

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. А. Бабук

Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д. Ф. Устинова
190005 Санкт-Петербург, babuk@peterlink.ru

По результатам проведенных экспериментов выполнен анализ свойств поверхностного слоя при горении металлизированных твердых топлив. Разработаны общие физические представления о процессах в поверхностном слое. Показана ключевая роль структуры, названной каркасным слоем. Определены факторы, определяющие свойства каркасного слоя, и изучено влияние последних на свойства конденсированных продуктов и закон скорости горения топлива.

Ключевые слова: твердое топливо, поверхностный слой, агломерат, конденсированные продукты сгорания, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

Пространственная область у поверхности раздела конденсированной и газовой фаз играет значительную роль в процессе горения твердых топлив. Поэтому весьма важными представляются свойства слоя конденсированной фазы, примыкающий к поверхности раздела фаз. Для металлизированных смесевых топлив свойства поверхностного слоя в существенной мере определяются закономерностями превращений при горении композиции связующее — металлическое горючее. Экспериментально установлено наличие при горении подобных топлив специфической структуры, которая получила название каркасного слоя (КС). Каркасный слой, находящийся в верхней части поверхностного слоя горящего топлива, — это газопроницаемая объемная структура, преимущественно состоящая из металла и его оксида, а также термостойких углеродистых элементов.

Каркасный слой обеспечивает высокую связанность частиц металла между собой и удержание частиц, в том числе горящих, т. е. реализацию условий, необходимых для укрупнения частиц. Таким образом, есть основания утверждать, что наличие КС является необходимым условием осуществления процесса агломерации металлического горючего. Кроме того, каркасный слой оказывает влияние на перенос энергии и вещества на границе раздела

газовой и конденсированной фаз, т. е. на скорость горения топлива.

Вследствие важности роли, которую играет КС при горении твердых топлив, необходимо понимание природы возникновения КС, его свойств и механизмов их влияния на процесс горения. В этой связи можно сформулировать ряд вопросов, ответы на которые представляют несомненный интерес: когда появляются предпосылки возникновения КС — при горении или в процессе изготовления топлива? каким образом рецептура топлива влияет на свойства КС? как эти свойства влияют на скорость горения? каков характер связи свойств КС с характеристиками конденсированных продуктов сгорания?

В данной работе проведено обобщение полученных к настоящему времени экспериментальных данных, относящихся к перечисленным выше проблемам, и представлена общая физическая картина процессов в поверхностном слое топлива.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование поверхностного слоя осуществляется в основном двумя методами. Первый базируется на изучении остатков горения или продуктов гашения после сгорания образца топлива. Второй метод связан с визуализацией области горения непосредственно в процессе горения образца. Подробное описание этих методов, их возможностей и условий применения приведено в работах [1–5].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00118-а).

Отметим основные особенности указанных методов. Первый метод обеспечивает широкие возможности для определения химических и морфологических свойств поверхностного слоя. Он обладает высокой степенью универсальности и может быть применен для различных топлив в широком диапазоне давлений. Однако при анализе необходимо учитывать возможность искажения свойств исследуемых объектов после прекращения горения. Второй метод имеет ограниченную область применения, поскольку далеко не всегда удается его использовать при повышенных давлениях вследствие уменьшения оптической прозрачности среды. Кроме того, существуют очевидные проблемы интерпретации результатов визуализации. Идеальная ситуация — это применение обоих методов.

Для определения связи свойств поверхностного слоя с различными аспектами процесса горения были использованы методики изучения конденсированных продуктов сгорания и скорости горения. Они обеспечивают определение следующих количественных характеристик:

$f_m(D)$ — массовая функция плотности распределения агломератов по размерам;

$f_m(d)$ — массовая функция плотности распределения частиц высокодисперсного оксида по размерам;

Z_m — массовая доля исходного металлического горючего в составе металла агломератов;

Z_m^{ox} — массовая доля исходного металлического горючего в составе оксида агломератов;

Z_m^a — массовая доля исходного металлического горючего в составе металла и оксида агломератов (доля исходного металла, участвующего в агломерации);

η — массовая доля оксида в агломератах;

D_{43} — среднемассовый размер агломератов, мкм;

d_{43} — среднемассовый размер частиц высокодисперсного оксида (ВДОК), нм;

r_b — скорость горения, мм/с.

Точность измерения приведенных параметров контролировалась посредством определения границ доверительных интервалов, при этом, как правило, значение доверительной вероятности было достаточно высоким — 0.997.

Кроме того, для получения информации качественного характера использовались фотографии отобранных частиц и их сечений, остатков горения на подложках, а также видео-

фильмы горения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

После установления существования КС были введены понятия двух классов топлив и двух типов КС [1], которые представляются весьма полезными для дальнейшего анализа.

