

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Нгуен Зюи Туан**

**Изучение закономерностей и механизма горения  
энергонасыщенных систем на основе нитратов различных  
металлов**

05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Денисюк Анатолий Петрович

Москва – 2021

## Оглавление

Введение.....	4
1 Литературный обзор .....	11
1.1 Область применения нитратов различных металлов.....	11
1.2 Закономерности горения смесевых ЭМ .....	18
1.2.1 Зависимость закономерности горения смесевых ЭМ от различных факторов .....	18
1.2.2 Горение систем на основе неорганических нитратов.....	31
1.3 Механизм горения ЭМ.....	42
1.3.1 Механизм горения БП.....	42
1.3.2 Механизм горения смесевых твердых топлив на основе $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .....	43
1.3.3 Механизм горения систем на основе неорганических нитратов.....	45
1.4 Постановка задач работы .....	53
2 Методическая часть .....	56
2.1 Свойства компонентов исследования.....	56
2.2 Термодинамическое проектирование систем .....	59
2.3 Методы исследования .....	59
2.3.1 Методика изготовления образцов .....	59
2.3.2 Метод определения скорости горения образцов в бомбе постоянного давления .....	60
2.3.3 Метод определения температуры и температурного профиля в волне горения образцов.....	62
2.3.4 Метод термогравиметрического анализа (ТГА) .....	64
2.3.5 Методика определения ОТС образцов.....	64
3 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	66
3.1 Зависимость скорости горения систем от давления и значения коэффициента $\alpha$ .....	66
3.1.1 Термодинамические расчеты образцов.....	66

3.1.2 Зависимость скорости горения образцов от давления и коэффициента избытка окислителя $\alpha$ .....	68
3.2 Определение экспериментальной температуры горения систем.....	81
3.3 Изучение механизма горения систем на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов при атмосферном давлении.....	89
3.3.1 Температура вспышки образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов.....	89
3.3.2 Температурный профиль в волне горения образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов.....	91
3.4 Влияние размера окислителя на скорость горения систем .....	102
3.5 Влияние Al и сплава Al-Mg на скорость горения систем.....	104
3.5.1 Термодинамические расчёты образцов.....	104
3.5.2 Влияние алюминия (АСД-4) и сплава ПАМ-4 на скорость горения образцов.....	107
3.6 Влияние добавок на скорость горения систем .....	120
3.6.1 Влияние катализаторов на скорость горения образцов с $\alpha \sim 1$ .....	120
3.6.2 Влияние сажи и углеродных нанотрубок на катализ горения различных образцов при атмосферном давлении .....	124
3.6.3 Влияние сажи и УНТ на катализ горения образца на основе $\text{KNO}_3$ ..	126
3.6.4 Влияние сажи и УНТ на катализ горения образца на основе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .....	128
3.7 Разработка быстрогорящих АОТ .....	131
Выводы .....	137
Список литературы .....	139

## Введение

### Актуальность работы

Известно, что неорганические нитраты различных металлов широко применяются в составе энергонасыщенных материалов (ЭМ) различного назначения. Так,  $KNO_3$  является основным компонентом дымного пороха и большинства аэрозолеобразующих топлив (АОТ) для тушения пожаров. Он также, как и  $CsNO_3$ , применяется в топливах зарядов для магнетогидродинамических генераторов, которые способны вырабатывать большие электрические мощности (2 ГВт и более). Нитраты щелочных и щёлочноземельных металлов используются в фейерверочных изделиях различных цветов свечения и в составах, генерирующих инфракрасные помехи.

Очевидно, что для высокоэффективного использования энергонасыщенных систем на основе неорганических нитратов надо иметь возможность целенаправленно управлять процессом их горения (скоростью, составом продуктов горения, в частности это очень важно для АОТ). Для этого необходимо знать закономерности и механизм горения.

### Степень разработанности темы

К настоящему времени закономерности и механизм горения систематически и детально изучены только для дымного пороха и для композиций на основе  $NH_4NO_3$ . С 1990-х годов прошлого века начались интенсивные работы по разработке АОТ на основе  $KNO_3$  и появились отдельные результаты по их горению. Однако, систематические исследования горения многочисленных составов АОТ не проводились, как и систем на основе нитратов других металлов.

Отметим, что знание закономерностей горения указанных систем необходимо также для обеспечения безопасности их производства, применения, хранения и перевозки. В научном плане важно выяснить влияние физико-химических свойств нитратов на горение систем на их основе и выяснить

особенности закономерностей горения в сравнении с горением баллистических порохов, окислителем в которых являются оксиды азота.

**Целью работы** явились изучение закономерностей и механизма горения энергонасыщенных систем на основе нитратов различных металлов (K, Na, Cs, Ba, Sr, Pb) в широком диапазоне давления от 0,1 до 18 МПа; разработка быстрогорящих АОТ с высокой огнетушащей способностью (ОТС).

Для достижения этих целей в работе решались следующие задачи:

- ✓ Расчет термодинамических свойств систем на основе различных нитратов;
- ✓ Исследование влияния давления, коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  и размера частиц окислителя на скорость горения образцов;
- ✓ Определение экспериментальной температуры горения образцов;
- ✓ Определение температурного профиля в волне горения образцов для выяснения механизма горения;
- ✓ Исследование влияния алюминия и сплава его с магнием на скорость горения образцов;
- ✓ Изучение влияния катализаторов, в том числе в сочетании с сажей и углеродными нанотрубками на скорость горения образцов;
- ✓ Разработка быстрогорящих АОТ на основе  $KNO_3$  и смеси его с  $KClO_4$ .

#### **Объекты исследования**

Образцы на основе фенолформальдегидной смолы (ФФС), пластифицированной дибутилфталатом (ДБФ), и нитратов K, Na, Cs, Ba, Sr и Pb, значительно отличающиеся соотношением между окислителем и горючим, оцениваемым коэффициентом избытка окислителя ( $\alpha$ ).

#### **Методология и методы исследования**

Окислители предварительно высушивали и смешивали со смолой и технологическими добавками, после чего к ним добавлялся пластификатор, полученная масса тщательно перемешивалась до состояния мокрого песка. Далее смесь вальцевали, из полотна проходным прессованием получали шнур диаметр  $\sim 7$  мм. Скорость горения образцов определяли в атмосфере азота в приборе

постоянного давления. Температурный профиль в волне горения определяли с помощью термопар W-Re. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью программы «METTLER TOLEDO STAR SYSTEM» на термогравиметрическом анализаторе. ОТС топлив определяли по зависимости времени погасания пламени спиртовой горелки от массы топлив, полученной в герметичном шкафу с объемом  $0,3\text{ м}^3$ . За характеристику ОТС ( $\text{г}/\text{м}^3$ ) принимали массу сгоревшего образца  $m^*$ , при которой происходит характерный излом на зависимости времени погасания ( $t$ ) от массы  $m$ , отнесенной к единице защищаемого объема:  $\text{ОТС} = m^* = m/V$ . Чем меньше эта величина, тем лучше ОТС.

### **Научная новизна**

Впервые в широком интервале давления ( $0,1-18$  МПа) систематически изучено горение систем на основе одного и того же горюче-связующего (пластифицированная дибутилфталатом фенолформальдегидная смола) и нитратов калия, цезия, натрия, бария, стронция и свинца, отличающихся по расчётной температуре горения за счёт изменения соотношения между окислителем и горючим, характеризуемого коэффициентом избытка окислителя ( $\alpha$ ). Показано, что при атмосферном давлении при диаметре  $\sim 7$  мм не горят лишь образцы с высоким значением  $\alpha \sim 0,9-1$ , скорости горения остальных образцов существенно отличаются - от  $0,5$  мм/с до  $5$  мм/с и не коррелируются с расчетной температурой горения.

Установлены ряды по убыванию максимальной скорости горения образцов на основе изученных нитратов в зависимости от значения  $\alpha$  и давления.

Для большинства систем на зависимости скорости горения от давления имеются два участка: на первом участке при низких давлениях величина  $v$  в законе горения ( $u = Vr^v$ ) значительно (в 2 и более раз) меньше, чем на втором участке. Это существенно отличает их от смесевых систем на основе перхлората аммония, для которых значение  $v$  с увеличением давления уменьшается.

Зависимость скорости горения от  $\alpha$  имеет экстремальный характер: для систем на основе нитратов металлов первой группы максимум скорости горения

при всех давлениях достигается при значении  $\alpha \sim 0,72$ , а для систем на основе металлов второй группы зависит от давления: при  $p \leq 2$  МПа - значение  $\alpha \sim 0,6-0,8$ , при  $p > 2$  МПа - значение  $\alpha \sim 1$ ; для систем на основе  $Pb(NO_3)_2$  максимум скорости горения при всех давлениях наблюдается при  $\alpha \sim 0,8$ .

Экспериментальная температура горения образцов в зависимости от значения  $\alpha$  и давления может быть близкой к расчетной, выше или меньше её. Установлено, что для образцов на основе нитратов калия и цезия с низким значением  $\alpha \leq 0,62$  в волне горения достигается максимальная температура горения, превышающая расчетную, затем происходит её снижение до постоянной величины, близкой к расчётной за счет эндотермических реакций сажистых частиц с  $CO_2$  и  $H_2O$ . Для образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  при более высоких  $\alpha$  ( $0,72-1$ ) экспериментальная температура горения ниже расчетной из-за незавершённости реакций с участием монооксида азота при низком давлении, так же, как и при горении нитроэфиров, нитросоединений и баллиститных порохов.

Установлен температурный профиль в волне горения систем на основе нитратов K, Na, Cs, Ba, Sr при атмосферном давлении. Особенностью их горения являются высокая температура поверхности  $> 1200$  К и узкая зона газовых реакций (31-91 мкм для образцов с нитратами металлов первой группы и 517-602 мкм для образцов с нитратами металлов второй группы). Скорость горения систем на основе нитратов металлов определяется в к-фазе, в которой выделяется более 79% тепла, необходимого для распространения горения.

Установлено, что изменение размера частиц нитратов в интервале от 50 мкм до 500 мкм в исследованном диапазоне давления оказывает слабое влияние на скорость горения их систем. Это, вероятно, можно объяснить тем, что при высокой температуре поверхности, все компоненты в к-фазе еще далеко до реакционной зоны, находятся в расплавленном состоянии, что способствует их смешению.

Установлено, что влияние металлического горючего - алюминия (АСД-4) и сплава алюминия с магнием (ПАМ-4) на скорость горения образцов основе нитратов К, Na, Cs, Ba, Sr имеет сложный характер и зависит от скорости горения базового образца, катиона нитрата, природы металла, его количества и дисперсности, а также от давления, при котором происходит горение. В наибольшей степени металлы повышают скорость горения медленногорящих базовых систем, а в наименьшей – быстрогорящих образцов на  $KNO_3$  и  $CsNO_3$ . Это связано с большим временем пребывания частиц металла в зонах горения образцов с низкой скоростью, чем для быстрогорящих образцов. Металл снижает значение  $v$  за счет уменьшения коэффициента диффузии окислительных газов с ростом давления.

Установлено, что наиболее эффективным катализатором на скорость горения образцов является салицилат меди. Сажа и УНТ слабо влияют на горение образцов на основе нитратов К и Na, и на эффективность действия катализатора. УНТ оказывают значительное влияние на горение образцов на основе нитратов Ba и Sr. Салицилат меди в сочетании с углеродными добавками оказывает существенно большее влияние на скорость горения образца с  $Ba(NO_3)_2$ .

### **Практическая значимость**

Предложены быстрогорящие АОТ, обладающие высокой огнетушащей способностью (9,5-12 г/м<sup>3</sup>), регулируемой в широких пределах скоростью горения при атмосферном давлении (от 8 до 18 мм/с) и низкой зависимостью ее от давления в интервале до 1-2 МПа. Их применение в генераторах оперативного действия обеспечит быстрое заполнение аэрозолем защищаемых объектов, в том числе продуваемых воздухом. Высокая скорость таких топлив позволит использовать заряды торцевого горения, что повысит плотность заряжения генератора и дает возможности оптимизировать его конструкцию. Слабая зависимость скорости горения топлив от давления в аварийных ситуациях значительно уменьшит возможности резкого подъема давления.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- ✓ Закономерности горения систем на основе нитратов K, Na, Cs, Ba, Sr и Pb;
- ✓ Механизм горения систем на основе нитратов K, Na, Cs, Ba и Sr;
- ✓ Закономерности металлизированных систем;
- ✓ Влияние катализаторов, в том числе в сочетании с сажей и углеродными нанотрубками на скорость горения систем;
- ✓ Предлагаемые быстрогорящие АОТ с высокой ОТС.

**Достоверность результатов** обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследования, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

### **Личный вклад автора**

Участие автора состоит в постановке цели и задач работы, в поиске данных или анализе для литературного обзора диссертации. Автором проведена основная часть экспериментальных исследований и тщательная и всесторонняя обработка - анализ и обобщение полученных результатов, и подготовка их к публикациям.

### **Апробация работы**

Полученные результаты исследований докладывались и обсуждались на международных конференциях и конгрессах: II Международной научно-практической конференции: «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (2017 - Тамбов, Россия), «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2018, 2019, 2020 - Москва, Россия), «III международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности» (2018, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия), 21<sup>th</sup>, 22<sup>nd</sup> и 23<sup>rd</sup> Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (2018, 2019, 2020 - Pardubice, Czech).

### **Публикации**

По результатам работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 1 статья в международном журнале из списка WoS, 2 статьи в журнале из списка

ВАК, и 9 статей и тезисов докладов в сборниках, представленных на российских и международных научных конференциях и конгрессах.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах, содержит 41 рисунок и 48 таблиц. Список литературы включает 147 источников.

Автор выражает **благодарность** и признательность профессору Денисюку А.П. за руководство научной работой. Автор также благодарит преподавателей, сотрудников кафедры ХТВМС, которые оказали большую помощь при проведении исследований.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Область применения нитратов различных металлов

Нитраты различных металлов представляют собой умеренно-активные окислители и обычно применяются для изготовления ЭМ в мирных и военных целях [1-12].

Нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ) является очень важным и распространенным окислителем для изготовления взрывчатых веществ, ракетных топлив и пиротехнических составов. Так,  $\text{KNO}_3$  используется для получения черного пороха, который применяют в огнестрельном оружии, артиллерии, ракетах и фейерверках, а также во взрывателях [1-3]. Черный порох содержит до 75 массовых процентов (%)  $\text{KNO}_3$  и является первым воспламенительным составом. В тусклых воспламенительных составах для трассёров  $\text{KNO}_3$  является основным окислителем [8-11]. Например, немецкий состав в начале Второй мировой войны для 7,92 мм трассирующих пуль содержит 50%  $\text{KNO}_3$ , 15,9% древесного угля, 13,9%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 10,6% связки, 2,7% Mg и 0,8% BaO. Современные воспламенительные составы (универсальные) содержат до 50-75%  $\text{KNO}_3$ , 6-30% металла (Al, Mg, Ti) и 2-9% связки.

В термитно-зажигательных составах содержатся до 66%  $\text{KNO}_3$  и 19% металла [4-7]. При введении в термит  $\text{KNO}_3$  его тепловой эффект повышается, образуется пламя при горении и снижается температура вспышки, но повышается чувствительность состава к механическим воздействиям.

Для пиротехнического ракетного топлива использовали  $\text{KNO}_3$  в качестве основного окислителя. В настоящее время используют такую рецептуру: 60-70%  $\text{KNO}_3$ , 34-37% сорбита и/или сахарозы, 15-20% древесного угля и 15-20% серы. Топлива такого типа развивают только 20-30% удельного импульса классических твердых топлив [4].

В производстве маскирующих дымов  $\text{KNO}_3$  используется как один из многих окислителей для составов термовозгонного типа, при горении которых

образуются устойчивые, малотоксичные дымы и туманы. Различные варианты этих составов могут содержать до 20-30%  $\text{KNO}_3$  [13-16].

Смесь  $\text{Mg}$  и  $\text{KNO}_3$  представляет собой пиротехнический наполнитель для пирогелей. Пирогели такого типа состоят из 5-27%  $\text{KNO}_3$ , 10-28%  $\text{Mg}$ , 19-48% смеси углеводов, 2-8% загустителя, до 68% красного фосфора и до 35% прочего [7].

Для производства ударных и накольных составов применяли  $\text{KNO}_3$  как дополнительный окислитель. Составы такого типа содержат до 40-60%  $\text{KNO}_3$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , до 60% инициирующего взрывчатого вещества (стифната, азида свинца, пикрата свинца и т. д.), 5-55% горючего (сульфида сурьмы, силицида кальция и т. д.), до 15% сенсibilизатора, до 50% инертного сенсibilизатора (стекла, карборунда), до 15% газообразователя (ТЭН, тротила...) и 0,1-6% связующего [17].

Для снаряжения курящейся авиабомбы КРАБ-25ЯД образца 1939 года был применён отечественный раздражающий состав, который содержит 40%  $\text{KNO}_3$ , 40% агента  $\text{CS}$ , 5% диатомита и 15% крахмала.

Для получения пиротехнических искристо-форсовых составов [18] использовали  $\text{KNO}_3$  как дополнительный окислитель (9-21%) с целью повышения функциональной надёжности и расширения искристо-форсового эффекта.

В экзотермическом составе для нагревательных устройств  $\text{KNO}_3$  применяется как дополнительный окислитель с содержанием от 3 до 10% [19]. Этот состав предназначен для обогрева сливной арматуры железнодорожных цистерн с целью уменьшения времени выгрузки, а также для подогрева пищи, воды, и т. д.

$\text{KNO}_3$  играет важную роль в АОТ для тушения пожаров [3-7,20-27]. При горении таких составов образуется аэрозоль, частицы которого обрывают цепные реакции, протекающие в пламени, тем самым прекращая горение. Обычно эффективные АОТ содержат  $\text{KNO}_3$  и его смеси от 50 до 80% и 8-12%

ФФС в качестве горючего. ОТС эффективных АОТ значительно выше, чем у пожаротушающих порошков ( $130-500 \text{ г/м}^3$ ) и галогенуглеводородов ( $160-340 \text{ г/м}^3$ ) и равна  $10-150 \text{ г/м}^3$ .

Нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) аналогично, как и  $\text{KNO}_3$ , применяют не только для военных, но и в гражданских целях. Он обладает преимуществом: при горении составов на его основе образуется интенсивное излучение жёлтого цвета.

В 1857 г. в США производили дымный порох, в котором в месте  $\text{KNO}_3$  использовали  $\text{NaNO}_3$ . Этот порох состоит из 72%  $\text{NaNO}_3$ , 16% С и 12% S [4] и горит медленнее, чем порох на основе  $\text{KNO}_3$ .

Двойная смесь  $\text{NaNO}_3$  с Mg или Al при горении даёт высокие световые показатели [1]. В этой смеси содержатся 50-70%  $\text{NaNO}_3$  и 30-50% Mg. С повышением содержания Mg скорость её горения увеличивается от 4,7 до 14,3 мм/с. Смеси  $\text{NaNO}_3$  с Al предназначены как термитно-зажигательные составы. Например, смесь 45%  $\text{NaNO}_3$ , 35% Al, 5% S и 15% прочего использовалась в диверсионных зажигательных устройствах. Другой состав, состоящий из 51%  $\text{NaNO}_3$ , 30% Al, 9% S, 8% ПАМ, 2% прочего с добавлением 2% индустриального масла сверх 100%, был применён для снаряжения пиропатрона ЗАБ-2,5 во время Великой Отечественной войны [4].

Многокомпонентные осветительные составы содержат примерно 10-60%  $\text{NaNO}_3$ , 12-58% металла и специальных добавок. Например, во время Второй мировой войны немцы использовали составы, которые содержали 41% сплава Al-Mg, 11-13%  $\text{NaNO}_3$ , 32-40%  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , 1-7%  $\text{H}_2\text{O}$  и 15%  $\text{CaCO}_3$  [1]. Многокомпонентные составы обладают преимуществами: скорость горения ниже, прочность и химическая стойкость выше, чем у двойной смеси. Но они также имеют недостатки: при введении в них органических связующих световые характеристики уменьшаются.

