчете на топливо содержание СТПА равно 1.7 %, а нитроцеллюлозы — 0.8 %. НЦ характеризуется низкой температурой начала интенсивного разложения (160 °С), поэтому высока вероятность экзотермического разложения НЦ в реакционном слое конденсированной фазы. Тепловыделение в процессе термораспада НЦ невелико в связи с малым содержанием НЦ в топливе и не может существенно влиять на тепловой баланс конденсированной фазы, так как НЦ слабо взаимодействует с СТПА. По-видимому, причиной эффективности НЦ как модификатора горения является его взаимодействие с другими компонентами топ-

лива, в частности с ПХА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам ДТА установлено снижение температуры разложения октогена под действием СТПА, для ПХА температура разложения не снижается. Малые добавки СТПА (2.5 и 5 %) позволяют увеличить скорость горения в 1.2 и 3.6 раза (при давлении 4.0 МПа) и снизить показатель степени ν в законе скорости горения с 0.5 (топливо, не содержащее СТПА) до 0.39 и 0.23. Установлена высокая эффективность СТПА с покрытием из НЦ как модификатора горения исследуемых топлив. При введении в топливо 2.5 % СТПА, покрытого НЦ, скорость горения возрастает в 2.9 раза при давлении 4.0 МПа (в сравнении с базовым составом на основе АСД-4), показатель степени ν снижается до 0.20. В качестве способа снижения ν для энергетических материалов, содержащих алюминий, можно предложить введение малых добавок СТПА в состав металлического горючего.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 1999.
2. **Де Лука Л. Т., Галфетти Л., Северини Ф. и др.** Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. С. 80–94.
3. **Das S. K., Perepezko J. H., Wu R. I., Wilde G.** Undercooling and glass formation in Al-based alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 304–306. P. 159–165.
4. **Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V.** Energetic formulations from nanosize metal powders // Intern. Pyrotechn. Seminars: Proc. (US). Chicago, 1998/07. N 24. P. 519–530.
5. **Simonenko V. N., Zarko V. E.** Comparative studying of the combustion behavior of composite propellants containing ultra fine aluminum // Energetic Materials: 30th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1999. Report 21.
6. **Glotov O. G., Zarko V. E., Beckstead M. W.** Agglomerate and oxide particles generated in combustion of Alex containing solid propellants // Energetic Materials. Analysis, diagnostics and testing: 31th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000. Report 130.
7. **Ivanov Yu. F., Osmonoliev M. N., Sedoi V. S., et al.** Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. V. 28, N 6. P. 319–333.

8. **Baschung B., Grune D., Licht H. H., Samirant L.** Combustion phenomena of a solid propellant based on aluminum powders // www.argonide.com/Gun_Propellant_Report.pdf
9. **Teipel U., Mikonsaari I.** Size reduction of particulate energetic material // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2002. V. 27. P. 168–174.
10. **Ильин А. П., Громов А. А., Тихонов Д. В. и др.** Свойства сверхтонкого порошка алюминия, стабилизированного диборидом алюминия // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 1. С. 139–142.
11. **Бортников В. Г.** Основы технологии переработки пластических масс. Л.: Химия, 1985.
12. **Тагер А. А.** Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
13. **Ильин А. П., Попенко Е. М., Громов А. А. и др.** Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 6. С. 66–70.
14. **Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпов Л. Я.** Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
15. **Процессы горения** / Под ред. Б. М. Льюиса. М.: Химия, 1961.

*Поступила в редакцию 21/III 2003 г.,
в окончательном варианте — 15/V 2006 г.*