При горении топлив класса А основу КС составляет углеродистый каркас — совокупность термостойких продуктов неполного разложения связующего. Поры каркаса в значительной мере заполнены «жидкостью Al—Al₂O₃» (рис. 1). Связанность пор и наличие в них «жидкости» определяют высокую связанность металла и оксида в пределах КС. Перемещение верхней поверхности КС происходит вследствие выгорания углеродистых элементов. При этом на поверхности в результате вскрытия пор появляются новые частицы, формируемые «жидкостью Al—Al₂O₃», — агломерирующие частицы (см. рис. 1). Для топлив класса А температура воспламенения металлического горючего $T_{ign,m}$ ниже температуры разложения углеродистых элементов $T_{d,c}$.

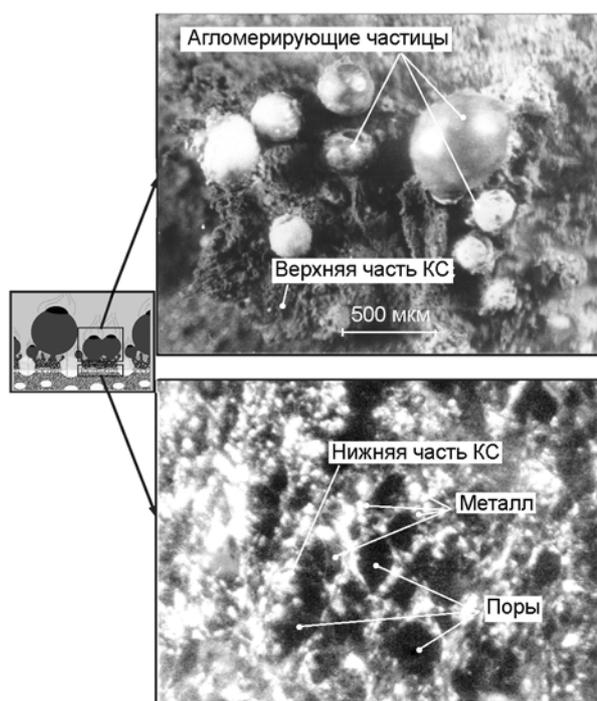


Рис. 1. Верхняя и нижняя части КС одного из топлив класса А [5]

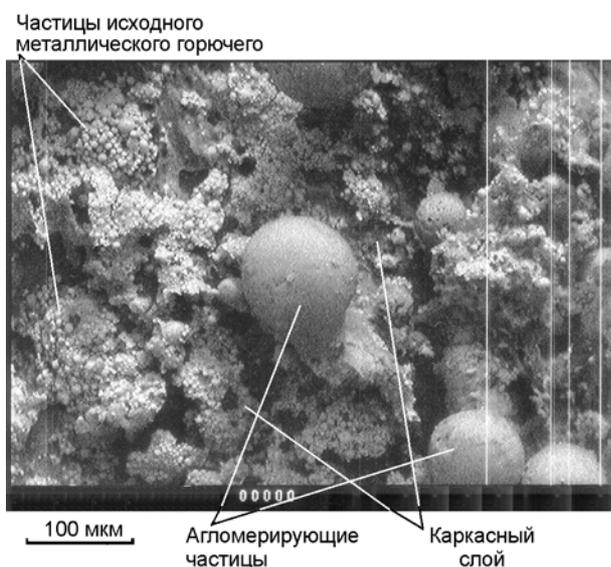


Рис. 2. Верхняя часть КС одного из топлив класса В [8]

Для топлив класса В верхняя часть КС состоит из совокупности исходных расплавленных частиц металла, покрытых твердой оксидной пленкой и скрепленных между собой по местам ее растрескивания (рис. 2). Воспламенение частиц КС приводит к плавлению оксидной пленки и слиянию частиц. При этом отдельные фрагменты КС формируют единые частицы, которые в дальнейшем в течение некоторого времени задерживаются на верхней поверхности КС. Перемещение верхней поверхности КС происходит вследствие воспламенения частиц КС, их слияния и последующего отрыва. При горении топлив класса В выполняется условие $T_{ign,m} > T_{d,c}$.

Следует отметить важное обстоятельство: само возникновение каркасного слоя и доля поверхности горящего топлива, которую он занимает, зависят от рецептурных решений. Можно выделить четыре типа топлив, которые различаются формированием КС и его влиянием на процесс горения [1–2, 5–10]:

1) топлива на основе неактивного связующего, микродисперсного алюминия и окислителей: перхлората аммония (ПХА), динитрамида аммония (АДНА), нитраминов;

2) топлива на основе активного связующего, микродисперсного алюминия и окислителей: ПХА, нитраминов;

3) топлива на основе неактивного связующего, микродисперсного алюминия и окислите-

лей: ПХА, нитрата аммония;

4) топлива на основе нанодисперсного алюминия и окислителей различного вида.