$\text{NaNO}_3$  также используется в трассирующих составах. В Америке производили составы, в которых содержатся 35-45%  $\text{NaNO}_3$ , 54-65% Mg и 2% связующего на основе нитроцеллюлозы (НЦ). Во время Второй мировой войны

в Германии был использован состав, содержащий 56%  $\text{NaNO}_3$ , 17%  $\text{Mg}$  и 27% ПВХ. Сила света при горении изделий, изготовленных из этого состава, составляла 11000 Кд. Другие сигнальные составы, которые имеют большую яркость пламени, включают в себя  $\text{Mg}$ , а в качестве окислителя -  $\text{KNO}_3$  или  $\text{NaNO}_3$ .

Существует несколько смесей на основе  $\text{NaNO}_3$  и красного фосфора, которые применяются для дымообразующих боеприпасов. В этих смесях содержатся 9-35%  $\text{NaNO}_3$ , 50-80% красного фосфора, 5-10%  $\text{Mg}$  и 7-10% прочего [4]. При горении таких составов в воздухе образуются желтоватое пламя и густой белый дым за счет воспламенения паров красного фосфора.

Состав для снаряжения пиропатронов к автомобильным подушкам безопасности содержал до 76%  $\text{NaNO}_3$ , до 25% дициандиамида (ДЦДА), до 23% связки и до 5% нитрогуанидина.

Один из нитратов щелочных металлов - нитрат цезия ( $\text{CsNO}_3$ ) используется для изготовления осветительных составов инфракрасного излучения (ИК) для подсветки местности и топлив для магнетогидродинамического генератора (МГД) [2-4]. Во время вьетнамской войны в армии США были сделаны приборы ночного видения первого поколения и в начале 70-х годов были разработаны первые ИК составы для скрытого освещения поля боя. Несколько составов из них содержали 10-80%  $\text{CsNO}_3$ , 9-16%  $\text{Si}$ , 30-70%  $\text{KNO}_3$  и эпоксидную смолу 4-20%.

$\text{CsNO}_3$  ещё используют для изготовления топлив специального назначения. Типичные составы отечественных пламенных топлив содержат 10-15%  $\text{CsNO}_3$ , 30-35% коллоксилина Н, 29-32% НГЦ, 0-28% АМД-10 и 2-3% технических добавок. При горении таких составов образуется высокая концентрация активной среды или различных газов, способствующих генерировать когерентное электромагнитное излучение с определённой длиной волны.

Нитрат бария ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) является одним из наиболее популярных нитратов, применяющихся в различных областях пиротехники.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  применяется для термитно-зажигательных составов, при горении которых образуется большое количество теплоты и отсутствуют газообразные продукты. Тушить горение составов такого типа довольно трудно, так как они способны гореть даже под водой. Принципиальный рецепт таких составов включает 45-60% сплава Al-Mg, 40-50%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 0-10%  $\text{KClO}_4$ , 0-10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1,4]. Некоторые зажигательные составы, содержащие 47-50%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 0,8-1,2% ФФС и графита 1,0-1,5% (сверх 100%), используются для стрелкового оружия [28].

Во время Второй мировой войны в США были изготовлены корродирующие ударные составы, не содержащие гремучей ртути, для снаряжения авиационной пушки M39A1. В этом составе содержатся 8,7%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 37,1%  $\text{KClO}_3$ , 38,1%  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ , 10,4% стекла и 5,7% тротила.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  обычно применяется для воспламенительных составов, служащих для зажигания основных составов (трассирующих, дымовых и т.д.). Эти составы включают 25-40%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 20-40%  $\text{C}_6\text{HN}_3\text{O}_8\text{Pb}$  (ТНРС), 10-20% тетразена  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 15-30%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 3-7%  $\text{PbO}_2$ , 2-5% В, 2-7% ТЭН, 0,1-0,3% связующего (коллоксилина). Причём ТНРС и В находятся в виде совместно с осажденной композиции. Такие составы могут применять в ударных капсюлях-воспламенителях патронов стрелкового и охотничьего оружия. Другие составы, которые используются для изготовления средств инициирования в капсюлях, содержат 25-50%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 15-40% гексаметиленпероксиддиамина (ГМТД), 15-30%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 2-12%  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 2-10% Zr, 2-10% ТЭН и связующее-остальное. При горении этих составов образуются малотоксичные продукты.

В нескольких сигнальных составах зелёного огня [29]  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  является основным окислителем, содержание которого составляет от 67 до 73%. В них дополнительно используют металлическое горючее - порошок сплава Al-Mg (8-10%), ФФС (3-4%), смесь порошкового хлорпарафина (14-16%) и жидкого хлорпарафина (2-3%) в качестве усилителя цвета. Составы такого типа

позволяют повышать дальность, видимость и различимость сигнального огня. Эти эффекты происходят за счёт стабильного горения пироэлементов и яркого свечения аэрозольных продуктов их горения.

Ранее применялась двойная смесь  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с Al или Mg для осветительных целей [1,30]. Горение таких осветительных составов имеет достаточно большую скорость - 8 мм/с для смеси с Mg и 4,9 мм/с в случае Al, и даёт большую удельную светосумму, что важно для осветительных целей. Более современные осветительные составы представляют собой смесь  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с органическими горючими-связующими. Эти составы содержат 44-76%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 18-44% металлического горючего, 2-6% связующего и другие технологические добавки. Один из особенных осветительных составов является составом, который может гореть под водой. Он состоит из 32%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 16% Mg, 12% Al, 40%  $\text{BaSO}_4$ , льняного масла и  $\text{MnO}_2$  в качестве связующего (сверх 100%) с отношением 8:1. Этот состав уже применяли во время Второй мировой войны.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  широко применяется в светозвуковых составах, которые могут использоваться при снаряжении боеприпасов нелетального действия или воздействия на террористов [31]. При горении таких составов снижается образование дымов. Поэтому  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  является дополнительным окислителем, а не главным. Эти составы состоят из 30-50% соли хлорной кислоты ( $\text{KClO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), 16-36% металлического горючего (Al или сплав Al с Zr, Ti, Ce), 18-38% НЦ и 1-11%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Пиротехнические составы, включающие 20-46%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и добавки, также предназначены для функционального покрытия бенгальских свечей [32,33].

В некоторых составах использовали смеси  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KNO}_3$  для изготовления белого сигнального огня [34]. Как и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  является важным окислителем для трассирующих составов. Эти составы содержат 40-65%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 2-15% связующего, 25-45% Mg и 32%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Кроме того,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ещё применяют в фотосоставах, например, американские составы для фотовспышек и зарядов-маркеров содержат 30%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 40% Al и 30% ПВХ.

Нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  уже давно использовали для производства составов красного огня для сигнальных и осветительных целей. В этих составах  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  играет роль основного окислителя с содержанием от 30 до 85% [35-38]. В качестве металлического горючего чаще всего используются Al и его сплав с Mg, например, ПАМ-4. В качестве горючего связующего применяют разные органические вещества: канифоль, ПВХ, ФФС и другие, а в качестве технологических добавок: индустриальное масло, ДБФ. Например, в составах, при горении которых образуется монохромный красный дымовой сигнал, содержатся 69-72%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 14-17% ПВХ (суспензионного), 8-12% сплава Al-Mg, 2-3% канифоля и 1-2% - индустриального масла [36]. Составы, содержащие 37-59%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 12 - 30% Mg, от 10 до 20% ПВХ, 4-6% ФФС и от 5 до 17% KCl в качестве дополнительного наполнителя, имеют большую удельную светосумму пламени и высокую силу света за счёт достаточно большой чистоты цвета пламени.

Существует несколько составов, в которых применяют каучук в качестве связующего, например, бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40). При переработке массы такого типа давление прессования уменьшается в 2,5-4 раза, а технологичность приготовления повышается за счёт исключения применения растворителя, поэтому уменьшаются и время технологического процесса, и энергозатрата. Эти составы komponуют так: 54-64%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 10-15% СКН-40 в виде порошка ( $0,4 < d < 2,0$  мм), 15-20% Mg, 10-15% хлорпарафина ( $M=1100$  г/моль), индустриальное масло – остальное [37].

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  применяется не только для осветительных составов, но и для трассирующих составов. При горении эти составы дают огневой след и создают видимую траекторию полёта снаряда.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  являются наиболее распространёнными окислителями для трассирующих составов: для зелёной трассы -  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , а для красной -  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Если нужно создать жёлтую трассу, то применяют либо  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , либо  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с натриевыми солями:  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Принципиальный рецепт красных трассирующих составов состоит из

22-30% Mg, 30-65%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 6-17% поливинилхлорида (ПВХ) и 2-5% прочих компонентов. Такие составы обладают большой прочностью (значительно больше, чем другие пиротехнические составы) и имеют небольшую скорость горения (3-4 мм/с).

В пиротехнических воспламенителях  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  могут добавлять в качестве дополнительного окислителя. Эти составы содержат только 3-8%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 28-48%  $\text{KClO}_3$ , 12-40% связки и 2-4% мела. Горение таких составов даёт красный цвет.

Для гражданских целей  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  предназначен как основной окислитель для составов пиропатронов к автомобильным подушкам безопасности. В этих составах содержатся 48-54%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 4-10% связки, 7-28% прочего, до 13% ДЦДА и другие добавки [4].

Нитрат свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  раньше также применяли для производства пиротехнических изделий. Немцы и американцы во время Второй мировой войны применяли неоржавляющий ударный состав, который содержал  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Немецкий состав включал в себя 50,1%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 18%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 5,3% стекла, а в американском составе – 40% ТНПС, 2% тетразена, 30%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 8%  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  и 20% стекла. В России производили отечественный состав, содержащий нитрат свинца: 38% ТНПС, 2% тетразена, 48%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 12%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 0,2-0,3% графита (сверх 100%).

В настоящее время  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  редко применяют в энергонасыщенных материалах, так как он классифицируется как категория 2А (вероятно, канцерогенное соединение для человека).

## **1.2 Закономерности горения смесевых ЭМ**

### **1.2.1 Зависимость закономерности горения смесевых ЭМ от различных факторов**

Горение смесевых ЭМ является сложным самораспространяющимся физико-химическим процессом [1-4,7,39-45]. Горение этих смесей неоднородно,

многостадийно и зависит от кинетических и, в значительной степени, от диффузионных факторов. Смесевые системы можно разделить на две группы:

- ✓ I группа – системы на основе окислителей, способных к самостоятельному горению ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_4$  и др.);
- ✓ II группа – системы на основе окислителей, неспособных к самостоятельному горению ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и другие).

Чтобы компоненты конденсированной смеси могли прореагировать между собой, они должны в достаточной степени смешаться друг с другом в зоне прогрева или в зоне реакции. Каждый компонент может оставаться в твердом состоянии, расплавиться или газифицироваться. Перемешивание до начала реакции может происходить при условии, если горючее и окислитель или продукты их распада обладают достаточной взаимной растворимостью. Это, в основном, относится к продуктам распада обоих компонентов в газообразном или жидком состоянии. У систем «жидкость – газ» или «твердое вещество – газ» смешение будет неполным, так как растворимость газа в жидкости и особенно в твердом теле ограничена и мала по сравнению с обычным для топлив массовым соотношением между горючим и окислителем. В этих случаях происходит горение взвеси частиц или капель в потоке газов и смешение компонентов протекает одновременно с реакцией. В общем случае скорость горения частиц зависит как от скорости подвода окислителя из окружающего объема, так и от скорости реакции во фронте горения. Время сгорания частиц пропорционально квадрату их диаметра.

При не слишком большом диаметре частиц газифицирующихся компонентов перемешивание происходит за счет молекулярной диффузии, скорость которой зависит от среды, давления и температуры.

Для газов коэффициент диффузии растёт с повышением температуры и снижается с ростом давления. Коэффициент диффузии в газах выражают обычно эмпирической формулой:

$$D = D_0 \frac{p_0}{p} \left( \frac{T}{T_0} \right)^n,$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ , при  $p_0=0,1$  МПа и  $T_0=273$  К;  $n=1,5-2,0$  (зависит от температуры и определяется опытным путём).

Наибольшее значение  $D_0$  наблюдается для смесей с водородом. Для предельных углеводородов  $D_0$  монотонно уменьшается по мере увеличения длины цепи углеводорода.

Для коэффициента диффузии в жидкой и твёрдой фазах пользуются формулой:

$$D = D_\infty e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $D_\infty$  – коэффициент диффузии при  $T \rightarrow \infty$ ;  $E$  – энергия активации. Эти величины определяются экспериментально. Коэффициент диффузии в жидкой и твердой фазах зависит от концентрации ( $C$ ) диффундирующего вещества.

При  $T \leq 1300$  К скорость смешения в газовой фазе значительно выше, чем в жидкой и, особенно, в твердой фазах. С увеличением температуры эта сильная разница исчезает, но скорость смешения в газе и в жидкости еще на несколько порядков выше, чем в твердой фазе.

Помимо молекулярной диффузии в газовой фазе может иметь место конвективного смешения компонентов. При этом скорость конвективного переноса в расплаве гораздо ниже, чем в газе, из-за большей вязкости расплава.

Конвективное перемешивание, т.е. взаимное внедрение объемов, заполненных продуктами газификации компонентов, происходит из-за непараллельности потоков газов от окислителя и горючего, а также вследствие различия скоростей их движения. Особенно это характерно для относительно больших размеров (диаметров  $d$ ) частиц окислителя. В к-фазе вдоль границ контакта компонентов образуются клинообразные выемки, увеличивающиеся с ростом  $d$ . Поэтому поверхность горения смесевых топлив не является плоской.

Влияние конвективного перемешивания возрастает по мере увеличения диаметра частиц и давления (с ростом давления уменьшается коэффициент молекулярной диффузии). Оно повышается также при искривлении горячей поверхности, так как увеличивается угол столкновения струй.

Кинетические и диффузионные факторы оказывают сильное влияние на закономерности горения смесевых ЭМ. Скорость горения ( $u$ ) смесевых ЭМ зависит от следующих факторов:

- природа компонентов;
- соотношение между окислителем и горючим, то есть коэффициента избытка окислителя ( $\alpha$ );
- размер компонентов;
- давление ( $p$ );
- начальная температура ( $T_0$ );
- относительная плотность;
- добавки.

Каждый из этих параметров влияет на закономерность горения систем не изолированно, а в связи друг с другом. Например, вид кривой зависимости скорости горения от давления  $u(p)$  зависит как от  $\alpha$ , размера ( $d$ ), так и начальной температуры ( $T_0$ ).

#### ***1.2.1.1 Зависимость скорости горения смесевых ЭМ от соотношения компонентов***

Скорость горения ЭМ сильно зависит от соотношения между окислителем и горючим, т. е. от коэффициента избытка окислителя ( $\alpha$ ). Для многих систем максимальная скорость горения ( $u_{\max}$ ) обычно достигается при  $\alpha$  близком к стехиометрическому  $\alpha_0 \sim 0,9-1$  [46,47].

Отметим, что значение  $u_{\max}$  зависит от способности газификации и от теплового эффекта процессов, протекающих на поверхности горения. Кривая  $u(\alpha)$  возможно имеет  $u_{\max}$  при некотором положении  $\alpha$ , при отклонении от

значения  $\alpha_{\text{umax}}$  скорость горения падает, сначала довольно слабо, а затем более сильно.

Для конденсированных смесей с газифицирующимися компонентами и при мелкодисперсности компонентов  $u_{\text{max}}$  лежит при  $\alpha \sim 0,9-1$ . Это объясняется тем, что при горении такие компоненты быстро газифицируются и соотношение окислителя к горючему в газовой фазе такое же, как и в исходной смеси и также вблизи  $\alpha \sim 1$ . Тогда температура горения имеет максимальное значение, и следовательно, скорость горения максимальна.

Для конденсированных смесей с трудногазифицирующимися горючими при увеличении размера окислителя максимальная скорость горения может сдвигаться в сторону избытка горючего. Для трудногазифицирующихся горючих затраты для газификации практически отсутствуют, поэтому только очень большой его избыток может приводить к снижению скорости горения. Чем более труднолетучее горючее, тем больший его избыток требуется в зоне влияния. В случае газифицирующихся горючих большое потребление тепла требуется на его прогрев, разложение и нагрев продуктов газификации. Следовательно, даже при небольшом количестве избытка газифицирующихся горючих скорость горения будет значительно снижаться. Например, при давлении 3-10 МПа для систем на основе  $\text{KClO}_4$  с декстрином (газифицирующимся) получили  $\alpha_{\text{umax}} \sim 0,9$ , а для систем с  $\text{KClO}_4 - \text{W}$  его значение меньше 0,1 [47].

Давление обычно оказывает небольшое влияние на положение  $\alpha_{\text{umax}}$ . Однако для некоторых систем оно оказывает значительное влияние. Так, для систем на основе  $\text{KClO}_4$  с ростом давления место  $\alpha_{\text{u max}}$  сдвигается в сторону избытка горючего, например, для смеси  $\text{KClO}_4$  - уротропин при 1 МПа  $\alpha_{\text{u max}} \sim 0,9$ , а при 5 МПа -  $\alpha_{\text{u max}} \sim 0,5$ . Напротив, изменение давления слабо влияет на положение  $u_{\text{max}}$  для систем на основе  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

Соотношение между горючим и окислителем оказывает влияние на зависимость скорости горения от давления  $u(p)$ , т.е. на величину показателя  $\nu$  в законе  $u = \nu p^\nu$ .

- Если положение  $u(\alpha)$  и форма кривой  $u(\alpha)$  не изменяются при увеличении давления, то показатель  $v$  не зависит от  $\alpha$ .
- Если положение  $u_{\max}$  сдвигается в сторону избытка горючего с увеличением давления, то показатель  $v$  растет с увеличением избытка горючего.
- Если положение  $u_{\max}$  сдвигается в сторону избытка окислителя с ростом давления, то показатель  $v$  падает с увеличением избытка горючего.
- Если кривая  $u(\alpha)$  становится более крутой при увеличении давления, то показатель  $v$  имеет максимум.

В реальных условиях может одновременно меняться и положение  $u_{\max}$  и вид кривой  $u(\alpha)$ .

### ***1.2.1.2 Зависимость скорости горения смесевых ЭМ от свойств компонентов***

Скорость горения смесевых ЭМ определяется количеством тепла, выделяющегося в зонах. Обычно, основное количество тепла, необходимого для распространения горения, выделяется в конденсированной фазе. Поэтому, чем больше количество тепла выделяется в конденсированной зоне, тем выше скорость горения систем. Важные факторы влияют на скорость горения систем: физико-химические свойства связующего и продуктов его разложения. Как показано выше, чем труднее газифицируется горючее, тем меньше теплоты требуется для разложения, нагревания и испарения газового продукта и, следовательно, тем сильнее скорость горения состава зависит от значения  $\alpha$ .

Самым важным фактором, определяющим влияние горючего на скорость горения, является реакционная способность продуктов его распада к горению с окислителем и продуктами разложения, т.е. температура плавления, температура разложения и продукты распада окислителя оказывают влияние на скорость горения систем. При разложении окислителя в жидком состоянии и при высокой температуре происходит наиболее тесное контактирование между компонентами и обеспечиваются оптимальные условия их взаимодействия. Если окислитель разлагается в твердом состоянии и при низких температурах, то часть

кислорода выходит из реакционной зоны, не прореагировав с горючим. В общем случае, скорость газификации компонентов играет меньшую роль в процессе горения.

Известно, что ФФС уже давно использовалась в качестве связующего для различных ЭМ, особенно для АОТ [1-6,26,27,48]. Она обеспечивает устойчивость горения пиротехнических составов и является дешевым полимером. Нами исследованы закономерности горения систем на основе нитратов различных металлов с различными связующими (СКН-40, поливинилбутираль ПВБ) без добавки и определили, что полученные образцы не горят при низком давлении (0,1-4 МПа). Такие данные также получены для порохов на основе  $\text{KNO}_3$  с нитроцеллюлозой (НЦ) [49]. Эти образцы начинают гореть только при добавлении сажи, катализатора или самой ФФС. Отличие смолы ФФС от других полимеров существует, возможно, только из-за ее молекулярной структуры и свойств.

### ***1.2.1.3 Зависимость скорости горения смесевых ЭМ от размера частиц компонентов***

Изучение зависимости скорости горения конденсированных смесей от размера частиц компонентов дает нам возможность регулировать скорость горения без изменения состава смеси, т.е. без изменения удельного импульса топлива [5,39]. В общем случае, скорость горения ЭМ без добавок зависит от размера как горючего, так и окислителя. Отметим, что в процессе обработки горючего (связующего и пластификатора) частично образуются прослойки между кристаллами окислителя. Размер прослоек пропорционально зависит от размера частиц окислителя, поэтому скорость горения смесевых систем зависит от размера окислителя.

Экспериментальные данные показывают, что за счет изменения размера частиц нелетучего компонента можно изменить скорость горения значительно сильнее, чем за счет изменения размера частиц летучего компонента. По данным работы [50] кривая скорости горения смеси  $\text{W}+\text{KClO}_4$  (90%+10%) от размера

окислителя  $u(d_{ок.})$  имеет плато при средних значениях  $d_{ок.}$ : скорость горения сильно зависит от размера при малых значениях  $d_{ок.}$  ( $u \sim 1/d$ ), затем при «средних»  $d_{ок.}$  скорость горения существенно снижается, при больших  $d_{ок.}$  зависимость  $u(d_{ок.})$  вновь приближается к  $u \sim 1/d$ . Наоборот, для газифицирующихся компонентов скорость горения слабо зависит от  $d_{ок.}$ . При средних  $d_{ок.}$  скорость горения сильно падает по мере увеличения  $d_{ок.}$ , а при больших  $d_{ок.}$  зависимость  $u(d_{ок.})$  вновь ослабляется [51]. При достаточно малых  $d_{ок.}$  и низких давлениях, степень смешения компонентов и скорость диффузии достаточно высоки и, следовательно, компоненты легко газифицируются и смешение этих компонентов успевает закончиться в зоне прогрева, в результате чего горение протекает в кинетическом режиме. Уменьшение значения  $d_{ок.}$  сначала приводит к небольшому увеличению скорости горения, а затем остается без изменения. Такая часть графика называется левым плато. При увеличении давления (и скорости горения) скорость диффузии уменьшается и, соответственно, левое плато на экспериментальных кривых  $u(d_{ок.})$  исчезает. Плато наблюдается при высоких давлениях, если опыты проводятся с еще более мелкодисперсными смесями (т.е., возможно, что плато наблюдается как при низких, так и при высоких давлениях, но его протяженность тем меньше, чем выше давление). Правое плато (при больших  $d$ ) связано с тем, что увеличение  $d$  сверх некоторых пределов уже не сказывается на процессах, протекающих в зоне влияния.

В работе [52] исследовали закономерность горения систем  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с полистиролом и плексигласом с различным значением  $\alpha$ . Установлено, что для систем с низким значением  $\alpha$  по мере уменьшения  $d_{ок.}$  скорость горения растет лишь до некоторого предела, а затем при некотором значении  $d_{ок.}$  проходит через максимум и падает. Такой результат можно объяснить тем, что при достаточно малых  $d_{ок.}$  соотношение компонентов в газовой зоне остается такое же, как и в исходной смеси, а с увеличением  $d_{ок.}$  в пределах зоны, влияющей на скорость горения, успевает газифицироваться и прореагировать лишь некоторая доля исходных компонентов. Тогда, скорость горения возрастает до тех пор, пока не

наступает снижение тепловыделения в результате уменьшения доли вещества, реагирующего в зоне влияния, и увеличения затрат тепла на прогрев частиц. Поэтому, для систем с низким  $\alpha$  кривая  $u(d_{ок.})$  имеет максимум. Для стехиометрических систем аналогичные процессы имеют место при увеличении значения  $d_{ок.}$  и снижении  $u$ . Отметим, что при достаточно низком значении  $\alpha$  в области малых  $d_{ок.}$  происходит падение  $u$  (по мере уменьшения  $d_{ок.}$ ).

Изменение размера частиц окислителя может по различному влиять на скорость горения систем. Если разложение окислителя происходит в жидком состоянии и разница между температурами плавления и интенсивного распада значительна, то размер практически не влияет на скорость горения. Если окислитель плавится и разлагается одновременно, то дисперсность окислителя влияет на скорость горения систем. Для некоторых систем характер влияния размера окислителя зависит еще и от значения  $\alpha$  [5].

#### ***1.2.1.4 Зависимость скорости горения смесевых ЭМ от давления***

Зависимость скорости горения от давления  $u(p)$  является важной характеристикой для конденсированных систем. Вид зависимости  $u(p)$  может быть различным [1-5,7]. С увеличением давления скорость горения может:

- монотонно возрастать;
- возрастать и стремиться к постоянному значению (этот тип кривой обычно наблюдается для пиротехнических составов);
- оставаться постоянной во всем интервале изученного давления;
- возрастать, затем оставаться постоянной (плато), после чего снова возрастать;
- возрастать до максимума, затем падать.

Между типами кривой зависимости нет резкой границы. Рост скорости горения с увеличением давления можно объяснить тем, что увеличение давления ускоряет реакции в газовой фазе. Падение скорости горения с ростом давления может быть связано с различными причинами.

### ***1.2.1.5 Влияние различных добавок на скорость горения ЭМ***

Скорость горения зависит от природы и количества окислительных агентов в зоне химических реакций, т.е. от скорости разложения окислителя. Одним из способов регулирования скорости горения является добавление каталитических добавок процесса распада окислителя. Скорость горения ЭМ можно изменять при помощи небольшого количества добавок. Отметим, что при обычной температуре для многих систем (особенно для композиций на основе  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) горение происходит только при достаточно высоком давлении. Катализаторы позволяют осуществить их горение даже при атмосферном давлении. Действие каталитических добавок усиливается при измельчении окислителя и при увеличении процента добавок (до 2-5%). Катализаторы обычно являются минеральными или органическими соединениями металлов, таких как медь, свинец, железо, хром или бор. Эффективность действия катализаторов зависит от давления.

Сажистый каркас с накопленным катализатором может увеличивать тепловой поток из газовой фазы за счет высокого коэффициента теплопроводности. Для баллистических порохов (БП) [53] в отсутствие сажи в реакционном слое к-фазы происходит агломерация частиц катализатора, приводящая к уменьшению каталитического эффекта. Роль сажи заключается в образовании структуры, которая препятствует слиянию частиц катализатора и на которой происходит накопление этих частиц.

В [54] установлено, что сажа может как увеличивать (на 10-20%) скорость горения при содержании от 0,1 до 1,5% сажи в составе, так и уменьшать её (на ~20%) при 5% сажи. Отрицательное влияние, возможно, связано с тем, что в присутствии сажи катализатор на поверхности горения может переходить из активной формы в неактивную. Авторы связывают такое двойственное влияние сажи с конкурирующими реакциями: экзотермическими, связанными с катализом реакции  $\text{C}+\text{NO}$  и её эндотермическим взаимодействием с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В [55] изучали влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на горение низкокалорийного БП как в индивидуальном виде, так и совместно с катализаторами и их сравнение с сажей. При давлениях 10 и 0,5 МПа в индивидуальном виде 1,5% УНТ увеличили скорость горения в 1,2 и 2,5 раза, а 1,5% сажи увеличили скорость горения в 1,0 и 1,8 раза, соответственно. Высокий каталитический эффект при использовании УНТ, возможно, обеспечивается структурой УНТ: образование нанокристаллов в виде нитей, содержащих внутреннюю полость, что улучшает их реакционную способность и теплопроводность, более чем превосходящую теплопроводность сажи. Для высококалорийного БП эффективность действия сажи и УНТ снижается с увеличением калорийности пороха, при этом УНТ обладают большой каталитической активностью по сравнению с сажей [56].

В [57] исследовано влияние сажи, многослойных УНТ в индивидуальном виде и совместно с катализатором на скорость смесевой системы на основе ПХА. Установлено, что сажа слабее влияет на эффективность катализатора, чем УНТ. Это, вероятно, связано с затруднением формирования сажистого каркаса из-за того, что зоны горения систем на ПХА более узкие, чем у БП. Большая каталитическая активность при использовании УНТ связана с интенсификацией реакций в к-фазе вследствие увеличения теплового потока из газовой фазы в к-фазу.

#### ***1.2.1.6 Влияние металлического горючего на скорость горения смесевых ЭМ***

Влияние металла на скорость горения ЭМ зависит от их состава, размера окислителя и металлического горючего [5,6,58]. По особенностям горения и воспламенения металлы разделяются на две категории:

- летучие металлы (например, Mg), при воспламенении которых не образуется защитной окисной пленки на всей поверхности;
- нелетучие металлы (например, Al, Be и Ti), образующие на поверхности плотный оксидный слой, который имеет более высокую температуру плавления и кипения, чем металл.

Горение металла осуществляется с момента воспламенения его частиц в атмосфере углекислого газа и парообразной воды. Минимальная температура этих частиц, наблюдаемая при тепловыделении, превышающем теплопотери в окружающую среду в процессе окисления металла, является температурой воспламенения. При этом существует время задержки воспламенения, которое обусловлено непосредственным прогревом металла от начальной температуры до температуры воспламенения.

При невысокой температуре наблюдается незначительная скорость окисления алюминия. Воспламенение частиц Al в высокотемпературной зоне достигается за счет разрушения однородного оксидного слоя. Например, чтобы воспроизвести данный процесс, необходимо довести  $Al_2O_3$  до состояния плавления при 2300 К, что повлечет за собой воспламенение частиц алюминия, а также увеличит количество окислителя на поверхности металла. Протекающая на границе металла с оксидом экзотермическая реакция окисления обеспечивает переход Al в газовую фазу благодаря саморазогреву частиц до температуры кипения. Стоит отметить, что в продуктах горения ЭМ температура воспламенения частиц Al ниже, чем температура плавления его оксида, и составляет 1300 К. В этом случае процесс воспламенения связан не только с плавлением оксидного слоя или его разрушением с помощью металла в паровой фазе, но и с нарушением однородности защитного слоя. Причиной деформации однородности слоя может быть различие между коэффициентами термического расширения алюминия и его оксида, из-за которого образуются трещины в оксидной оболочке при невысокой скорости нагрева от 8 до 10 К/с. С увеличением скорости нагрева свыше 20 К/с происходит резкое ускорение процессов растрескивания оболочки, которая становится тонкостенной, изрезанной и имеющей множество мелких швов и складок. Время пребывания частиц в зонах горения составляет миллисекунды, что определяет очень высокую скорость их прогрева ( $10^4$ - $10^5$  К/с), приводящую к растрескиванию пленки.

Поскольку период индукции в данном случае определяется, в основном, теплообменом частицы с окружающей средой, то его величина пропорциональна квадрату размера частиц. Повышение концентрации частиц в топливах способствует снижению температуры воспламенения частиц и уменьшению периода индукции.

Крупные частицы Al ( $>20$  мкм) оказывают слабое влияние на скорость горения композиций, иногда даже снижают ее (на 5-15%). Это, возможно, связано с тем, что крупные частицы не успевают сгорать в зоне влияния. Наоборот, достаточно тонкодисперсные порошки алюминия могут значительно (в 2-3 раза) повышать скорость горения.

Добавление мелкодисперсного металла к составам со слабой зависимостью скорости горения от давления усиливает эту зависимость. Напротив, если для исходного состава зависимость является сильной, металлические добавки ослабляют ее. Основная доля Al сгорает в зоне пламени, а оставшаяся - в зоне "догорания" с большой (по сравнению с зонами горения безметалльных составов) протяженностью (около 10 мм).

Температура воспламенения Mg составляет около 800 - 900 К, ниже, чем для Al. Прогрев малых частиц Mg до температуры плавления осуществляется быстро. Вокруг горячей частицы существует светящаяся зона диффузионного пламени. У больших частиц скорость роста температуры мала. На поверхности частиц накапливается слой оксида, имеющий пористую структуру, через который испаряющийся металл проникает в зону реакции и медленно сгорает.

Магний активно ускоряет процесс горения алюминия. Mg с Al образует прочные сплавы в любом соотношении. Горение сплавов алюминия с магнием является двухстадийным. Сначала происходит преимущественное выгорание Mg. Затем воспламеняется и горит Al. При горении частиц сплава наблюдаются взрывы частиц, при которых образуются более мелкие частицы, сгорающие значительно быстрее. Взрывы частиц происходят из-за различия температуры кипения Mg и Al. Степень расщепления частиц зависит от содержания Mg в

сплаве, а также от скорости подвода тепла к частице. При горении металлизированных составов происходит накопление, слипание и слияние частиц металла. С увеличением содержания металла в топливе явление слипания и слияния частиц становится более выраженным. При увеличении количества металла воспламенение частиц происходит при меньшей температуре, и это вызывает относительно большее увеличение скорости горения, чем при небольшом количестве металла. Влияние металла на скорость горения будет зависеть от состава композиций, состава сплава, его количества и дисперсности частиц.

## **1.2.2 Горение систем на основе неорганических нитратов**

### ***1.2.2.1 Горение систем на основе нитрата аммония***

Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (НА) неспособен самостоятельно к устойчивому горению в стеклянных трубках в приборе постоянного давления [1,7,11,39-45]. По данным Глазковой А.П. [46] чистый  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  не горит даже в стеклянных трубках большого диаметра (30 мм) при 100 МПа. Смесь НА с различными неорганическими и органическими добавками значительно увеличивает его способность к горению. Влияние неорганических добавок на горение НА было изучено в ряде работ [40,59,60], в которых было найдено, что наиболее эффективными катализаторами горения были производные шестивалентного хрома и галогениды металлов. Например, НА с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  горит даже при атмосферном давлении, а НА с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при малой плотности ( $1,2 \text{ г/см}^3$ ) горит с такой же скоростью, как и при максимальной плотности при давлении до 130 атм. НА с добавлением 7% NaCl устойчиво горит при давлении до 1,2 МПа. Другие хлориды щелочных и щелочноземельных металлов оказывают аналогичное действие.

Способность горения смесей на основе НА, особенно при низком давлении, сильно зависит от характера состава. Смеси на основе НА с древесным углем, древесиной мукой и сажой обладают наибольшей способностью к горению. НА со взрывчатым веществом АНФО не горит при давлении ниже 40

МПа [61], а при добавлении 4% угля смесь способна гореть при 1,7 МПа. Добавление угля к НА повышает его способность к горению: НА (96%) + 4% угля горит уже при атмосферном давлении. С увеличением количества угля скорость горения этой смеси увеличивается. Смесь с 15,8 % угля имеет  $u_{\max}$  на кривой  $u(\alpha)$  ( $\alpha \sim 1$  при содержании 7% угля в смеси) [39]. Отметим, что структура и свойства таких добавок, как угля, может немного отличаться в зависимости от материалов, из которых они были изготовлены, от метода производства и т. д., поэтому наблюдается их различное влияние на горение НА. Для многих смесей НА с углем и с катализаторами горения значение  $\nu$  в законе горения  $u=Vp^\nu$  в широком диапазоне давления от 1 до 100 МПа лежит в пределах 0,52-0,6. Введение хлоридов металлов или соединений хрома в смеси НА с древесным углем или сажей приводит к дальнейшему увеличению скорости горения.

Добавление взрывчатых веществ к НА дает смеси, способные устойчиво гореть, однако только при высоких давлениях. Таким образом, стехиометрическая смесь НА с тринитротолуолом (ТНТ) 80/20 (аммонит) начинает гореть только при 15 МПа [39], хотя адиабатическая температура пламени увеличивается (от 1240 К для чистого НА) до 2030 К (для смеси) - при 10 МПа. Введение 1% полиэтилена уменьшает предел низкого давления горения аммонита до 10 МПа и показывает важную роль дисперсии расплава при создании поверхностного слоя. Полимерная добавка подавляет дисперсию, тем самым увеличивая область нестационарного горения аммонита. Добавление галогенидов металлов к аммониту, как и в чистый НА, приводит к значительному увеличению скорости горения и снижению показателя  $\nu$  в законе горения.

В работах [62,63] проведены исследования закономерностей горения систем с НА (от 20% до 73%) на основе БП и каучука СКУ-90, пластифицированного нитроглицерином (НГЦ), динитратом диэтиленгликоля (ДНДЭГ) и динитротолуолом (ДНТ). Установлено, что в зависимости от скорости, теплоты горения связующих и давления, при котором происходит горение, НА может увеличивать или уменьшать их скорость горения. Чем ниже

энергетика базовых систем и больше содержание в нем НА, тем больше эффективность действия сажи на скорость горения.

Гидрокситерминированный простой полиэфир (НТРЕ) обычно используется для приготовления ЭМ на основе НА [7]. Скорость горения этих композиций составляет 1-3 мм/с при 10 МПа. Эти композиции без катализаторов горят нестабильно. Катализаторы разложения для НА такие, как триоксид хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и дихромат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), должны быть добавлены в состав, чтобы улучшить способность горения композиций.

В [64] были изучены закономерности горения различных систем на основе НА и катализатора, а также НА, катализатора и полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), НА, катализатора, НТРВ и перхлората аммония, НА, катализатора, НТРВ, перхлората аммония (ПХА) и Al. Установлено, что последовательное добавление ПХА и Al в каталитическую бинарную смесь НА/связующее приводит к увеличению скорости горения (с 3 до 5 и 8 мм/с при 10 МПа, соответственно), что сопровождается небольшим снижением показателя давления  $\nu$  (с 0,6 до 0,5). Добавление НТРВ, затем ПХА и Al приводит к появлению яркого пламени над поверхностью, причём градиент температуры увеличивается при переходе от бинарной смеси к многокомпонентным композициям. Скорость горения конечной композиции НА, ПХА, НТРВ и Al, имеющей высокую температуру пламени, практически так же чувствительна к изменению содержания катализатора разложения НА, как и простая бинарная композиция НА и НТРВ.

Политетрагидрофуран (РТНФ) не является энергетическим связующим веществом, однако это вещество является активным связующим ингредиентом для улучшения характеристик горения композитов на основе НА [65]. РТНФ/глицериновое связующее было эффективным материалом для улучшения производительности композитного топлива на основе НА. Топлива на основе НА/РТНФ/глицерин не горели в диапазоне давлений 0,5-7 МПа, они просто генерировали вспыхивающее пламя в момент воспламенения, но характеристики

горения этих топлив можно улучшать с помощью катализаторов. Характеристики горения топлива на основе НА с НТРВ/РТНФ были исследованы в работе [66]. Использование смеси НТРВ/РТНФ теоретически улучшает удельный импульс и адиабатическую температуру пламени топлив на основе НА. Скорость горения топлив на основе НА/НТРВ/РТНФ практически была такой же, как и для топлива НА/НТРВ. Эффективность смеси НТРВ/РТНФ по увеличению скорости горения не зависит от массовой доли РТНФ в этой смеси.