Топлива первого типа

Для топлив первого типа характер образования КС зависит от структуры топлива. Для описания последней используются такие понятия, как «карман» и «межкарманный мостик» [1, 9, 11–13]. «Карман» — это ячейка композиции связующее — металл, ограниченная частицами окислителя, а «межкарманный мостик» — ячейка этой композиции между двумя частицами окислителя, формирующими «карман». Установлено, что образование КС происходит только в пределах «карманов», не затрагивая «межкарманных мостиков».

Как правило, свойства КС соответствуют свойствам каркасного слоя топлив класса В. Однако при увеличении содержания АДНА и нитраминов наблюдается тенденция к появлению свойств топлив класса А [9].

Размер агломератов определяется реализуемым механизмом агломерации: «докарманным», «карманным» и «межкарманным» [1].

Для топлив первого типа имеет место ярко выраженная зависимость количества (массовой доли в составе конденсированных продуктов горения) агломератов от размера частиц окислителя: по мере увеличения размера частиц окислителя параметр Z_m^a возрастает. Только для топлив со сравнительно малым размером частиц окислителя эта закономерность нарушается (рис. 3). Подобные зависимости сохраняются при использовании окислителей различного вида [9, 11]. Очевидно, что они являются следствием изменения количе-

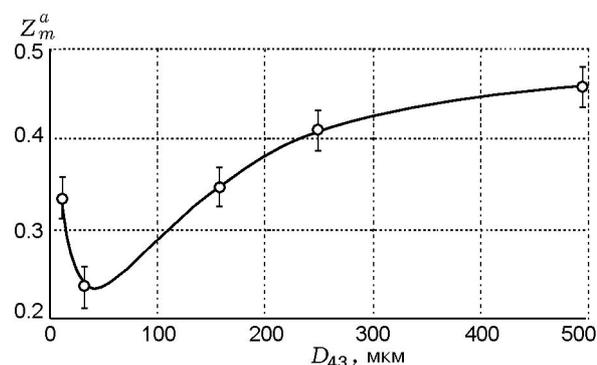


Рис. 3. Зависимость параметра Z_m^a от размера частиц ПХА [2]

ства «карманов» в составе топлива при изменении дисперсности окислителя, а следовательно, и доли металлического горючего, участвующего в формировании КС.

Зафиксирована следующая закономерность. При горении топлив класса А увеличивается влияние металлического горючего на скорость горения топлива, при этом уменьшается ее зависимость от давления. Для топлив класса В эти эффекты проявляются в меньшей степени.

Топлива второго типа

Для топлив второго типа закономерности формирования КС зависят от давления. В области низких давлений закономерности аналогичны соответствующим закономерностям топлив первого типа, но при переходе в область высоких давлений КС практически исчезает. Трансформация свойств КС существенно влияет на количество (массовую долю в составе конденсированных продуктов горения) агломератов и на закон скорости горения.

На рис. 4 приведены зависимости $Z_m^a(p)$ для ряда исследованных составов [8]. Составы содержали ПХА, октоген, Al и активное связующее. Размер частиц Al и октогена варьировался. Среднемассовый размер частиц Al ($\approx 19\%$) находится в интервале $4 \div 9$ мкм. Октоген для составов А-1, А-2, А-4 имеет две фракции: мелкую и крупную (соотношение 40/60), а состав А-3 имеет только крупную фракцию октогена. Доверительный интервал параметра Z_m^a в относительных величинах для составов А-1 \div А-4 равнялся $5.5 \div 12\%$.

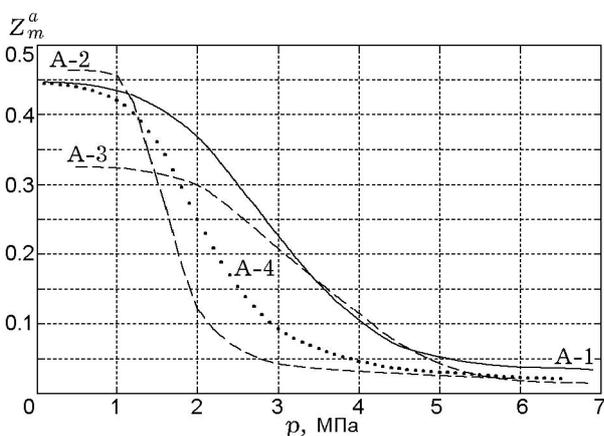


Рис. 4. Зависимости $Z_m^a(p)$ для ряда исследованных составов [8]

В области низких давлений значения параметра Z_m^a относительно высоки ($33 \div 46\%$ для всех составов) и слабо изменяются в зависимости от давления.

В переходной области, также для всех составов, значения параметра Z_m^a резко уменьшаются с ростом давления в диапазоне $p = 1.0 \div 5.5$ МПа (см. рис. 4).

В области высоких давлений степень участия металлического горючего в формировании агломератов незначительна ($Z_m^a = 2 \div 4\%$ для всех составов). Весьма слабой является здесь и зависимость $Z_m^a(p)$.

Начиная с $p \approx 2.0$ МПа с ростом давления происходит перестройка закона скорости горения (рис. 5). В этой области давлений, являющейся переходной, уменьшается значение параметра Z_m^a . Кроме того, следует отметить сравнительно высокое значение параметра n в законе скорости горения $r_b = ap^n$ в области высоких давлений ($n \approx 0.8$ для составов А-1, А-3, А-4; $n = 0.72$ для состава А-2).

Отличительной особенностью топлив второго типа является сравнительно большой размер частиц ВДОК, образующихся у поверхности горящего топлива. Величина d_{43} составляет $700 \div 800$ нм, что примерно в два раза больше, чем в топливах первого типа.

Топлива третьего типа

Для топлив третьего типа каркасный слой формируется на всей поверхности композиции связующее — металл, т. е. не зависит от вида структурных образований («карманы» и «меж-

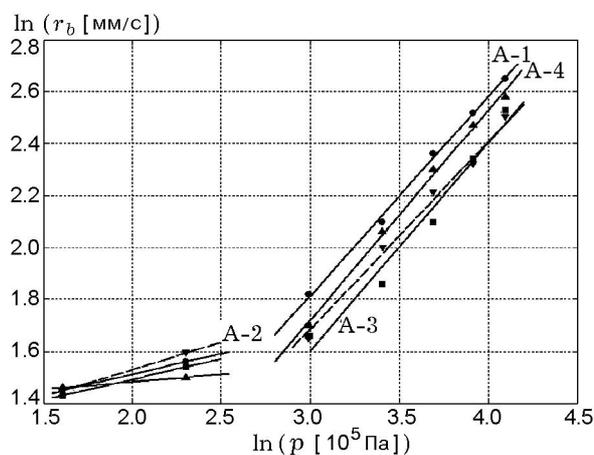


Рис. 5. Зависимости $r_b(p)$ для ряда исследованных составов [8]

карманные мостики»). Кроме того, возможность формирования КС не связана с давлением.

Свойства КС соответствуют свойствам КС топлив класса А, т. е. он представляет собой углеродистый каркас, поры которого заполнены «жидкостью $Al-Al_2O_3$ ». При этом содержание оксида в «жидкости» весьма значительно.

Указанные свойства находят свое отражение в высоких значениях доли исходного металла, участвующего в агломерации, и содержания оксида в агломератах. Параметр Z_m^a может достигать значения $\approx 80\%$, а параметр η — около 85% [5].

Отличительной особенностью поведения агломерирующих частиц на поверхности КС является весьма длительное их пребывание (до сотен миллисекунд) на этой поверхности. Результаты визуализации поверхностного слоя позволяют зафиксировать превращения, которые происходят с этими частицами (рис. 6). Они включают горение металла в газофазном режиме, несимметричный характер оттока продуктов сгорания, периодическое изменение размера, слияние частиц.

Если размер агломерирующих частиц сравнительно невелик, то в газовую фазу поступают агломераты, которые получили название «полых» [5]. «Полые» агломераты состоят из оксидной оболочки, в которую внедрена сравнительно небольшая частица металла.

Приведенные данные позволяют говорить о значительной роли эволюции агломерирующих частиц при формировании агломератов, которая аналогична эволюции агломератов в потоке продуктов сгорания [14, 15].

Использование металлического горючего

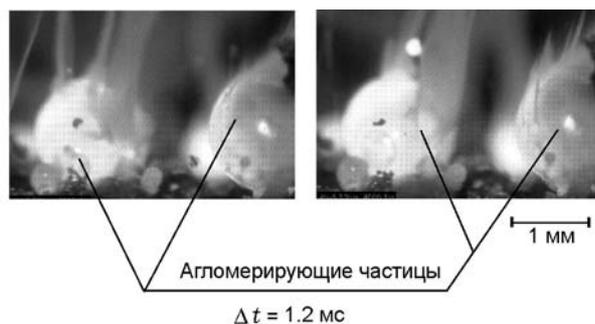


Рис. 6. Видеограмма поверхностного слоя [6]

для топлив данного типа приводит как к росту скорости горения, так и к уменьшению ее зависимости от давления [5].

Топлива четвертого типа

Закономерности формирования КС зависят от того, сохраняют ли исходные частицы металла в топливе свою индивидуальность или образуют связанные структуры. В соответствии с тем, какая из двух указанных ситуаций реализуется, топлива четвертого типа, используя терминологию работы [6], можно разделить на два вида — Nano1 и Nano2.

Свойства КС топлив типа Nano1 аналогичны свойствам КС топлив класса А. Если в топливе используются окислители ПХА, АДНА, октоген, то доля металлического горючего, формирующего КС, зависит от количества и размера частиц окислителя. Таким образом, можно говорить о реализации закономерностей горения топлив первого типа. При использовании нитрата аммония наблюдаются закономерности горения топлив третьего типа, т. е. в формировании КС участвуют практически все частицы металлического горючего.