### ***1.2.2.2 Горение систем на основе нитратов различных металлов***

#### ***Горение дымного пороха***

В состав черного пороха входят 75-78 %  $\text{KNO}_3$ , 10-12 % S и 12-18 % C [1-3]. Линейная скорость горения чёрного пороха плохо охарактеризована, поскольку ее измерение затруднено, а также потому, что она зависит от используемого метода зажигания и изготовления. Скорость горения черного пороха сильно зависит от размера зерен и от плотности заряжения. При предельном прессовании скорость горения равна  $2,30\rho^{0,216}$  при диаметре заряда 7 мм и давлении 1-100 МПа [39]. Отметим, что скорость горения чёрного пороха слабо зависит от давления ( $v \sim 0,216$ ). Это возможно обуславливается тем, что большинство экзотермических реакций при горении идет в конденсированной фазе, а передача тепла горения в прогретый слой происходит непосредственно через твердые или жидкие продукты реакции и, следовательно, их скорость горения мало зависит от давления. Для смесей  $\text{KNO}_3$  с сажой зависимость скорости горения проходит через максимум при  $\alpha \sim 0,6$ , с уменьшением  $\alpha$  значение  $v$  уменьшается (с 1,05 при  $\alpha=1,05$  до 0,39 при  $\alpha \sim 0,30$ ).

При горении черного пороха интенсивное взаимодействие  $\text{KNO}_3$  с C происходит непосредственно в конденсированной фазе перед тем, как  $\text{KNO}_3$  начинает разлагаться [48,67]. Тогда ведущей зоной является конденсированная фаза, т.е. реакция, определяющая скорость горения, будет происходить не в газовой, а в конденсированной фазе. Из всех различных бинарных композиций черного порошка только смесь «древесный уголь/ $\text{KNO}_3$ » демонстрирует

самоподдерживающееся горение. В стехиометрическом составе для смеси древесного угля/ $\text{KNO}_3$  содержание С составляет около 16,5%, а максимальная скорость горения наблюдается при содержании 33,5% [68].

$\text{KNO}_3$  способен реагировать с С и S без его начального разложения по уравнениям:



суммарная реакция:  $10\text{KNO}_3 + 3\text{S} + 8\text{C} \rightarrow 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 6\text{CO}_2 + 5\text{N}_2$ .

Факторы, влияющие на скорость горения черного порошка, следующие [68-69]:

- Увеличение плотности пороха приводит к уменьшению линейной скорости горения (мм/с), но увеличивает массовую скорость горения (г/(см<sup>2</sup>.с)). Реакции регулирования скорости горения черного пороха происходят в к-фазе. Максимальная температура реакции (1250°С) достаточна для того, чтобы вызвать сублимацию или испарение большинства промежуточных и конечных продуктов.
- Вещества с плохой теплопроводностью, например, морской песок и каолин, снижают скорость горения черного пороха. Уменьшение, наблюдаемое для образцов, содержащих каолин, было больше, чем для образцов, содержащих морской песок, и это может быть связано с водой, присутствующей в каолине.
- Добавление вспомогательного органического топлива уменьшает скорость горения черного пороха.
- Изменение среднего размера частиц С оказало гораздо большее влияние на скорость горения смеси, чем изменение размера частиц  $\text{KNO}_3$ . Существенное изменение скорости горения (до 80%) может происходить в небольшом диапазоне (50 мкм) среднего размера частиц С. Меньший эффект, наблюдаемый для  $\text{KNO}_3$ , связан с более низкой температурой плавления  $\text{KNO}_3$  и участием расплавленного  $\text{KNO}_3$  в реакции.

- Зависимость скорости горения черного пороха от размера частиц в диффузионной области сильнее, чем в кинетической.

Для некоторых черных порохов на основе  $\text{NaNO}_3$  наблюдается экзотермическая реакция при более высокой температуре между расплавленным  $\text{NaNO}_3$  и адсорбированной S на C [70]. Наблюдается усиление данной реакции, когда вместо древесного угля используется сажа. Инфракрасные спектры показывают, что  $\text{CO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  являются основными газообразными и твердыми продуктами, соответственно. Установлено, что горение тройных смесей на основе  $\text{NaNO}_3$  на воздухе отличается от горения в атмосфере азота, когда происходит более медленный нагрев.

### ***Горение систем на основе $\text{KNO}_3$***

Закономерности горения топлив на основе  $\text{KNO}_3$  с НЦ-ДБФ ( $p/n=0,9; 1; 1,1$  и  $1,2$ ) и НЦ-триацетином (ТАЦ) были изучены в [71-73]. В качестве добавок использовали сажу К-354 и стабилизатор горения – гексацианоферрат калия (ГЦФК). Установлено, что закономерности топлив на основе НЦ-ТАЦ в основном аналогичны как для топлив на основе НЦ-ДБФ, величина  $v$  равно  $0,13-0,18$  в интервале давления  $0,4-16$  МПа. Авторы получили, что при давлении выше атмосферного скорость горения всех образцов без добавок практически одинакова. На образце на основе  $\text{KNO}_3$  и НЦ-ДБФ ( $p/n=0,9$ ) с сажей К-354 было изучено влияние различных стабилизаторов на скорость горения. Базовый образец начинает гореть лишь при давлении  $0,4$  МПа, а образцы с добавлением  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCO}_3$  и оксалата железа при атмосферном давлении не горят, при более высоком давлении эффективность этих добавок низкая. ГЦФК ускоряет и стабилизирует горение при низком давлении (менее  $0,3$  МПа), и снижает скорость горения для топлива с ТАЦ. Металлоорганическое соединение, содержащее медь и железо (например, ОМЖ), дает устойчивое горение при атмосферном давлении и повышает скорость горения в широком интервале давления.

В [74] проводили исследования на различных БП (при различных соотношениях НГЦ и НЦ, т.е. при различной теплоте сгорания) с  $\text{KNO}_3$  (до 60%). Установлено, что  $\text{KNO}_3$  оказывает качественно одинаковое влияние на скорость горения исследуемых порохов в области давления 1-20 МПа. До содержания 20-30%  $\text{KNO}_3$  скорость горения слабо (на 10-20%) растет, затем резко падает, особенно для высокоэнергетических образцов. На горение порохов с  $\text{KNO}_3$  сильно влияет алюминий. Это связано с высокой концентрацией окислительных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ) над поверхностью горения пороха, в которых происходит диффузионное сгорание частиц металла. На горение порохов с  $\text{KNO}_3$  также сильное влияние оказывает сажа, многократно увеличивая скорость горения в области низкого давления. При этом скорость слабо зависит от давления в интервале 2-10 МПа.

В работе [75] исследованы составы на основе  $\text{KNO}_3$  и активного связующего, состоящего из НЦ и ДНДЭГ. Различные добавки вводили в составы сверх 100%. Системы НЦ/ДНДЭГ/ $\text{KNO}_3$  не горят при атмосферном давлении, а при повышенном давлении горят очень медленно. Показано, что наиболее эффективной добавкой, повышающей устойчивость горения топлив, при атмосферном давлении является ФФС. Добавление ФФС в состав на основе  $\text{KNO}_3$  улучшает характеристики его горения. Топливо с увеличенным содержанием ФФС от 6% до 9,6% в составе, содержащем 67,3%  $\text{KNO}_3$ , горит со скоростью около 5 мм/с. Составы на основе активного связующего, содержащие ФФС, обладают рядом положительных свойств, например, повышенной устойчивостью горения при атмосферном давлении. В целом, на основании этого можно предположить, что главную роль в горении этих топлив играет смесь ФФС- $\text{KNO}_3$ .

Авторы работы [49] отметили, что композиции на основе другой неактивной связки (например, ПВБ) без сажи, содержащие 70%  $\text{KNO}_3$ , мало способны к горению, которое начинается лишь при давлении 1 МПа с очень низкой скоростью. На горение указанных композиций значительно влияют сажа

и ФФС, которые резко интенсифицируют горение систем, при этом скорость горения зависит от содержания  $\text{KNO}_3$ , сажи, ФФС, дисперсности сажи и от соотношения между ФФС и пластификатором. Нужно отметить, что соотношение между ФФС и пластификатором оказывает значительное комплекс свойств, такие как: скорость горения топлива, ОТС.

Опыты по изучению влияния ФФС на скорость горения смесей на основе  $\text{KNO}_3$  показали, что при изменении размера частиц компонентов скорость горения композиций может изменяться более, чем в 10 раз (от 0,9 до 12 мм/с при 0,1 МПа). Положение  $u_{\text{max}}$  на кривой  $u(\alpha)$  смещается в сторону избытка горючего: например, зависимость скорости горения АОТ на основе  $\text{KNO}_3$  и ФФС от  $\alpha$  в исследованном диапазоне давления 0,1-2 МПа проходит через максимум при  $\alpha \sim 0,72$  [48,76,77].

$\text{KNO}_3$  обычно используют для получения высокой тепловой энергии и высокой скорости горения топлив, в которых содержатся бор (В), титан (Ti) и цирконий (Zr) [7]. Максимальная температура адиабатического пламени и скорость горения систем В- $\text{KNO}_3$  достигаются при массовом отношении В к  $\text{KNO}_3 \sim 0,22$ . При давлении 0,1 МПа основными продуктами горения этих смесей являются  $\text{KBO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{BN}$ . Размер частиц В является доминирующим фактором при определении скорости реакции. Окисление частиц В происходит на его поверхности и поэтому частицы покрываются расплавленным слоем  $\text{B}_2\text{O}_3$ , внутренняя часть частицы В остается недоокисленной. Большая доля частиц В остается непрореагировавшей. Наблюдаемое плато горения вызвано неполным сгоранием частиц В из-за низкой концентрации  $\text{KNO}_3$  в системе. Необходимо использовать мелкие частицы В, чтобы получить высокую эффективность горения. Дисперсность частиц В является важным фактором для получения высокой температуры и высокой скорости горения. Скорость горения системы Ti- $\text{KNO}_3$  (массовое отношение Ti к  $\text{KNO}_3 \sim 0,33$ ) зависит от давления, а коэффициент  $\nu$  составляет приблизительно 0,8 в области давления 0,2-1,0 МПа. Скорость горения равна 1,0 мм/с при 0,2 МПа и 4,1 мм/с при 1,0 МПа. Скорость

горения системы Zr-KNO<sub>3</sub> (массовое отношение Zr к KNO<sub>3</sub> ~0,33) меньше зависит от давления, а коэффициент  $\nu$  составляет ~ 0 во всем исследуемом интервале давления. Следует отметить, что скорость горения системы Zr-KNO<sub>3</sub> в 10 раз выше, чем скорость горения Ti-KNO<sub>3</sub> при 1,0 МПа. Это различие можно отнести к различным процессам окисления: частицы Zr окисляются в конденсированной фазе расплавленного KNO<sub>3</sub>, а частицы Ti окисляются в газовой фазе продуктами газообразного KNO<sub>3</sub>. В общем, жидкая фаза реакции менее чувствительна к давлению, чем газофазные реакции, как и следовало ожидать.

### ***Горение систем на основе других нитратов металлов***

В большинстве работ были изучены закономерности горения для двойной смеси «нитрат/металл». Для смеси Mg/NaNO<sub>3</sub> скорость горения увеличивается с увеличением содержания Mg, а также с увеличением начальной температуры топлива [1,78-81]. Значение показателя давления  $\nu$  увеличивается с уменьшением содержания Mg. При соотношении Mg/NaNO<sub>3</sub>~70:30 значение показателя  $\nu$  близко к 0,03 и остается постоянным с изменением начальной температуры. При соотношении Mg/NaNO<sub>3</sub>~40:60 скорость горения зависит от давления и показатель степени  $\nu$  изменяется при изменении начальной температуры горения. Скорость горения смесей Mg/NaNO<sub>3</sub> зависит от соотношения компонентов смеси и размеров частиц Mg и NaNO<sub>3</sub>. Скорость горения смеси Mg/NaNO<sub>3</sub> с различным размером частиц Mg и NaNO<sub>3</sub> была изучена в [82]. Авторы установили, что добавление Mg с размером 50 мкм увеличивает скорость горения всех смесей при различном соотношении Mg/NaNO<sub>3</sub>. При введении мелкого NaNO<sub>3</sub> с размером 50 мкм скорость горения смеси достигает максимума при содержании 30% NaNO<sub>3</sub> и низкого значения при стехиометрическом соотношении (58% NaNO<sub>3</sub>). При использовании NaNO<sub>3</sub> с размером 250 мкм скорость горения постоянно увеличивается с увеличением содержания NaNO<sub>3</sub> и достигает максимума при стехиометрическом соотношении.

В зависимости от природы и количества добавки, природы, соотношения и дисперсности основных компонентов систем неорганические вещества (С, S и

т. д.) могут оказывать различное влияние на скорость горения смеси «нитрат/металл». По влиянию неорганических добавок устанавливаются следующие закономерности: действие добавок усиливается при измельчении окислителя, эффективность добавок усиливается с увеличением их содержания (в пределах 2-5%), эффективность действия добавок зависит от внешнего давления [39]. Для смесей окислителя и органического горючего введение неорганических добавок может изменять скорость горения в 2-3 раза. Неорганические добавки, ускоряющие распад окислителя, обычно увеличивают скорость горения двойных смесей окислителя и металла. Влияние добавок может проявляться по-разному в зависимости от содержания металлического горючего. Характер влияния неорганических добавок существенно зависит от формы и размеров частиц металлического горючего и окислителя.

В [83] исследовали влияние С в виде графита (10 мкм) на закономерность горения смеси Mg/NaNO<sub>3</sub>~70:30. Были сделаны следующие заключения: добавление С в виде графита до 2% в смесь Mg/NaNO<sub>3</sub> увеличивает скорость горения в результате экзотермических реакций окисления на поверхности горения, при содержании С более 2% при любом давлении скорость горения уменьшается. Изменение скорости горения объясняется изменением степени образования CO<sub>2</sub>/CO и концентрации графита.



Снижение скорости горения при наличии С объясняется тем, что окислительно-восстановительные реакции происходят гораздо раньше, чем диффундируют реактивные продукты в зону горения.

В [84] показано, что при давлении 1,5 МПа закономерность горения смесей Al, Zr, В, Mg с NaNO<sub>3</sub> также зависит от значения  $\alpha$ . Скорость горения смеси Zr-NaNO<sub>3</sub> уменьшается с увеличением концентрации NaNO<sub>3</sub>. Скорость горения и энергия смесей Al-NaNO<sub>3</sub> и В-NaNO<sub>3</sub> увеличиваются с увеличением концентрации NaNO<sub>3</sub>. На скорость горения топлив с большим количеством

металлического горючего наибольшее влияние оказывает Mg, затем Zr, B, Al, а при стехиометрическом соотношении скорость горения смеси с Al имеет наибольшее значение.

Для смесей  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (до 60 %) с Al или с Mg скорость горения достаточно большая: 8 мм/с для смеси с Mg и 4,9 мм/с с Al [1]. Горение этих смесей даёт большую удельную светосумму, что важно для осветительных целей. Пиротехнические и термические свойства смеси  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}$ , содержащие от 10 до 90% Mg, были изучены в [85]. Установлено, что смеси, содержащие от 20 до 70% Mg, горели стабильно. Максимальная скорость горения ( $16,5 \pm 0,2$  мм/с) достигалась при содержании 70% Mg. Температура воспламенения уменьшалась с  $640^\circ\text{C}$  для состава с 20% Mg до  $595^\circ\text{C}$  для 40% Mg. При дальнейшем увеличении концентрации Mg не наблюдались заметные изменения температуры воспламенения и смесь с 40% Mg имела самую высокую экзотермичность ( $7,28 \pm 0,01$  кДж/г).

В зависимости от скорости горения исходной двойной смеси органическая добавка оказывает различное влияние. Если смесь Mg (Al) + окислитель горит с низкой скоростью (до 1 мм/с), то органическая добавка увеличивает скорость ее горения. Снижение скорости горения быстрогорящих смесей с добавлением органической добавки объясняется тем, что добавка обволакивает частицы металла и препятствует его окислению в к-фазе, уменьшая тепловой эффект реакции в к-фазе, что приводит к снижению скорости горения [5,6]. Например, для смесей Mg,  $\text{NaNO}_3$  и органического горючего (нафталина) при постоянном значении массового отношения  $\text{Mg}/\text{NaNO}_3$  скорость горения зависит от массовых долей нафталина в составе: с ростом доли нафталина скорость горения смеси уменьшается, что связано с уменьшением эффективной поверхности [86]. Зависимость скорости горения от давления для смеси с различным количеством  $\text{NaNO}_3$  при постоянной доле нафталина имеет тот же характер, что и для двухкомпонентной смеси  $\text{Mg}/\text{NaNO}_3$ . Существует некоторое смещение положения максимума скорости горения в сторону уменьшения значения  $\alpha$ . Для

смесей Mg/NaNO<sub>3</sub> по степени снижения скорости горения органические добавки располагаются в следующий ряд: нафталин – парафин – антрацен – стеарин [5,6].

В [87] получено, что температура горения, сила света и скорость горения пиротехнических смесей Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg с фенольной смолой - C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub> (1594,5°С, 47235,6кд, 12,5мм/с) были больше, чем для систем с НЦ (1432,6°С, 3242,9 кд, 9,0 мм/с). Это происходит из-за различий в процессе разложения двух связующих, что приводит к существенным различиям протекания экзотермической реакции между фенольной смолой и окислителем до реакции Mg с окислителем. Было также продемонстрировано, что кислородный баланс не оказывает очевидного влияния на характеристики горения Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg/C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub> и Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg/НЦ. Для пиротехнических композиций на основе Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с Mg и органическим горючим (ФФС, НЦ, ПВХ, уротропин и уреофил) скорость горения (1,2-1,7 мм/с) значительно ниже, чем скорости двойной смеси (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg или Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg~30/70) [87-89].

### **1.3 Механизм горения ЭМ**

#### **1.3.1 Механизм горения БП**

Горение БП является сложным многостадийным процессом, протекающим в различных пространственных зонах [62,63]. Каждая зона отличается друг от друга физическими свойствами.

Первая зона называется прогретым слоем к-фазы. В этой зоне не происходят химические реакции, порох сохраняет свои химические свойства.

Во второй зоне - реакционном слое к-фазы при некоторой температуре основные компоненты пороха начинают разлагаться: с начала NO<sub>2</sub> отрывается от нитроэфиров (НЦ, НГЦ, ...), затем он реагирует с продуктами разложения и основными компонентами. В к-фазе выделяется 60-90% количества тепла, необходимого для распространения горения. Поэтому, эта зона является ведущей. Постепенно порох превращается в жидковязкую массу, а затем в аэрозольную смесь, называемую пародымогазовой зоной.

Значение температуры поверхности горения ( $T_n$ ) зависит от состава пороха и от давления (для пороха «Н»  $T_n$  от 500 К до 720 К). Протяжённость прогретого и реакционного слоёв к-фазы и время их существования зависят от скорости горения.

В пародымогазовой зоне протекают химические реакции между оксидами азота и промежуточными продуктами, а также распад остальных термостойких компонентов. Количество углерода (сажей), обуславливающее яркое свечение, увеличивается, поэтому эту зону ещё называют первичным пламенем. В конце этой зоны за счёт газификации всех твёрдых частиц свечение исчезает, затем газы заново светятся при  $T > 1800\text{К}$ . В результате чего, между первичным и вторичным пламенем появляется тёмная зона. Процесс горения заканчивается первичным пламенем, если  $P < 1$  МПа.

Если давление велико, газообразные продукты в темной зоне продолжают реагировать между собой с большой скоростью, за счёт чего возникает зона вторичного пламени.

При давлении выше 15 МПа первичное и вторичное пламени практически не делимы.

### 1.3.2 Механизм горения смесевых твердых топлив на основе $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Начальная стадия горения смесевых твердых топлив (СТТ) осуществляется в реакционном слое к-фазы аналогично горению БП. В этом слое протекают различные физико-химические процессы. Температура поверхности при  $P = 2\text{-}10$  МПа достигает 800-900 К, выше, чем у БП [39-41].

Для системы на основе  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  продуктами распада являются аммиак и пары хлорной кислоты. Эти газы находятся вблизи поверхности кристалла.