Свойства КС топлив типа Nano2 близки к свойствам КС топлив класса В. Образование КС не связано ни со структурой топлива, ни с условиями его горения. Все это позволило сделать вывод, что свойства подобного КС определяются технологией изготовления. Экспериментальные данные свидетельствуют о весьма значительной доле металла, участвующей в его образовании. Значение параметра Z_m^a велико ($\approx 0.9 \div 0.95$) и практически не зависит от давления [6].

Особенностями агломератов при горении топлив типа Nano2 являются:

сравнительно малые размеры агломератов — порядка микрометров (этот размер почти на порядок меньше размера агломератов для топлив типа Nano1);

возможность образования агломератов, которые представляют собой формирования, состоящие из частицы металла, покрытой сравнительно толстой оболочкой оксида [6].

Рис. 7 иллюстрирует строение агломератов, образующихся при горении топлив типа Nano2.

Отличия в свойствах КС для топлив типа Nano1 и Nano2 находят свое отражение и в характере влияния металлического горючего на скорость горения. Как правило, использование



Рис. 7. Схема внутреннего строения агломератов при горении топлив типа Nano2:

a — агломерат с «нашлепкой» («шапкой») оксида, *b* — агломерат с частицей металла, покрытой слоем оксида

наноалюминия для топлив типа Nano1 приводит к снижению параметра n в законе скорости горения, а для топлив типа Nano2 — к увеличению n .

ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ТОПЛИВА

Результаты экспериментальных работ дают основания утверждать, что наиболее существенной особенностью поверхностного слоя металлизированных топлив является возможность образования каркасного слоя. Его отсутствие или наличие, а также свойства оказывают значимое влияние на различные аспекты процесса горения, прежде всего на характеристики конденсированных продуктов сгорания у поверхности горящего топлива и на закон скорости горения. Рассмотрим физические явления, имеющие место при формировании КС, и их связь с процессом горения.

Необходимым условием образования каркасного слоя является формирование связанных структур из частиц металла. Это утверждение напрямую следует из самого понятия (определения) каркасного слоя. Появление связанных структур возможно либо в процессе горения, либо в процессе изготовления топлива. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, как правило, «рождение» КС происходит при горении. Только если использовать наноалюминий без специальных приемов введения этого компонента, то на этапе изготовления топлива возрастает вероятность возникновения связанных структур из исходных частиц металлического горючего.

Кроме того, экспериментальные данные дают основания говорить о ключевой роли углеродистого каркаса при формировании КС в

процессе горения. Рассмотрим предполагаемые процессы при образовании КС.

В конденсированной фазе топлива происходят разложение и газификация композиции связующее — металлическое горючее. Помимо газообразных продуктов возможно образование конденсированных веществ — продуктов неполного разложения связующего и продуктов превращения горючего. При деструкции связующего дольше других сохраняются углеродные связи, которые участвуют в перегруппировке атомов углерода и сращивании осколков молекул полимера в углеродную сетку, составляющую углеродистый каркас. Образование углеродного остатка термодинамически более вероятно при уменьшении содержания окисляющих элементов и увеличении давления.

Вследствие неоднородности связующего его разложение начинается в некоторой конечной совокупности центров, которые затем превращаются в замкнутые поры. На поверхности пор образуются скопления исходных частиц металлического горючего. Связи в пределах скоплений обусловлены адгезией частиц между собой и с продуктами неполного разложения связующего. По мере распространения волны горения увеличиваются размеры пор, появляется связанность пор между собой и с газовой фазой, формируются углеродистые элементы. Некоторые частицы выносятся в газовую фазу, однако в основном они образуют совокупности частиц, связанных между собой и с углеродистыми элементами. При плавлении металла прочность связей между отдельными частицами резко возрастает. Таким образом, в процессе горения происходит формирование углеродистого каркаса и насыщение его частицами исходного металлического горючего, для которых характерна высокая связанность между собой, т. е. образование каркасного слоя.

Неоднородность топлива может значительно влиять на формирование КС. Для топлив первого типа характерны существенные отличия процессов горения в условиях «карманов» и «межкарманных мостиков», которые связаны с переносом окисляющих газов. Можно полагать, что горение связующего внутри «межкарманных мостиков» происходит в среде, обогащенной окислителем. Следствием этого являются более высокая степень превращения вещества и тенденция к исчезновению углеродистого каркаса, который играет ключевую роль в образовании КС. Таким образом, в

пределах «межкарманных мостиков» пропадают предпосылки для формирования КС. Данное обстоятельство открывает широкие возможности для управления процессом агломерации при горении топлив первого типа. Действительно, изменяя размер частиц окислителя, можно изменить как количество, так и размер агломератов. Очевидно, что подобные действия будут иметь последствия и для скорости горения.

Описанная выше ситуация, как это следует из экспериментальных данных, не является универсальной.