После реакционного слоя к-фазы идёт газовая зона. Существуют две области газовой зоны: первая - зона пламени, располагающаяся над кристаллами окислителя, вторая - зона диффузионного пламени, в которой выделяется 40-60% тепла от общего количества энергии.

При горении СТТ максимальная температура достигается в интервале давления от 1 до 2 МПа, а в случае БП без катализатора - от 4 до 6 МПа. Расстояние от поверхности горения до зоны с максимальной температурой для систем на основе  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  примерно в 30 раз меньше, чем для БП. Это можно объяснить тем, что оксиды азота (особенно  $\text{NO}$ ) как окислитель при горении БП в много раз менее активны, чем хлорная кислота и оксиды хлора при горении смесевых систем.

Скорость горения СТТ определяется кинетическими и диффузионными факторами. В зависимости от давления, состава топлива и размеров частиц компонентов роль этих факторов может изменяться. Например, при низком давлении и мелкодисперсных компонентах скорость горения определяется кинетическими факторами, так как компоненты могут легко диффундировать и перемешиваться до начала реакции. С увеличением давления скорость реакции возрастает, а коэффициенты диффузии и конвекции уменьшаются, поэтому диффузионные факторы лимитируют.

Существуют многие модели горения СТТ, которые имеют различные допущения, такие как: модель «обобщенного пламени» - над всей поверхностью горения располагается единое пламя заранее перемешанной смеси, и тепловой поток по всей поверхности одинаков, квазигомогенная модель - осредненная температура и одномерное ее распределение в зоне реакции к-фазы, скорость тепловыделения пропорциональна поверхности контакта горючего и окислителя, модель Саммерфильда - в глубине твердой фазы не протекают никакие экзотермические реакции, смешение продуктов распада происходит только в газовой зоне, газы окислителя и горючего выделяются в виде отдельных пузырьков, которые потом реагируют в атмосфере другого компонента.

### 1.3.3 Механизм горения систем на основе неорганических нитратов

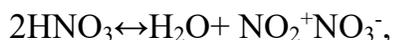
#### 1.3.3.1 Механизм горения систем на основе $NH_4NO_3$

Чтобы понять механизм горения НА, необходимо рассмотреть процессы, протекающие при его разложении. Распад НА начинается с переноса протона с образованием  $NH_3$  и  $HNO_3$ :

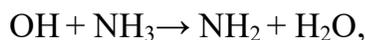
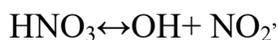


Кинетика этой реакции зависит от концентрации  $NH_4^+$ , т.е. от взаимодействия иона  $NH_4^+$  с молекулами  $HNO_3$ , но, в основном, с молекулами  $N_2O_5$  [42].

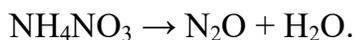
Распад НА может происходить по другому механизму, основанному на образовании  $NO_2^+NO_3^-$  [90]:



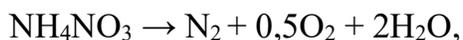
По мере повышения температуры ионный механизм разложения НА сопровождается радикальными реакциями:



Общая реакция для обоих механизмов разложения НА:



Кроме основной реакции, существуют побочные реакции распада НА [42]:



Тепловой эффект основного разложения НА при высокой температуре до газообразных продуктов составляет 49 кДж/моль (611 Дж/г). Согласно данным [91,92], 1 моль НА выделяет менее 0,2 моль  $N_2$  и около 0,8 моль  $N_2O$  при 320°C. Предполагалось, что тепловой эффект побочных реакций составляет более 125 кДж/моль, следовательно, общий тепловой эффект разложения чистого НА на газообразные продукты равен 67-71 кДж/моль или 837-877 Дж/г.

Предполагалось, что тепловой эффект разложения чистого НА будет достаточно для нагрева только до 570-590К, что меньше температуры диссоциации при атмосферном давлении (614К), т.е. горение НА происходит стационарно.

Введение катализаторов увеличивает температуру разложения НА, например, добавление 5% KF повышает температуру распада до 348<sup>0</sup>С [93]. Анализы газов показали, что в этом случае отношение  $N_2O/N_2$  уменьшается с 4,1 до 2-3,4. Поэтому, добавление веществ, которые увеличивают термостабильность НА, приводит к увеличению теплового эффекта разложения НА. НА с такими добавками становится способным к стабильному горению, хотя горение происходит более медленно, чем НА с добавками, которые катализируют разложение.

Добавление горючих также влияет на смещение реакций окисления аммиака и изменение окисления продуктов от оксидов азота до  $N_2$ . Так, древесный уголь, добавленный в НА, полностью удаляет свободный  $NH_3$  из газовой фазы [94]. Анализируя продукты горения смесей НА с древесным углем (84,2:15,8) и галогенидами, Глазкова [39] отметила, что  $NH_3$  был окислен первым в таких системах. Принимая этот факт с учетом механизма действия древесного угля (или сажи) на разложение НА, можно предположить, что возникают дополнительные реакции  $HNO_3$  с древесным углем/сажей и образуется сначала нитрит, который затем реагирует с  $NH_3$  с образованием спирта и  $NH_2NO$ . Окисленные фрагменты древесного угля подвергаются пиролизу с образованием  $H_2O$  и  $CO_2$  в качестве конечных продуктов. Также возможно предположить, что гидроксильные группы образуются на поверхности угля как ловушки для оксида азота, превращая его в нитрит, который затем реагирует с  $NH_3$ . Установленное влияние сажи (горючего) на параметры разложения НА можно применять для оценки влияния добавок органических взрывчатых соединений. Тем не менее, взрывчатые вещества способны к длительному горению и это свойство может играть определяющий фактор.

Системы на основе ПХА/НТРВ/Al хорошо горят и имеют хорошие механические характеристики, поэтому ПХА, НТРВ и Al также используют для улучшения способности горения композиций на основе НА. Добавление НТРВ, ПХА, и Al приводит к появлению яркого пламени над поверхностью, при этом существенно увеличивается температурный градиент при переходе от бинарной смеси к многокомпонентным составам. Скорость горения композиции НА/ПХА/НТРВ/Al, имеющей высокую температуру пламени, также чувствительна к изменению содержания катализатора разложения НА [64].

### ***1.3.3.2 Механизм горения систем на основе нитратов различных металлов Разложение нитратов металлов***

Обычно скорость распада нитрата металла зависит от различных факторов, таких как поляризирующая сила катиона, тип связи катиона с нитратной группой и фазовое состояние нитрата. Отметим, что при нагревании до определенной температуры  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  одновременно плавятся и разлагаются

В [95] получено, что при разложении  $\text{KNO}_3$  эндотермический пик при  $130^\circ\text{C}$  соответствует изменению кристалла от ромбической к тригональной структуре, а эндотермический пик при  $337^\circ\text{C}$  соответствует температуре плавления  $\text{KNO}_3$ .  $\text{KNO}_3$  плавится от температуры плавления до  $500^\circ\text{C}$ , но не разлагается и не газифицируется. Следовательно,  $\text{KNO}_3$  является стабильным в состоянии плавления в этом широком диапазоне температур.

В [96-98] проводили исследования дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГ)  $\text{KNO}_3$  в атмосфере азота. Получено, что разложение  $\text{KNO}_3$  происходит частично по двум стадиям при  $500^\circ\text{C}$ - $770^\circ\text{C}$  и  $770^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ . Потери массы составляли  $72,0 \pm 1,2\%$  при температуре от  $500^\circ\text{C}$  до  $770^\circ\text{C}$  и  $14,0 \pm 1,0\%$  от  $770^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$ . Соответственно, разложение  $\text{KNO}_3$  протекает следующим образом:



Отмечено, что  $K_2O$  не образуется до  $1000^\circ C$  и разложение завершается только при температуре выше  $1200^\circ C$  [97,99,100]. Реакция газификации  $KNO_3$  является эндотермическим процессом. Энергия активации  $KNO_3$  составляет  $146 \text{ кДж.моль}^{-1}$  [101].

Реакция разложения  $NaNO_3$ , возможно, происходит по следующим стадиям [1,101]:



В продуктах разложения  $NaNO_3$  наблюдался  $NO_2$ : чем выше температура нагревания, тем больше количество  $NO_2$  [102], так как при высоких температурах может протекать реакция:  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ . Энергия активации  $NaNO_3$ , определенная методом ТГА, равна  $153 \pm 21 \text{ кДж.моль}^{-1}$  [101].

Реакция распада  $CsNO_3$  протекает в интервале температур  $858-1123 \text{ К}$ .



Энергия активации разложения  $CsNO_3$  в диапазоне  $500-600^\circ C$  равна  $101,23 \text{ кДж/моль}$ , а в диапазоне  $600-700^\circ C$  -  $145,5 \text{ кДж/моль}$ .

Реакция разложения  $Sr(NO_3)_2$  имеет два механизма разложения в температурном интервале  $844-993 \text{ К}$  [95,103,104]:

$Sr(NO_3)_2 (ж.) \rightarrow SrO (тв.) + O_2 (г.) + NO (г.) + NO_2 (г.)$  при низкой температуре, близкой к температуре плавления.  $Sr(NO_2)_2$  образуется в качестве промежуточного продукта разложения и значительное его количество может быть найдено в золе низкотемпературных смесей.

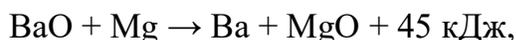


$Ba(NO_3)_2$  разлагается, подобно как  $Sr(NO_3)_2$ , по двум механизмам в интервале температур  $848-1051 \text{ К}$  [95,105,106]:

$Ba(NO_3)_2 (ж.) \rightarrow BaO (тв.) + O_2 (г.) + NO (г.) + NO_2 (г.)$  при низкой температуре, близкой к температуре плавления.



Тепло, выделяемое в результате реакции термического разложения, зависит от различных физико-химических свойств, таких, как химическая природа горючего и окислителя, их физические формы и размер частиц. Металлические частицы обычно используются в качестве компонентов горючего термического разложения. Когда металлические частицы окисляются газообразными фрагментами окислителя, образуется оксидный слой, который покрывает частицы. Если температура плавления оксидного слоя выше, чем у металлической частицы, слой металлического оксида предотвращает дальнейшую подачу фрагментов окислителя к металлу, и поэтому окисление остаётся неполным. Однако, если температура плавления оксидного слоя ниже, чем у металлической частицы, оксидный слой легко удаляется, и реакция окисления может продолжаться. Если в качестве горючих применяют очень сильные восстановители - Mg или Al - может произойти более глубокий распад нитрата и горение [1,107-109].



Для  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  разложение может происходить в 3 стадии в различном интервале температуры [5,110].

Первая стадия:  $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PbO}] + \text{O}_2 + 4\text{NO}_2$ , при  $T=539-632\text{K}$ ;

Вторая стадия:  $2[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PbO}] \rightarrow [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}] + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NO}_2$ , при  $T=625-719\text{K}$ ;

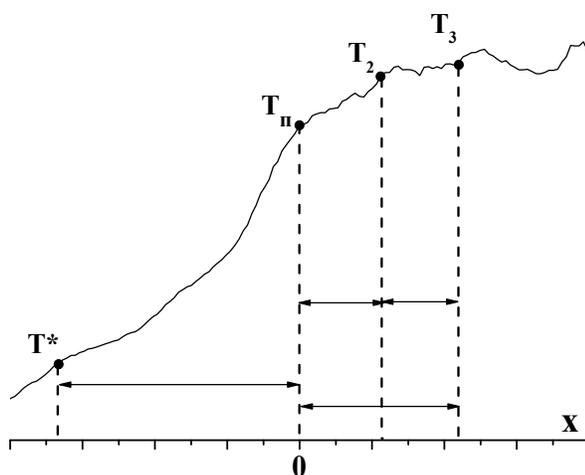
Третья стадия:  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}] \rightarrow 6\text{PbO} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NO}_2$ , при  $T=688-809\text{K}$ .

Из-за перекрытия диапазонов температур дальнейшее удаление газовых продуктов будет приводить к исчезновению низшего оксида и формированию более высокого, в результате чего устанавливается новое равновесие. В настоящее время очень мало известно о структуре оксинитратов. Возможно, формулу можно написать следующим образом:



### *Механизм горения систем на основе нитратов металлов*

В [48,77,111] была сформулирована модель горения изученных составов на основе  $KNO_3$  и ФФС, пластифицированной триэтиленгликолем ТЭГ + диоктилсебагинатом (ДОС) (рис. 1.1). Получено, что при горении в к-фазе происходит взаимодействие  $KNO_3$  с продуктами распада ФФС, а пластификаторы испаряются и окисляются в газовой зоне кислородом, выделившимся при распаде оставшегося  $KNO_3$ . Эти составы имеют высокую температуру поверхность горения (1305 К при 0,1 МПа) и узкую зону (~27 мкм) газовых реакций. Для исследованных составов необходимое количество тепла для распространения горения выделяется в к-фазе, т.е. скорость их горения определяется реакциями в к-фазе.



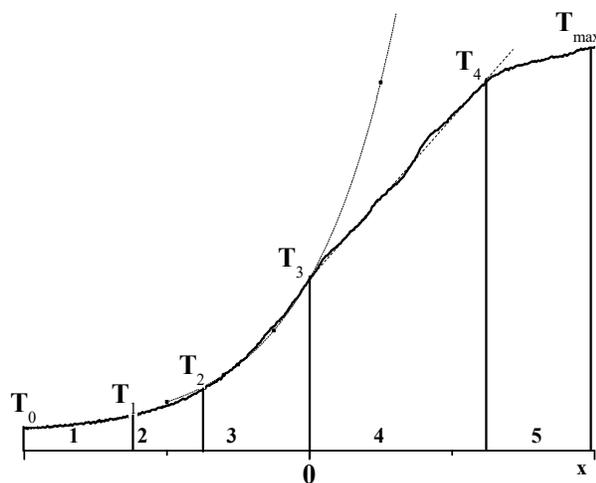
**Рисунок 1.1** – Температурный профиль горения образцов на основе  $KNO_3$  и ФФС, пластифицированной ТЭГ + ДОС при атмосферном давлении

Механизм горения для пиротехнических смесей «нитрат/металл» был детально изучен. Рассмотрим пример механизма горения двойной смеси Mg с  $NaNO_3$  [78-81]. Стоит отметить, что данные компоненты имеют различия в показателях температуры, например,  $NaNO_3$  плавится при температуре ~581К, а разлагается при 870К в отличие от Mg, процессы плавления и кипения которого происходят при 932К и 1380К, соответственно. Можно сказать, что Mg пребывает в конденсированном состоянии, когда  $NaNO_3$  уже находится в процессе разложения. На поверхности горения шашки было обнаружено наличие

нитрита и кислорода, что свидетельствует о разложении нитрата. В результате этого газообразный поток кислорода уносит с собой капли  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{Mg}$ , которые начинают воспламеняться у поверхности смеси, переходя в диффузионную область горения. При горении частиц  $\text{Mg}$  и его продуктов выделяется большое количество тепла, что дает прирост температуры, при этом образуются кондуктивные и радиационные тепловые потоки, направленные к поверхности горения системы. Одновременно с горением  $\text{Mg}$  происходит дальнейший нагрев и интенсивное разложение  $\text{NaNO}_2$ . Также в результате задержки некоторых частиц  $\text{Mg}$  на поверхности системы происходит тепловыделение. В совокупности кондуктивного и радиационного потоков с тепловыделением в результате получают определенную компенсацию затрат тепла на разогрев смеси до температур разложения  $\text{NaNO}_3$  и плавления  $\text{Mg}$ . Можно предположить, что основное количество тепла выделяется при горении  $\text{Mg}$  в атмосфере газообразных продуктов разложения окислителя и теплоприход в конденсированную фазу не играет существенной роли. Горение смеси  $\text{Mg}/\text{NaNO}_3$  очень сильно зависит от тепла конденсированной фазы и температуры в зоне реакции [78]. Снижение содержания  $\text{Mg}$  увеличивает агломерацию металлических частиц и приводит к снижению температуры конденсированной фазы и протяженности зоны реакций, что приводит к падению скорости горения. Изменение начальной температуры смеси может привести к изменению степени агломерации металла и количеству тепла, выделяемого конденсированной фазой, что приводит к высокой температурной чувствительности скорости горения в системе.

Н.А. Силин [5,6,94] предложил, что горение пиротехнических составов на основе неорганических нитратов с добавлением  $\text{Mg}$  протекает в различных зонах: зоне прогрева, зоне суммарно-экзотермических реакций в  $\kappa$ -фазе, на границе раздела газовой и  $\kappa$ -фазы и зоне экзотермических реакций в пламени. Было показано, что частицы окислителя и металлического горючего не горят с одинаковой температурой.

М.М. Аршим была предложена модель горения пиротехнических составов с металлическим горючим, в которой условно процесс горения разделяют на 3 зоны в к-фазе и 2 зоны в пламени [5,6,112]. В этом случае суммарно-экзотермические процессы, протекающие в к-фазе, являются определяющими. В первую зону к-фазы теплового прогрева поступает тепло из второй зоны путём теплопроводности. Температура горения увеличивается от  $T_0$  до  $T_1$  – температуры, при которой теплофизические характеристики состава не изменяются. Повышение температуры продолжается в 2-ой зоне от  $T_1$  до  $T_2$ . В этой зоне начинают протекать фазовые и химические превращения исходных компонентов. Часть тепла в зону 2 поступает из зоны 3 теплопроводностью и излучением пламени, а другая часть тепла выделяется в самой зоне (рис. 1.2).



**Рисунок 1.2** – Модель горения металлизированных пиротехнических составов

В пространственной зоне возникают пустоты за счёт переноса частиц металлов и окислителя в зону пламени. Температура увеличивается от  $T_2$  до  $T_3$ . Тепло в зону 3 поступает за счёт теплопроводности и излучением, а также выделяется в самой зоне. Исходные компоненты и промежуточные продукты продолжают реагировать между собой.

Большое количество тепла процесса горения выделяется в пародымогазовой зоне 4, в которой завершается распад частиц окислителя и органического горючего, а также происходит испарение и окисление металлов.

Таким образом, экзотермические процессы, протекающие во второй, третьей и четвертой зонах оказывают большое влияние на скорость горения состава.

Максимальная температура достигается в зоне 5, в которой выделяется основная часть тепла процесса горения. Однако, эта зона находится довольно далеко от поверхности горения, поэтому она не оказывает сильного влияния на скорость горения состава.

#### **1.4 Постановка задач работы**

В литературном обзоре показано, что неорганические нитраты широко используются в составе ЭМ различного назначения. Очевидно, что для разработки различных высокоэффективных объектов на их основе необходимо знать закономерности горения и возможности их регулирования составов. Такие данные имеются для дымного пороха и для систем на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Горение АОТ на основе  $\text{KNO}_3$  изучено, в основном, при атмосферном давлении, при котором работают генераторы пожаротушащего аэрозоля. Отметим, что закономерности горения систем на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  отличаются очень сильно, а горение систем на основе нитратов различных металлов изучено недостаточно и в основном имеются данные для двойных смесей «окислитель/металл». Поэтому систематическое исследование закономерностей и механизма горения систем на основе нитратов металлов является актуальным как в практическом отношении, так и в научном плане для расширения знаний по механизму и закономерностям горения ЭМ.

В данной работе проведено систематическое исследование горения систем на основе одного и того же горючего-связующего (ФФС пластифицированная ДБФ) и различных нитратов щелочных (калия, натрия, цезия) и щёлочноземельных (бария, стронция) металлов, а также на основе нитрата свинца. Последний представляет интерес в том плане, что свинец и его соединения оказывают существенное каталитическое влияние на горение баллистических топлив, окислителем которых являются оксиды азота. Выбор указанного связующего обусловлен тем, что на его основе разработаны

высокоэффективные АОТ, заряды из которых получаемые с использованием вальцевания и проходного прессования, обладают высокими механическими характеристиками и плотностью близкой к расчетной. Это обеспечивает послойное горение зарядов в широком интервале давления.

Для выяснения закономерностей и механизма горения смесевых систем на основе различных нитратов необходимо было выполнить следующие исследования:

- рассчитать термодинамические характеристики всех составов с различным соотношением горючего и окислителя (т.е. при различном значении  $\alpha$  – коэффициент избытка окислителя) и при различном давлении;
- экспериментально исследовать зависимость скорости горения систем от различных факторов: давления, соотношения между окислителем и горючим (значения коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ ), и дисперсности окислителя;
- определить зависимость экспериментальной температуры горения систем от значения  $\alpha$ ;
- определить структуру и параметры в волне горения систем для установления ведущей стадии в процессе горения;
- изучить влияние металлических горючих (алюминия и его сплава с магнием) на скорость горения исследуемых систем, так как они применяются широко в системах на основе неорганических нитратов;
- Изучить катализ горения систем с различным значением  $\alpha$  в широком интервале давления.

Многие столетия во всем мире чрезвычайно жизненно важной проблемой является борьба с пожарами. Поэтому разработка эффективных способов борьбы с пожарами была, есть и будет являться актуальной задачей. В настоящее время для объемного пожаротушения наряду с традиционными способами эффективно используют аэрозольный метод. Аэрозоль образуется при сгорании АОТ в газогенераторе и на его частицах происходит обрыв цепных реакций,

протекающих в пламени, в результате чего горение прекращается. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны высокоэффективные АОТ на основе  $\text{KNO}_3$  или его смеси с  $\text{KClO}_4$ , скорость горения которых регулируется их составом и катализаторами горения. Однако, возможности увеличения скорости горения таких топлив не установлены, что может ограничивать их применение. Можно полагать, что использование быстрогорящих АОТ в газогенераторах обеспечит равномерное и быстрое заполнение защищаемых объемов, в том числе продуваемых воздухом. Поэтому одной из важных задач работы являлась разработка быстрогорящих АОТ, обладающих высокой ОТС при атмосферном давлении.

## 2 Методическая часть

### 2.1 Свойства компонентов исследования

- ✓ **Нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ )** - бесцветное вещество в кристаллическом состоянии, нелетучее, гигроскопичное без запаха [114]. Гигроскопическая точка  $\text{KNO}_3$  при комнатной температуре равна  $\sim 91,7\%$ . При нагревании выше  $128,8^\circ\text{C}$   $\text{KNO}_3$  из ромбической переходит в гексагональную систему, теплота перехода  $\Delta H_{\text{переход}}=5,04$  кДж/моль.  $\text{KNO}_3$  практически не токсичен для живых организмов. Основные свойства  $\text{KNO}_3$ : молекулярная масса  $M=101,1$  г/моль, теплота образования  $\Delta H_{\text{f}}^0=-494,0$  кДж/моль, теплоемкость  $C_p=950$  Дж/(кг·К) - при 300К, теплота плавления  $\Delta H_{\text{пл}}^0=96,9$  кДж/кг,  $S^\circ_{298}=132,9$  Дж/(моль·К), теплопроводность  $\lambda=0,72$  Вт/(м·К), плотность  $\rho=2,109$  г/см<sup>3</sup> [11,115-116].
- ✓ **Нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ )** - бесцветные прозрачные кристаллы с ромбоэдрической или тригональной кристаллической решеткой без запаха [117]. Температура перехода  $\text{NaNO}_3$  из альфа- в бета-модификацию  $\sim 276^\circ\text{C}$  [11]:  $\Delta H_{\text{переход}}=3,4$  кДж/моль. Основные свойства  $\text{NaNO}_3$ :  $\Delta H_{\text{f}}^0=-467,7$  кДж/моль,  $C_p=1040$  Дж/(кг·К) при 300 К [115],  $\lambda=1,36$  Вт/(м·К),  $\Delta H_{\text{пл}}^0=15,09$  кДж/моль (при  $T=579,6$  К),  $\rho=2,257$  г/см<sup>3</sup>.  $\text{NaNO}_3$  обладает высокой гигроскопичностью, что затрудняет использование этого вещества в пиротехнике.
- ✓ **Нитрат бария ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )** - бесцветные кристаллы с кубической решеткой [11,119]. Основные свойства  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ :  $M=261,337$  г/моль,  $C_p=570$  Дж/(кг·К) при 300 К [117],  $\lambda=0,63$  Вт/(м·К), температура плавления  $T_{\text{пл}}\sim 590-595^\circ\text{C}$  (с разложением),  $\Delta H_{\text{пл}}=203,5$  кДж/кг,  $\Delta H_{\text{f}}^0=-978,6$  кДж/моль,  $\rho=3,24$  г/см<sup>3</sup>.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  среднетоксичен: ПДК =0,5 мг/м<sup>3</sup>.
- ✓ **Нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$**  - бесцветные кристаллы кубической сингонии [120]. Основные свойства:  $M=211,63$  г/моль,  $\rho=3,0$  г/см<sup>3</sup>,  $C_p=149,91$  Дж/(моль·К) [117],  $\Delta H_{\text{f}}^0=-984,08$  кДж/моль,  $S^\circ_{298}=194,6$  Дж/(моль·К),  $\lambda=0,92$  Вт/(м·К).

- ✓ **Нитрат цезия CsNO<sub>3</sub>** - бесцветные кристаллы [121]. Существуют две кристаллической формы CsNO<sub>3</sub>. Температура перехода из гексагональной модификации в кубическую (бета-альфа) 151,5-154°C,  $\Delta H_{\text{переход}}=3,6$  кДж/моль [11]. Основные свойства:  $M=194,91$  г/моль,  $T_{\text{пл.}}=414^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}}=585^\circ\text{C}$ ,  $\rho=3,66$  г/см<sup>3</sup>,  $\lambda=0,34$  Вт/(м·К),  $C_p^\circ=95,8$  Дж/(моль·К),  $\Delta H_f^\circ=-505,7$  кДж/моль,  $S_{298}^\circ=153,7$  Дж/(моль·К),  $\Delta H_{\text{пл.}}^\circ=13,8$  кДж/моль. В вакууме возгоняется без разложения.
- ✓ **Нитрат свинца Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** - в обычном состоянии представляет собой порошок белого цвета или бесцветные кристаллы [122]. Основные свойства:  $M=325,27$  г/моль,  $T_{\text{пл.}}=270^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}}=270^\circ\text{C}$ ,  $\rho=4,53$  г/см<sup>3</sup>,  $\Delta H_f^\circ=-451,7$  кДж/моль,  $S_{298}^\circ=217,9$  Дж/(моль·К). Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> классифицируется как категория 2А (вероятно, канцерогенное соединение для человека) [11]. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> должен постоянно находиться под контролем.
- ✓ **Перхлорат калия KClO<sub>4</sub>** –  $M=138,5$  г/моль,  $\rho=2,52$  г/см<sup>3</sup> при 15°C,  $T_{\text{пл.}}$ (с разложением)= $610\pm 10^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f^\circ=-432,42$  кДж/моль,  $C_p^\circ=108$  Дж/(моль·К). При температуре 293-310°C происходит полиморфное превращение KClO<sub>4</sub>:  $\Delta H_{\text{переход}}=13,76\pm 0,17$  кДж/моль.
- ✓ **Фенолформальдегидная смола C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>** - новолачная термопластичная разновидность [123]. Основные свойства:  $M=200$  г/моль,  $\rho=1,25-1,38$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{\text{пл.}}=80-110$  °C,  $T_{\text{разл.}}=300-350$  °C,  $\Delta H_f^\circ=-3113,4$  кДж/кг. В настоящей работе использовали смолу СФ-0112 (до 3% свободного фенола).
- ✓ **Дибутилфталат (ДФФ)** - (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>), бесцветное соединение, не изменяющееся и не разлагающееся при нагревании до температуры кипения [124-126]. Основные свойства:  $\Delta H_{\text{исп.}}=-289,5$  Дж/г при температуре 150°C, при 25°C  $\rho=1,047$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{\text{кип.}}^0$  (20 мм. рт. ст.)=205-210°C,  $n_D^{20}=1,488-1,4925$ ,  $T_{\text{вспышки}}=166^\circ\text{C}$ . ДБФ обладает малой токсичностью. Зависимость давления от значения  $T_{\text{пл.}}$  для ДБФ в интервале температур от 298 К до 473 К имеет формулу:  $\ln(p) = 28,15 - 9692/T_{\text{пл.}}$ .

- ✓ **Фторопласт (Ф-4)** - рыхлое, волокнистое вещество белого цвета, обладает максимальной химической стойкостью среди известных материалов [127]. На него не действуют кислоты, щелочи и растворители. До 260<sup>0</sup>С невзрывоопасен, не гигроскопичен. При хранении способен к слеживанию, слипанию, образованию агломератов. Основные свойства: молекулярная масса 20000-1000000 г/моль,  $\Delta H_f^0 = -8094,7$  кДж/кг,  $\rho = 2,15-2,24$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{пл.} = 270-327^0$ С,  $T_{разл.} = 425^0$ С,  $C_p^0 = 1,04$  Дж/(г.К).
- ✓ **Стеарат кальция (StCa) (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca** - растворяется в бензине, толуоле, скипидаре, горячем спирте, эфире, диспергируется в маслах, непожароопасен [128,129].  $M = 607,02$  г/моль,  $\rho = 1,08$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{пл.} = 180^0$ С,  $\Delta H_f^0 = -4567$  кДж/кг,  $C_p^0 = 1,64$  Дж/(г.К).
- ✓ **Салицилат меди (Сал.Сu) - C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>** - вещество зеленого цвета.  $M = 315,229$  г/моль,  $\rho = 2,96$  г/см<sup>3</sup>,  $\Delta H_f^0 = -3085,3$  кДж/кг. Размер частиц Сал.Сu  $\leq 5$  мкм.
- ✓ **Салицилат никеля (Сал.Нi), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>** –  $M = 305,517$  г/моль,  $\Delta H_f^0 = -4704,1$  кДж/кг. Размер частиц Сал.Нi  $\leq 1$  мкм.
- ✓ **Фталат меди свинца ФМС (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>CuO<sub>5</sub>Pb)** - мелкодисперсный порошок бирюзового или зеленого цвета:  $\Delta H_f^0 = -2791,4$  кДж/кг,  $M = 450,863$  г/моль. Размер частиц ФМС  $\leq 5$  мкм.
- ✓ **Фталат никеля свинца ФНС (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub>Pb)** -  $\Delta H_f^0 = -4928,8$  кДж/кг,  $M = 685,462$  г/моль.
- ✓ **Сажа УМ-76** - технический углерод,  $S_{уд} \sim 170$  м<sup>2</sup>/г.
- ✓ **Углеродные нанотрубки ТМ и ТМД** - нитевидные и наномасштабные образования поликристаллического графита цилиндрической формы: внешний диаметр 10-30 нм, внутренний диаметр 5-15 нм, удельная поверхность  $\geq 270$  м<sup>2</sup>/г, длина ТМ  $\geq 2$  мкм, а длина ТМД  $\geq 20$  мкм.
- ✓ **ПАМ-4** - сплав Al<sub>3</sub>Mg<sub>4</sub>,  $S_{уд} \sim 0,24$  м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц ПАМ-4  $\sim 40$  мкм.
- ✓ **АСД-4** - Аллюминиевые сферические порошки с  $S_{уд} \sim 0,34-0,38$  м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц АСД-4  $\sim 15$  мкм.

- ✓ АСД-6 - Аллюминиевые сферические порошки с  $S_{уд} \sim 0,5-0,65 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний размер частиц АСД-6  $\sim 8 \text{ мкм}$ .

## 2.2 Термодинамическое проектирование систем

Прежде, чем приступить к практическому изготовлению образцов, характеристики всех предполагаемых составов были аналитически проанализированы по программе RealWin [130], которая, имея обширную базу данных по компонентам и их термодинамическим характеристикам, позволяет найти такие характеристики готовых образцов как расчетная температура горения, состав продуктов сгорания, коэффициент избытка окислителя и другие параметры.

## 2.3 Методы исследования

### 2.3.1 Методика изготовления образцов

#### *Смешение компонентов*

Окислители предварительно высушивали и смешивали со смолой и технологическими добавками, после чего к ним добавляли пластификатор. Полученная масса тщательно перемешивалась до состояния мокрого песка. Далее полученную массу вальцевали при определенном межвалковом зазоре.

#### *Вальцевание*

Вальцевание проводили на вальцах, состоящих из вальц-аппарата и электрического привода. Смесь компонентов помещали между валками. Зазор регулировался с помощью специального механизма, который приводился ручным управлением. Регулирование числа оборотов производили реостатом и фиксировали с помощью вольтметра. На вторичных приборах фиксируется температура валка и распорное усилие. Вальцевание проводили при температуре от 70 до 80°C.

Вальцевали в режиме движения валков навстречу друг другу. В начале необходимо установить определенный зазор в зависимости от дисперсности компонентов и минимальную скорость валков для образования полотна. В конце

увеличивали скорость валков  $\sim 10$  и прогоняли полотно 25 раз с целью образования структурной сетки и гомогенизации.

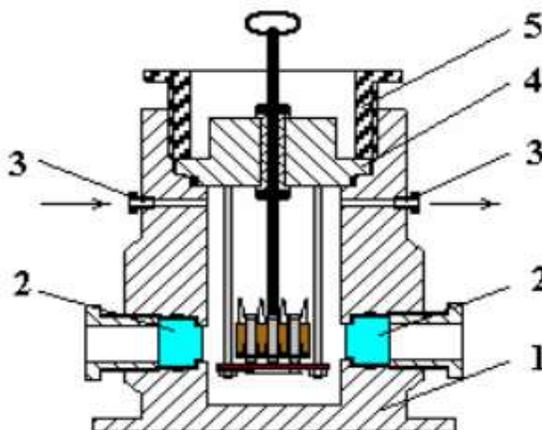
### ***Прессование***

Прессование шнуров из порохового полотна проводили на универсальной разрывной машине ZD 10/90 (пресс). Пресс состоит из двух основных частей: пульта управления и механической части, находящейся в специальной бронекабине. Пресс 10/90 позволяет развивать нагрузки до 10 тонн, имеет 6 индикаторных диапазонов с различной точностью измерений, оборудован регулятором изменения скорости от 0,05 до 100 мм/мин. Прессование проводилось на втулках диаметром  $d \sim 7$  мм из матрицы диаметром  $D=33$  мм.

### **2.3.2 Метод определения скорости горения образцов в бомбе постоянного давления**

#### ***Устройство бомбы постоянного давления***

Основной частью лабораторной установки для определения скорости горения образцов при умеренно-повышенных давлениях является прибор постоянного давления ППД (рис. 2.1).



**Рисунок 2.1 – Прибор постоянного давления**

Прибор представляет собой толстостенный металлический сосуд (1) из легированной стали. В нижней части корпуса расположены два окна, герметично закрытые шлифованными блоками из органического стекла (2). В средней части корпуса имеются отверстия (3), предназначенные для подачи и сброса газа. В

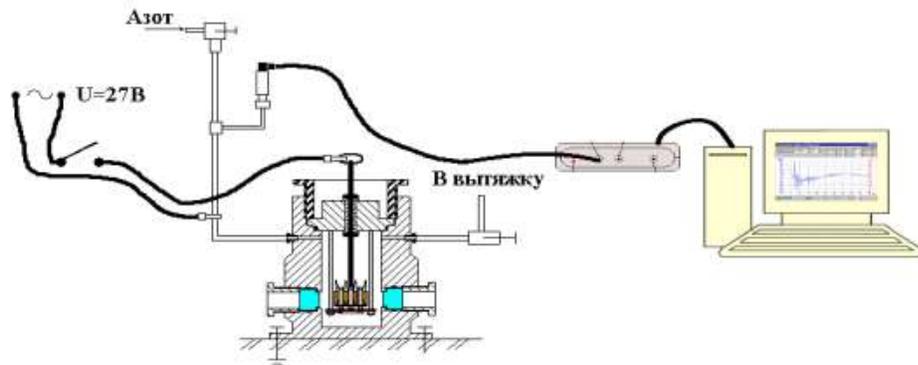
корпус прибора вставляется пробка (4), на которой собраны устройства для крепления и воспламенения 8-ми образцов. В пробке имеется несколько изолированных электрических выводов для подключения внешних электрических цепей. Закрепление пробки в корпусе осуществляется с помощью накидной гайки (5). Требуемое давление создается подачей в ППД сжатого инертного газа, в качестве которого чаще всего используется азот [131].

### ***Подготовка образцов***

Эксперимент проводили на цилиндрических (без канала) шашках пороха диаметром  $\sim 7$  мм и заданной высотой  $h \sim 15$  мм. Заряды бронировали по боковой поверхности.

### ***Методика определения скорости горения в ППД***

Скорость горения определяется по приросту давления методом угловых точек. Используются датчик давления "Карат-ДИ" и цифровой осциллограф "ADC В-480", подключенный к компьютеру. Общая схема процесса представлена на рис. 2.2.

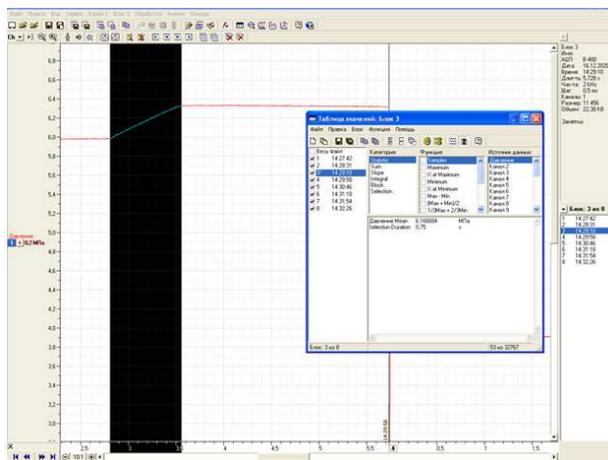


**Рисунок 2.2** – Блок схемы измерения скорости горения

Процесс горения образца фиксируется в виде осциллограммы  $P=f(\tau)$  (рис. 2.3), на которой видны 2 угловые точки: первая соответствует началу горения заряда, вторая - концу горения. Зная длину сгоревшего образца, вычисляется средняя скорость горения при среднем давлении.

Для обеспечения надежных результатов при определении скорости горения по приросту давления необходимо:

- Обеспечить мгновенное и одновременное по поверхности воспламенение и погасание заряда.
- Точно (до 0,1 мм) измерять длину сжигаемых образцов.



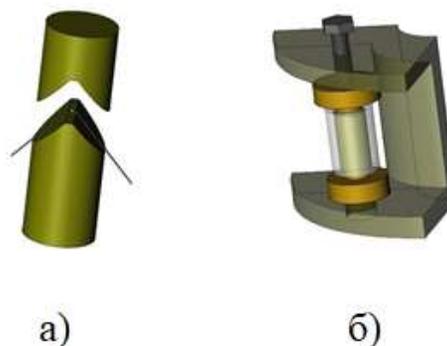
**Рисунок 2.3** – Типичная осциллограмма зависимости давления от времени горения образцов

### 2.3.3 Метод определения температуры и температурного профиля в волне горения образцов

#### *Изготовление термопары*

Температурный профиль и температуру горения в волне горения образцов определяли по методике [132] с помощью термопар, состоящих из сплавов W с содержанием Re 5% и 20%. Рабочий спай термопары получали дуговой сваркой проволоочки диаметром 50 мкм и 25 мкм на металлической пластине с помощью вольфрамового стержня. Полученные термопары диаметром 25 мкм распрямляются и прокатываются на ручных вальцах. В результате получают ленточные термопары толщиной 5-7 мкм и шириной ~70 мм для определения температурного профиля.