Во-первых, при использовании активного связующего (топлива второго типа) в области высоких давлений в пределах традиционно определяемых структурных образований — «карманов» формирование КС не происходит, что прямо связано с увеличением содержания окисляющих газов в области разложения полимера и отсутствием образования углеродистого каркаса. Подчеркнем, что исчезновение последнего при применении активного пластификатора зафиксировано в ряде работ, например [16, 17].

Во-вторых, при использовании нитрата аммония (топлива третьего типа) в процессе горения образуется сплошной расплавленный слой, который покрывает не только частицы окислителя, но и связующее. В этих условиях горение всего связующего осуществляется примерно в одинаковых условиях. Отсутствуют зоны локального повышения концентрации окисляющих газов. Это приводит к тому, что углеродистый каркас, а следовательно, и КС образуются на всей поверхности композиции связующее — металлическое горючее.

Таким образом, неизменным условием образования КС при горении топлива является формирование углеродистого каркаса, а это, в свою очередь, зависит от свойств топлива.

Воспламенение и горение металлического горючего — неизменные атрибуты его поведения в пределах КС. Существование и свойства КС обеспечивают возможность сравнительно длительного пребывания горящих (высокотемпературных!) частиц в поверхностном слое топлива.

Формирование агломератов происходит на верхней поверхности КС. Свойства образующихся агломератов зависят от свойств частиц, появляющихся на этой поверхности («первичных» частиц) и от особенностей процесса эво-

люции агломерирующих частиц. Последний включает в себя горение металла, физико-химические превращения в пределах частиц, слияние частиц, собственно отрыв от поверхности КС. Следует отметить, что «первичные» частицы формируются из «материала» КС, т. е. их свойства зависят от свойств КС. Наиболее ярко процесс эволюции агломерирующих частиц проявляется для топлив третьего типа, что обусловлено продолжительным пребыванием этих частиц на верхней поверхности КС. К числу этих проявлений следует отнести: уменьшение параметра Z_m^a при участии в агломерации всего металлического горючего, вследствие сгорания значительной доли металла агломерирующих частиц в газофазном режиме с образованием ВДОК;

возможность образования «полых» агломератов, которые являются конечными продуктами эволюции сравнительно небольших агломерирующих частиц.

Два класса топлив (А и В), о которых упоминалось выше, различаются соотношением между температурами воспламенения металла и разложения углеродистых элементов.

Воспламенение металла в образцах топлив класса А происходит в нижней части КС при наличии развитого углеродистого каркаса. После воспламенения горение осуществляется в гетерогенном режиме. При этом температура частиц растет и на их поверхности происходит накопление оксида. Продолжительность данного режима равна времени, в течение которого температура частиц увеличивается до значения, при котором горение металла переходит в газофазный (парофазный) режим. Поскольку горение частиц в КС осуществляется в условиях высокой связанности с его элементами, а следовательно, при высоком теплоотводе от частиц, возможно сгорание значительного количества металла в гетерогенном режиме и, как следствие, существенное накопление оксида в КС. После воспламенения металла плавление оксида происходит сравнительно быстро, и появляется возможность слияния частиц в пределах КС и заполнения пор в углеродистом каркасе жидкими Al и Al_2O_3 . Этому способствует растекание Al и Al_2O_3 по углероду вследствие химического взаимодействия между этими веществами [18]. Таким образом, для данного класса топлив индивидуальные частицы металла в верхней части КС практически отсутствуют, и КС представляет собой угле-

родистый каркас, заполненный жидкими Al и Al_2O_3 . Характер связей агломерирующих частиц с элементами КС (прежде всего, с Al_2O_3) обеспечивает достаточно высокий уровень адгезионных сил.

Активное сгорание металла в пределах КС образца топлив класса А усиливает влияния металлического горючего на скорость горения. С учетом роли диффузионных факторов при горении металла [19] это приводит к ослаблению зависимости скорости горения от давления.

При горении топлив класса В воспламенение частиц металла происходит в условиях отсутствия углеродистых элементов. После образования связанной структуры из исходных частиц металла и углеродистых элементов последние выгорают. В результате этого верхняя часть КС представляет собой «металлический каркас» — совокупность частиц металла, скрепленных между собой по местам растрескивания твердой оксидной пленки. Вначале горение частиц протекает в гетерогенном режиме, который, как правило, переходит затем в газофазный. Плавление оксидной пленки приводит к слиянию частиц между собой. Таким образом, воспламенение частиц металла обеспечивает перемещение верхней части КС при горении топлив класса В. Для топлив четвертого типа (Na_2O_2) переход горения агломерирующих частиц в газофазный режим на поверхности КС может не произойти вследствие высоких тепловых потерь, и тогда в газовую фа-

зу поступают агломераты, полностью покрытые оксидом. Следует подчеркнуть, что сгорание металла этих агломератов в газовой фазе крайне затруднительно, и подобные агломераты, несмотря на весьма малые размеры, являются потенциальным источником энергетических потерь топлива.

Вследствие указанных особенностей КС, горение металлического горючего оказывает меньшее влияние на скорость горения топлив класса В.