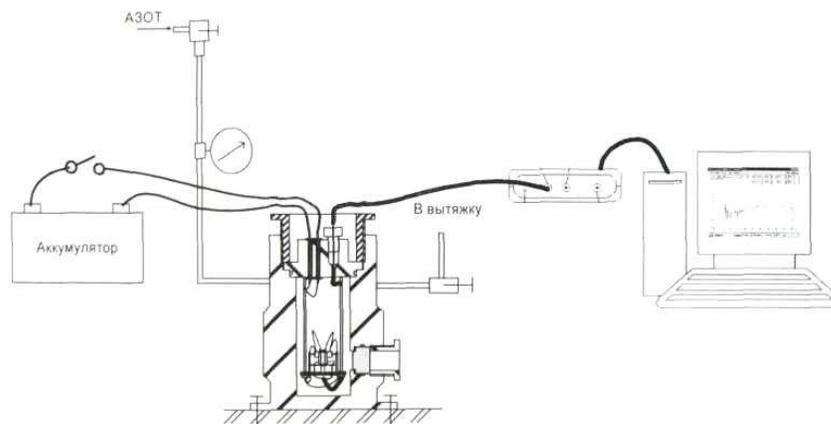
**Подготовка образцов.** Полученный пороховой шнур диаметром 7 мм режется на образцы длиной 20 мм. Для размещения термопары в образце его (после предварительного нагрева) разрезали ножом в виде «ласточкиного хвоста» (рис. 2.4 а).



**Рисунок 2.4** – Образец с термопарой (а) и струбцина с образцом (б)

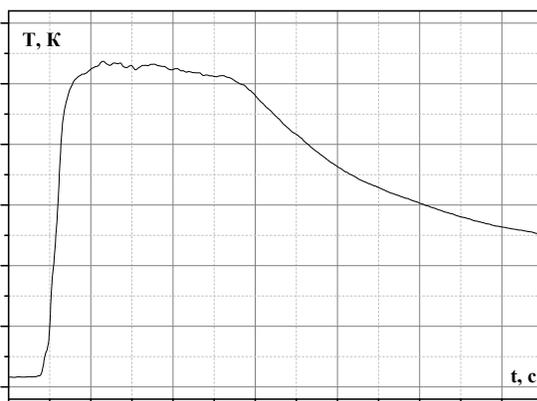
Термопара помещалась в образец таким образом, чтобы спай находился в центре площадки шириной около 1 мм, образовавшейся при срезе. Для бронирования и качественного склеивания образца его помещали в плексигласовую трубку и зажимали в струбцине (рис. 2.4 б), термостатировали в печи при температуре  $\sim 75-80^{\circ}\text{C}$  в течение 45-60 минут. Во время термостатирования образца его постепенно поджимали для полного прилегания пороховой массы к бронировке. Образец охлаждали в струбцине, периодически поджимая его.

**Проведение эксперимента.** Сжигание зарядов проводили в ППД. К пробке с помощью двух полых трубок крепиться столик, на котором размещается образец с системой поджигания и контакты для подсоединения термопары (рис. 2.5).



**Рисунок 2.5** – Блок схемы измерения температурного профиля и температуры горения

Осциллограф "ADC В-480, подключается с помощью коаксиального кабеля через разъем BNC, расположенный на крышке. Азот подается из баллона с высоким давлением в ППД для создания необходимого давления. В результате исследования получается осциллограмма зависимости термо-ЭДС (в милливольтках) от времени (в секундах), далее с помощью преобразований и формул получаем конечную зависимость температуры горения заряда от расстояния (или от времени) (рис. 2.6).



**Рисунок 2.6** – Типичная осциллограмма  $T(x)$

### 2.3.4 Метод термогравиметрического анализа (ТГА)

Термогравиметрический анализ проводили с помощью программы «METTLER TOLEDO STAR SYSTEM» на термогравиметрическом анализаторе, фиксирующем изменение массы при повышении температуры. Изученный образец помещается в специальном тигле. Эксперименты проводили в атмосфере азота, скорость нагрева составляла  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур от 0 до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.5 Методика определения ОТС образцов

Опыты по определению ОТС проводили в герметичном стальном шкафу с дверью из органического стекла, объемом 300 литров. В качестве имитатора очага пожара использовали «спиртовку» ( $d \sim 3,2$  мм). В закрытом шкафу сжигали образец, затем усредняли аэрозоль в течение 20 секунд двумя 7-и лопастными вентиляторами диаметром 100 мм. Эксперименты показали, что за 20 секунд при перемешивании достигается 90% максимальной оптической плотности аэрозоля,

которая сохраняется в течение 15 минут после выключения вентиляторов. ОТС оценивали путем определения зависимости времени погасания пламени горелки от массы ( $m$ ) сгоревшего АОТ в установке. За характеристику ОТС ( $\text{г/м}^3$ ) принимали массу сгоревшего образца  $m^*$ , при которой происходит характерный излом на зависимости  $t(m)$ , отнесенной к единице защищаемого объема:  $\text{ОТС} = m^*/0,3$ . Чем меньше значение этого параметра, тем лучше ОТС.

### 3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1 Зависимость скорости горения систем от давления и значения коэффициента $\alpha$

##### 3.1.1 Термодинамические расчеты образцов

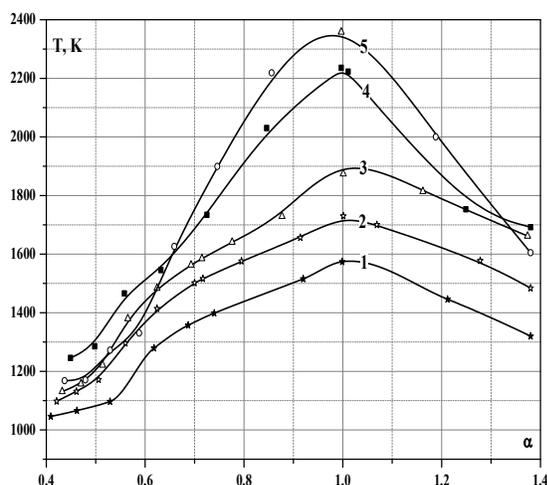
Исследованы образцы, значительно отличающиеся коэффициентом избытка окислителя ( $\alpha$ ). В качестве горюче-связующего для всех образцов была использована фенолформальдегидная смола, пластифицированная дибутилфталатом (ФФС/ДФФ=1,5:1). Для улучшения физико-механических и технологических характеристик в образцы вводили 1,5% Ф-4 и 0,5% StCa.

**Таблица 3.1** – Свойства различных нитратов и массовая их доля в образцах при различном значении  $\alpha$

Нитрат	М, г/моль	$\Delta H_f$ кДж/моль	$\Delta H_f$ кДж/г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$K_6$ , %	Массовая доля нитрата (%) в образце с различным значением $\alpha$		
						0,4	0,72	1
$KNO_3$	101,0	-493,4	-4,885	2,11	39,6	64	78,5	84,5
$NaNO_3$	85,0	-467,8	-5,503	2,26	47,0	60,5	75,5	82,3
$CsNO_3$	194,9	-505,9	-2,590	3,68	20,5	77	87,0	90,8
$Ba(NO_3)_2$	261,3	-985,0	-3,740	3,24	30,6	69,5	82,5	87,3
$Sr(NO_3)_2$	211,6	-983,9	-4,650	2,99	37,8	65,5	79,5	85
$Pb(NO_3)_2$	331,2	-451,7	-1,364	4,53	24,2	74	85,5	89,5

Термодинамические расчёты показали, что при всех давлениях наибольшую расчетную температуру горения при  $\alpha$  от 0,4 до 1,0 имеют образцы на основе  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$ , а наименьшую – образцы на основе  $CsNO_3$  (табл. 3.2, рис. 3.1), в которых содержится наименьшее количество органического горючего и соответственно наименьшее содержание в продуктах горения высокоэнтальпийных веществ –  $CO_2$  и  $H_2O$  по сравнению с образцами на основе нитратов других металлов (табл. 3.3). Отметим, что сравниваемые образцы отличаются по содержанию в продуктах горения конденсированных соединений. По теплоте горения: наибольшую имеют образцы на основе  $NaNO_3$  и  $KNO_3$  (2582 Дж/г и 2961 Дж/г, соответственно), а наименьшую – образец на

основе  $\text{CsNO}_3$  – 1550 Дж/г (данные для образцов с  $\alpha \sim 0,72$  – табл. 3.4).



**Рисунок 3.1** – Зависимость расчетной температуры горения образцов от значения  $\alpha$  при атмосферном давлении: 1-  $\text{CsNO}_3$ ; 2-  $\text{KNO}_3$ ; 3-  $\text{NaNO}_3$ ; 4-  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; 5-  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

При атмосферном давлении для образцов с  $\alpha \sim 1$  расчетная температура горения ( $T_p$ ) образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  равна 2359К, а на основе  $\text{CsNO}_3$  – 1574К (табл. 3.2). С увеличением давления до 18 МПа значение  $T_p$  образцов при  $\alpha \sim 1$  с  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  увеличивается на 569-602К, а для образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  – в меньшей степени – на 176-374К.

**Таблица 3.2** – Расчетная температура горения образцов на основе различных нитратов

P, МПа	$T_p$ (К) образцов на основе (при $\alpha \sim 0,4-1,0$ )					
	$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{CsNO}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
0,1	1040-1732	1109-1872	1046-1574	1163-2242	1168-2359	1006-2234
4	1261-2141	1294-2310	1224-1997	1382-2362	1351-2479	1210-2380
10	1320-2243	1353-2409	1282-2110	1440-2555	1412-2515	1273-2447
18	1384-2301	1370-2461	1315-2176	1490-2616	1454-2535	1317-2513

**Таблица 3.3** – Энтальпия образования основных конденсированных продуктов

продукт	$\Delta H_f$ , кДж/г	продукт	$\Delta H_f$ , кДж/г	продукт	$\Delta H_f$ , кДж/г
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-8,304	KOH	-7,604	K <sub>2</sub> O	-3,864
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-10,670	NaOH	-11,415	Na <sub>2</sub> O	-6,710
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-3,482	CsOH	-2,711	Cs <sub>2</sub> O	-1,121
BaCO <sub>3</sub>	-6,188	Ba(OH) <sub>2</sub>	-5,556	BaO	-3,648
SrCO <sub>3</sub>	-8,313	Sr(OH) <sub>2</sub>	-7,936	SrO	-5,695

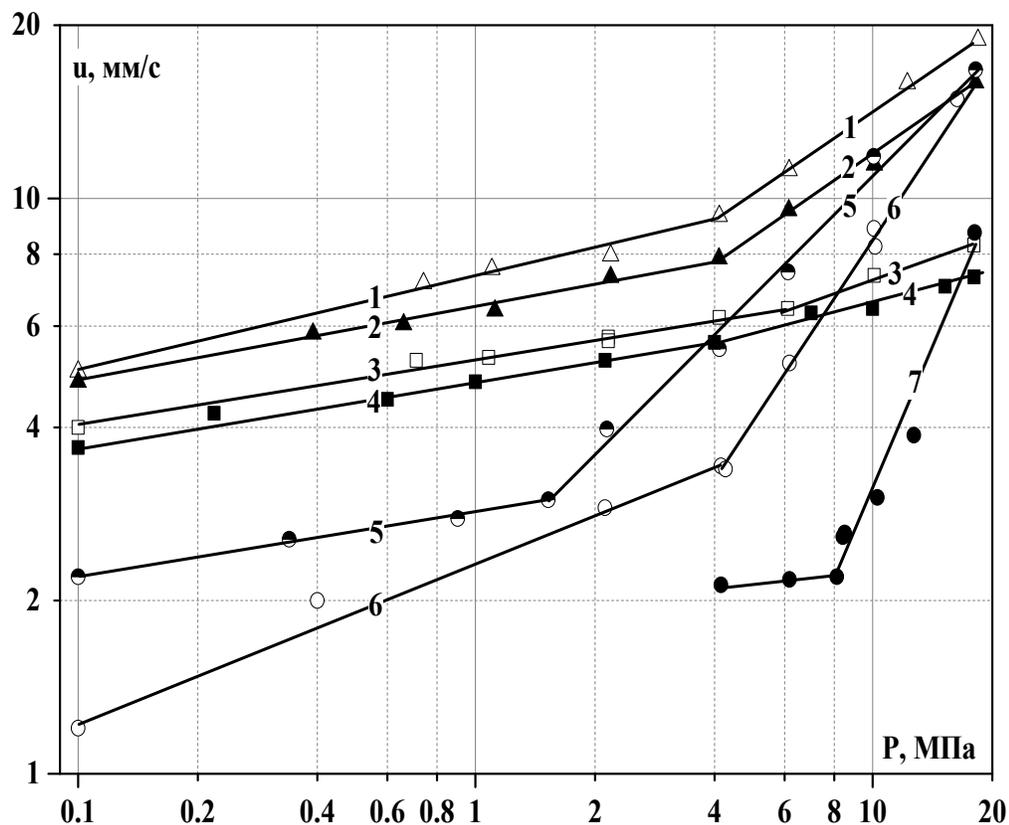
**Таблица 3.4** – Состав основных продуктов и расчетная температура горения образцов с  $\alpha \sim 0,72$  при атмосферном давлении

на основе KNO <sub>3</sub>		на основе NaNO <sub>3</sub>		на основе CsNO <sub>3</sub>		на основе Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		на основе Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
продукт	моль/кг	продукт	моль/кг	продукт	моль/кг	продукт	моль/кг	продукт	моль/кг
CO(г)	7,00	CO(г)	7,72	CO(г)	4,32	CO(г)	6,31	CO(г)	7,51
CO <sub>2</sub> (г)	3,09	CO <sub>2</sub> (г)	3,73	CO <sub>2</sub> (г)	1,91	CO <sub>2</sub> (г)	3,89	CO <sub>2</sub> (г)	4,54
H <sub>2</sub> O(г)	3,37	H <sub>2</sub> O(г)	4,54	H <sub>2</sub> O(г)	1,58	H <sub>2</sub> O(г)	3,71	H <sub>2</sub> O(г)	4,51
KF(г)	0,53	NaF(г)	0,39	CsF(г)	0,57	BaF <sub>2</sub> (г)	0,17	SrF <sub>2</sub> (г)	0,11
KOH(г)	1,24	NaOH(г)	0,33	CsOH(г)	1,36	BaO(к)	2,82	SrO(к)	3,62
CaO(к)	0,01	CaO(к)	0,01	CaO(к)	0,01	CaO(к)	0,01	CaO(к)	0,01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	2,59	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	3,08	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	1,18	BaCO <sub>3</sub> (к)	0,00	SrCO <sub>3</sub> (к)	0
Q <sub>т</sub> , Дж/г	2582	2961	1550	2025	2473				
C <sub>р</sub> , Дж/г·К	1,46	1,76	0,88	1,10	1,30				
T <sub>р</sub> , К	1516	1585	1378	1736	1850				

Где, Q<sub>т</sub> - теплота горения образца, Дж/г; C<sub>р</sub> – средняя теплоемкость образца, Дж/г·К.

### 3.1.2 Зависимость скорости горения образцов от давления и коэффициента избытка окислителя $\alpha$

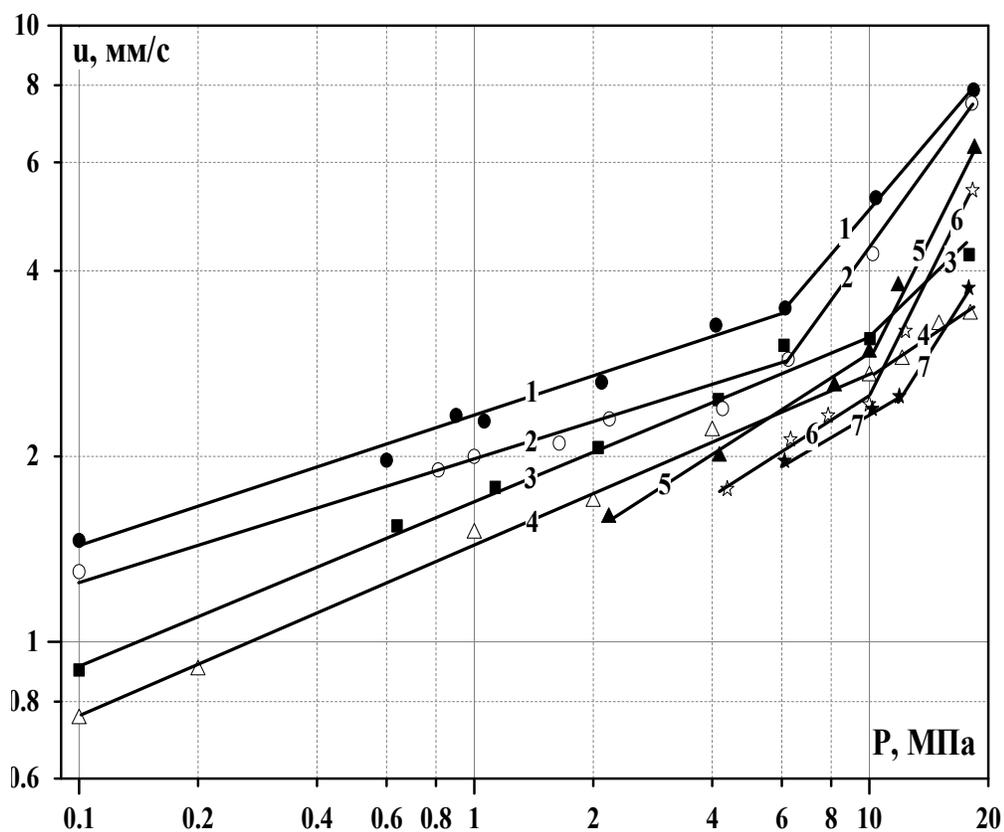
Для изучения зависимости скорости горения образцов от давления использовали фракцию окислителей с размером частиц 90-160 мкм. Образцы изготавливались с использованием вальцевания при межвалковом зазоре 0,6 мм и последующего проходного прессования полотна. Зависимость скорости горения (u) образцов от давления (p) выражали формулой горения  $u = Vp^\nu$ . Точность определения скорости горения составляла  $\pm 2\%$ .