Размер образующихся агломератов зависит от условий отрыва, которые, в свою очередь, существенно зависят от размера неоднородностей КС и скорости их появления (динамики процесса горения) [11]. Неоднородности возникают либо при изготовлении топлива (частицы окислителя, неоднородности КС топлива типа Na_2O_2), либо в процессе горения (микронеоднородности КС топлив класса В) [1, 9, 13, 19].

Представляет интерес ситуация, которая наблюдается в поверхностном слое в отсутствие образования КС («межкарманные мостики» топлив первого типа и топлива третьего типа). В этом случае агломерация металлического горючего не происходит. Исходные частицы металла сгорают в надповерхностной зоне газовой фазы с образованием высокодисперсного оксида [20]. Сравнительно большой размер этих частиц обусловлен низкой температурой воспламенения металла в рассматри-

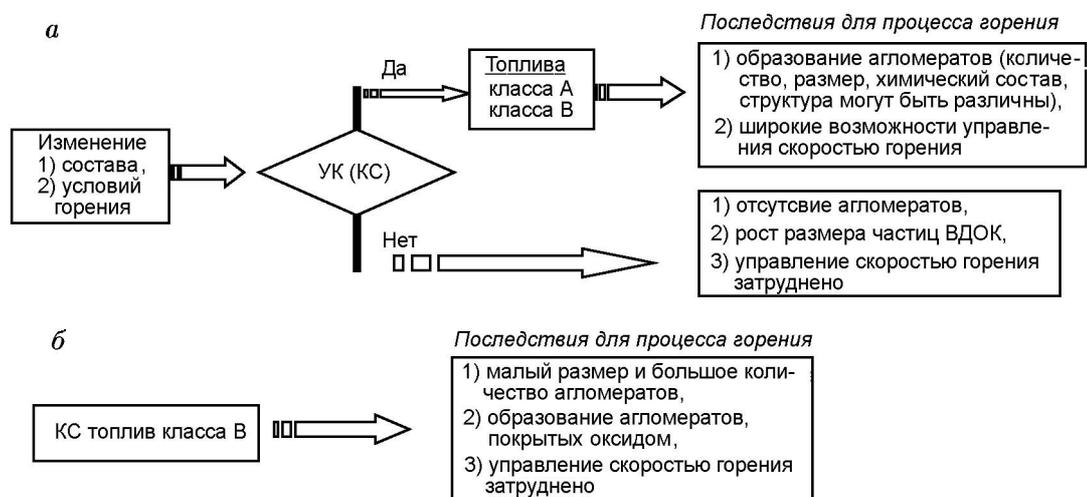


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая образование КС и последствия различных ситуаций для процесса горения:

а — образование КС в процессе горения, *б* — образование КС при изготовлении топлива

ваемой ситуации. Исчезновение КС усиливает зависимость скорости горения топлива от давления. Это происходит, с одной стороны, вследствие прекращения влияния на скорость горения процесса сгорания металла в КС, а с другой — из-за изменения свойств среды, обеспечивающей перенос тепла из газовой фазы в конденсированную. Авторы работ [16, 17] считают, что только при наличии углеродистого каркаса (а следовательно, и КС) возможно эффективное воздействие катализаторов на скорость горения. Таким образом, возникновение КС может оказывать и позитивное влияние на характеристики топлива. В этой связи возникает оптимизационная задача, в рамках которой нужно добиться наличия КС, обеспечивающего минимальную зависимость скорости горения от давления при приемлемых характеристиках процесса агломерации [6].

В целом возможна ситуация, при которой КС обеспечивает, с одной стороны, более приемлемый закон скорости горения, а с другой — не приводит к значительным проблемам, обусловленным агломерацией. Реализация этой ситуации связана с рецептурными факторами — выбором вида, пропорций и гранулометрического состава компонентов.

На рис. 8 приведена схема, иллюстрирующая различные ситуации, связанные с образованием КС, и последствия этих ситуаций для процесса горения топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ обширного экспериментального материала, касающегося свойств поверхностного слоя при горении металлизированных твердых топлив и его влияния на процесс горения.

Определены условия появления каркасного слоя и проанализированы его свойства. Показано, что необходимым условием формирования каркасного слоя при горении является образование углеродистого каркаса. Появление каркасного слоя в результате технологии изготовления топлива зафиксировано только для некоторых топлив на базе нанодисперсного алюминия. Свойства каркасного слоя в существенной мере зависят от положения зоны воспламенения металлического горючего в этом слое. Наличие или отсутствие каркасного слоя, его свойства определяют характеристики образующихся у поверхности топлива конден-

сированных продуктов сгорания и влияют на закон скорости горения.

Сформулированы общие физические представления о процессах, протекающих в поверхностном слое топлива. В рамках этих представлений удается интерпретировать влияние рецептурных решений на свойства поверхностного слоя и влияние его свойств на важнейшие аспекты процесса горения — агломерацию металла и зависимость скорости горения от давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babuk V. A., Vassiliev V. A., Sviridov V. V. Formation of condensed combustion products at the burning surface of solid rocket propellant // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). — Reston, VA: AIAA, 2000. — Ch. 2.21. — P. 749–776.
2. Babuk V. A., Vasilyev V. A., Malakhov M. S. Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // J. Propulsion and Power. — 1999. — V. 15, N 6. — P. 783–793.
3. DeLuca L. T., Galfetti L., Severini F., Galeotta M., DeAmicis R., Babuk V. A., Kondrikov B. N., Vorozhtsov A. B. Solid rocket motors for cheap access to space // Proc. of Conf. «Novel Energetic Materials and Application», Lerici, La Spezia, 14–18 Sept. 2003, Bergamo, Italy.
4. Бабук В. А., Белов В. П., Ходосов В. В., Шелухин Г. Г. Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесевых конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 20–25.
5. Babuk V. A., Vasilyev V. A., Glebov A. A., et al. Combustion mechanisms of AN-based aluminized solid rocket propellants // Novel Energetic Materials and Applications / L. T. DeLuca, L. Galfetti, R. A. Pesce-Rodriguez (Eds). — Bergamo, Italy; Grafiche GSS, 2004. — P. 44-1–44-20.
6. Babuk V., Glebov A., Dolotkazhin I., Conti A., Galfetti L., De Luca L., Vorozhtsov A. Condensed combustion products from burning of nanoaluminum-based propellants: properties and formation mechanism // EUCASS Advances in Aerospace Sciences. V. 1: Propulsion Physics. — Moscow: Torus Press, 2008. — P. 3–16.
7. Babuk V. A., Vasilyev V. A., Sviridov V. V. Propellant formulation factors and metal agglomeration in combustion of aluminized solid rocket propellant // Combust. Sci. Technol. — 2001. — V. 163. — P. 261–289.
8. Babuk V. A., Dolotkazhin I. N., Glebov A. A. Burning mechanism of aluminized solid rocket

- propellants based on energetic binders // Propellants, Explosives and Pyrotechnics. — 2005. — V. 30, N 4. — P. 281–290.
9. **Бабук В. А.** Рецептурные факторы и проблемы управления процессом агломерации при горении металлизированных твердых топлив // Сборник лекций Третьей международной школы-семинара «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем». — СПб., 2000. — Т. 2. — С. 308–320.
 10. **Babuk V. A., Glebov A. A., Arkhipov V. A., Vorozhtsov A. B., Klyakin G. F., Severini F., Galfetti L., DeLuca L. T.** Dual-oxidizer solid rocket propellants for low-cost access to space // Space Propulsion / L. T. DeLuca, R. L. Sackheim, B. A. Palaszewski (Eds). — Italy: Grafiche GSS, 2005. — Paper 15. — P. 15-1–15-20.
 11. **Бабук В. А., Долотказин И. Н., Свиридов В. В.** Моделирование дисперсности агломератов при горении алюминизированных твердых топлив // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 86–96.
 12. **Бабук В. А., Васильев В. А., Свиридов В. В.** Моделирование структуры смесового твердого ракетного топлива // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 35–40.
 13. **Бабук В. А.** Горение металлического горючего в поверхностном слое твердого ракетного топлива // Сборник лекций Второй международной школы-семинара «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем». — СПб., 1997. — Т. 1. — С. 194–219.
 14. **Babuk V. A., Vasilyev V. A., Naslednikov P. A.** Experimental study of evolution of condensed combustion products in gas phase of burning solid rocket propellant // Combustion of Energetic Materials / K. Kuo, L. De Luca (Eds). — N. Y., 2002. — P. 412–426.
 15. **Babuk V. A., Vasilyev V. A.** Model of aluminum agglomerate evolution in combustion products of solid rocket propellant // J. Propulsion and Power. — 2002. — V. 18, N 4. — P. 814–824.
 16. **Lengelle G., Duterque J., Trubert J. F.** Physico-chemical mechanisms of solid propellant combustion // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). — Reston, VA: AIAA, 2000. — P. 287–334.
 17. **Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г., Русин Д. Л., Шумский И. В.** Влияние гексогена и октогена на эффективность действия катализаторов горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 77–83.
 18. **Маурах М. А., Митин Б. С.** Жидкие тугоплавкие окислы. — М.: Metallurgia, 1979.
 19. **Бабук В. А., Гамзов А. В., Глебов А. А., Долотказин И. Н., Досычев А. В.** Структура смесевых металлизированных ТРТ и ее роль в процессе горения // Хим. физика и мезоскопия. — 2006. — Т. 8, № 1. — С. 33–45.
 20. **Бабук В. А.** Проблемы исследования образования высокодисперсного оксида при горении алюминизированных твердых топлив // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 45–53.

Поступила в редакцию 25/X 2008 г.