**Рисунок 3.2** – Зависимость скорости горения образцов на основе  $KNO_3$  от давления при различном значении  $\alpha$ : 1- $\alpha \sim 0,72$ ; 2- $\alpha \sim 0,62$ ; 3- $\alpha \sim 0,46$ ; 4- $\alpha \sim 0,40$ ; 5- $\alpha \sim 0,91$ ; 6- $\alpha \sim 1,0$ ; 7- $\alpha \sim 1,19$

**Таблица 3.5** – Скорость горения и значение  $\nu$  образцов на основе  $KNO_3$

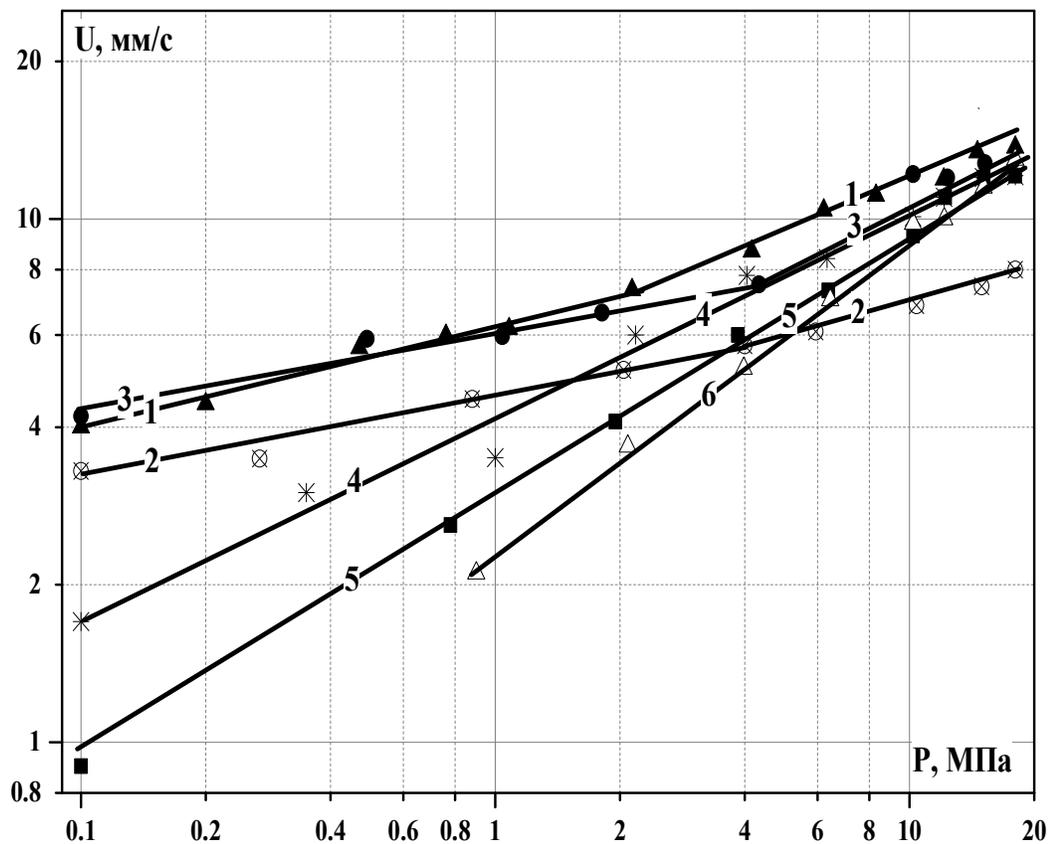
$\alpha$	В	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	Скорость горения $u$ , мм/с при $p$ , МПа		
				0,1	4	10
0,40	4,82	0,11	0,1-4,0	3,7	5,6	6,6
	4,47	0,17	4,0-18			
0,46	5,22	0,11	0,1-6,0	4,1	6,1	7,4
	4,23	0,24	6,0-18			
0,62	6,30	0,12	0,1-4,1	4,8	7,8	12,0
	4,05	0,47	4,1-18			
0,72	7,45	0,16	0,1-4,1	5,0	9,3	14,3
	4,74	0,48	4,1-18			
0,91	2,84	0,11	0,1-1,5	2,2	5,8	10,9
	2,18	0,70	1,5-18			
1,00	2,39	0,28	0,1-4,2	1,2	3,4	8,5
	0,76	1,05	4,2-18			
1,19	1,95	0,06	4,0-8,1	-	2,1	3,3
	0,09	1,56	8,1-18			



**Рисунок 3.3** – Зависимость скорости горения образцов на основе  $\text{NaNO}_3$  от давления при различном значении  $\alpha$ : 1- $\alpha \sim 0,72$ ; 2- $\alpha \sim 0,80$ ; 3- $\alpha \sim 0,46$ ; 4- $\alpha \sim 0,40$ ; 5- $\alpha \sim 0,91$ ; 6- $\alpha \sim 1$ ; 7- $\alpha \sim 1,11$

**Таблица 3.6** – Скорость горения и значение  $\nu$  образцов на основе  $\text{NaNO}_3$

$\alpha$	В	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	Скорость горения u, мм/с при p, МПа		
				0,1	4	10
0,40	1,44	0,28	0,1-10	0,8	2,1	2,8
	1,03	0,42	10-18			
0,46	1,71	0,28	0,1-10	0,9	2,5	3,3
	0,89	0,54	10-18			
0,72	2,33	0,21	0,1-6,1	1,5	3,2	5,0
	0,92	0,74	6,1-18			
0,80	1,97	0,18	0,1-6,4	1,3	2,5	4,3
	0,55	0,89	6,4-18			
0,91	1,16	0,41	2,2-10	–	2,1	3,0
	0,18	1,22	10-18			
1,00	0,89	0,47	4,4-10	–	–	2,4
	0,11	1,33	10-18			
1,11	1,02	0,36	6,1-11,9	–	–	2,3
	0,21	1,00	11,9-18			



**Рисунок 3.4** – Зависимость скорости горения образцов на основе  $CsNO_3$  от давления при различном значении  $\alpha$ : 1- $\alpha \sim 0,72$ ; 2- $\alpha \sim 0,40$ ; 3- $\alpha \sim 0,60$ ; 4- $\alpha \sim 0,80$ ; 5- $\alpha \sim 0,88$ ; 6- $\alpha \sim 1$

**Таблица 3.7** – Скорость горения и значение  $\nu$  образцов на основе  $CsNO_3$

$\alpha$	В	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	Скорость горения u, мм/с при p, МПа		
				0,1	4	10
0,40	4,57	0,15	0,1-4,0	3,2	5,7	6,9
	4,18	0,22	4,0-18			
0,60	6,10	0,15	0,1-4,3	4,2	7,5	10,7
	4,08	0,42	4,3-18			
0,72	6,33	0,21	0,1-2,2	4,1	8,7	11,5
	5,76	0,30	2,2-18			
0,80	4,13	0,39	0,1-18	1,7	7,1	10,1
0,88	2,93	0,51	0,1-18	1,0	5,9	9,5
1,00	2,29	0,60	1,0-18	–	5,3	9,1

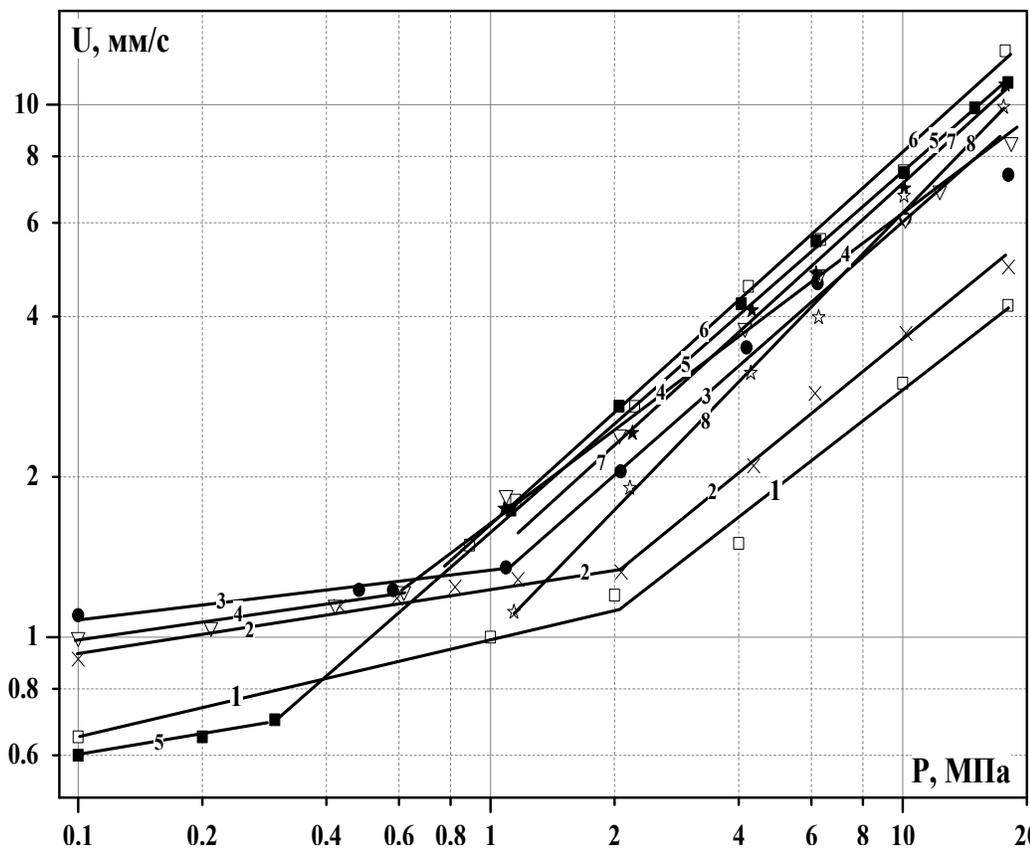
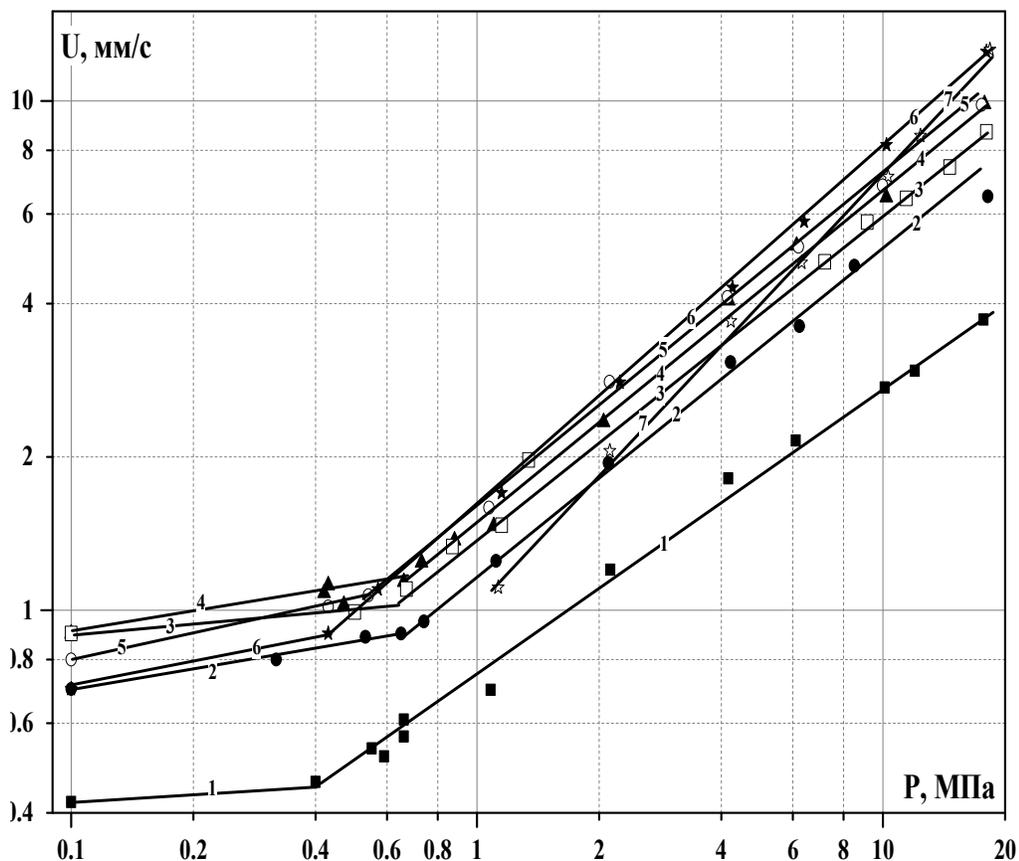


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости горения образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  от давления при различном значении  $\alpha$ : 1- $\alpha \sim 0,40$ ; 2- $\alpha \sim 0,46$ ; 3- $\alpha \sim 0,57$ ; 4- $\alpha \sim 0,72$ ; 5- $\alpha \sim 0,91$ ; 6- $\alpha \sim 1$ ; 7- $\alpha \sim 1,14$ ; 8- $\alpha \sim 1,25$

Таблица 3.8 – Скорость горения и значение  $\nu$  образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$

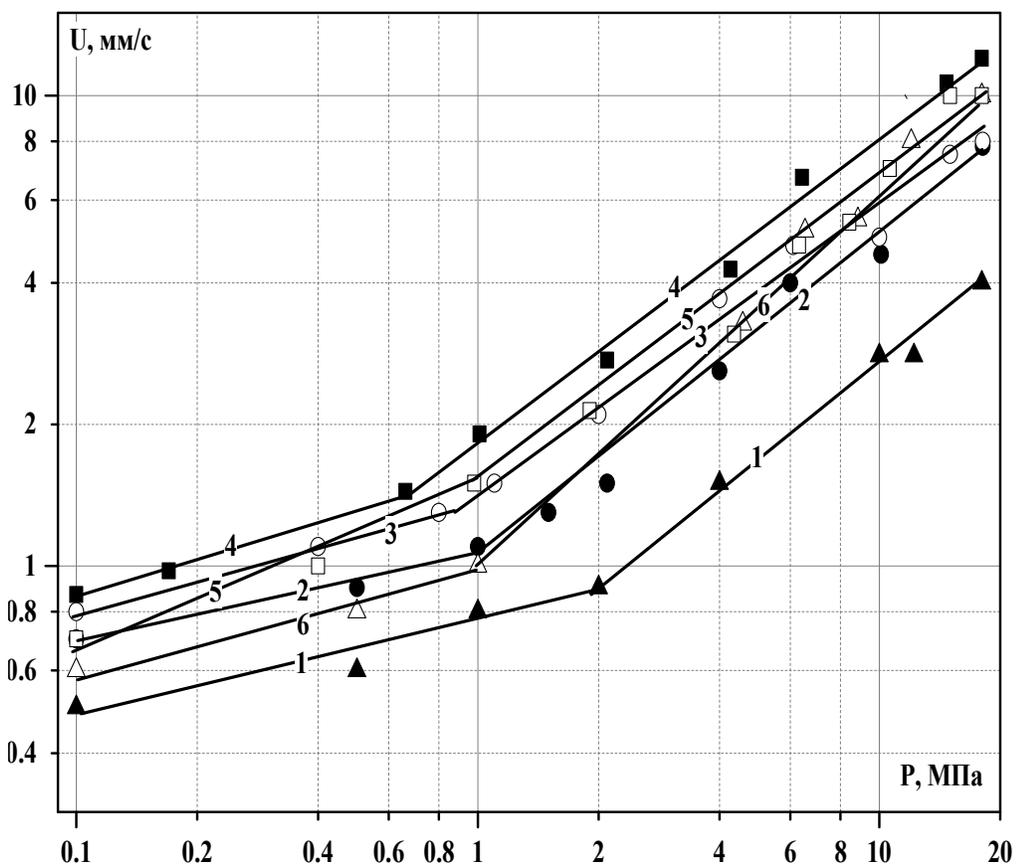
$\alpha$	В	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	Скорость горения $u$ , мм/с при $p$ , МПа		
				0,1	4	10
0,40	1,03	0,20	0,1-2,0	0,7	1,5	3,0
	0,74	0,60	2,0-18			
0,46	1,24	0,12	0,1-2,1	0,9	2,1	3,6
	0,94	0,58	2,1-18			
0,57	1,31	0,08	0,1-1,1	1,1	3,3	5,8
	1,37	0,63	1,1-18			
0,72	1,22	0,10	0,1-0,6	1,1	3,7	6,1
	1,66	0,57	0,6-18			
0,91	0,82	0,13	0,1-0,8	0,6	4,1	7,5
	1,65	0,66	0,8-18			
1,00	1,56	0,73	0,9-18	–	4,3	8,4
1,14	1,37	0,71	1-18	–	3,7	7,0
1,25	0,97	0,81	1-18	–	3,0	6,3



**Рисунок 3.6** – Зависимость скорости горения образцов на основе  $Sr(NO_3)_2$  от давления при различном значении  $\alpha$ : 1- $\alpha \sim 0,40$ ; 2- $\alpha \sim 0,57$ ; 3- $\alpha \sim 0,72$ ; 4- $\alpha \sim 0,77$ ; 5- $\alpha \sim 0,88$ ; 6- $\alpha \sim 1$ ; 7- $\alpha \sim 1,24$

**Таблица 3.9** – Скорость горения и значение  $\nu$  образцов на основе  $Sr(NO_3)_2$

$\alpha$	В	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	Скорость горения $u$ , мм/с при $p$ , МПа		
				0,1	4	10
0,41	0,49	0,07	0,1-0,4	0,4	1,6	2,7
	0,74	0,57	0,4-18			
0,57	0,95	0,14	0,1-0,6	0,7	2,9	4,8
	1,31	0,56	0,6-18			
0,72	1,02	0,06	0,1-0,7	0,9	3,4	6,0
	1,47	0,61	0,7-18			
0,77	1,17	0,09	0,1-0,7	0,9	3,7	6,8
	1,48	0,66	0,7-18			
0,88	1,12	0,10	0,1-0,5	0,8	4,0	7,3
	1,64	0,63	0,5-18			
1,00	0,93	0,07	0,1-0,5	0,7	4,3	8,0
	1,61	0,75	0,5-18			
1,24	1,04	0,84	1,0-18	–	3,3	7,2



**Рисунок 3.7** – Зависимость скорости горения образцов на основе  $Pb(NO_3)_2$  от давления при различном значении  $\alpha$ : 1- $\alpha \sim 0,40$ ; 2- $\alpha \sim 0,60$ ; 3- $\alpha \sim 0,72$ ; 4- $\alpha \sim 0,80$ ; 5- $\alpha \sim 0,91$ ; 6- $\alpha \sim 1$

**Таблица 3.10** – Скорость горения и значение  $v$  образцов на основе  $Pb(NO_3)_2$

$\alpha$	В	$v$	$\Delta P$ , МПа	Скорость горения $u$ , мм/с при $p$ , МПа		
				0,1	4	10
0,40	0,77	0,20	0,1-2,0	0,5	1,4	2,7
	0,58	0,66	2,0-18			
0,60	1,07	0,20	0,1-1,1	0,7	2,6	5,0
	1,00	0,70	1,1-18			
0,72	1,41	0,25	0,1-1,1	0,8	3,3	5,7
	1,46	0,59	1,1-18			
0,80	1,61	0,27	0,1-0,7	0,9	4,5	8,2
	1,83	0,65	0,7-18			
0,91	1,44	0,32	0,1-1,0	0,7	3,5	6,6
	1,38	0,68	1,0-18			
1,00	0,99	0,22	0,1-1,0	0,6	3,0	6,3
	1,00	0,80	1,0-18			

Прежде всего отметим, что изученные системы при диаметре заряда  $\sim 7$  мм обладают повышенной способностью к горению при атмосферном давлении.

Из 20 образцов с нитратами металлов I группы при атмосферном давлении горят 15 образцов (табл. 3.5-3.7): 6 (из 7) образцов на основе  $\text{KNO}_3$  с  $\alpha \leq 1$ , 5 (из 6) образцов на основе  $\text{CsNO}_3$  (с  $\alpha$  от 0,40 до 0,88) и 4 (из 7) образца на основе  $\text{NaNO}_3$  (с  $\alpha$  от 0,4 до 0,80). При этом наибольшую скорость горения имеют образцы на основе  $\text{KNO}_3$  (1,2-5,0 мм/с). Образцы на основе  $\text{NaNO}_3$  горят значительно медленнее (0,9-1,5 мм/с), хотя имеют более высокую температуру и теплоту горения.

Из 15 образцов с нитратами металлов второй группы при атмосферном давлении горят 11 образца с низкой скоростью (табл. 3.8-3.9): 6 образцов на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (с  $\alpha \leq 1$ ) и 5 образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (с  $\alpha$  от 0,40 до 0,91). Все образцы на основе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при  $\alpha \leq 1$  горят при атмосферном давлении, но с низкой скоростью – 0,5-0,9 мм/с (табл. 3.10).

При атмосферном давлении не горят всего 9 образцов при высоком значении:  $\alpha \geq 1$  (один образец с  $\text{KNO}_3$ ; один образец с  $\text{CsNO}_3$ ; три образца с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и один образец с  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) и  $\alpha \geq 0,91$  (три образца с  $\text{NaNO}_3$ ). Неспособность к горению некоторых образцов при низком давлении в принципе можно объяснить тем, что диаметр их зарядов (7 мм) меньше критического. Эксперименты показали, что заряды на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \geq 1$ ) диаметром 10 и 18 мм при атмосферном давлении воспламеняются, но после выгорания небольшого слоя (1-2 мм) горение прекращается.

Анализ закономерностей горения различных других систем показывает, что многие из них при атмосферном давлении не горят или горят с небольшой скоростью [39,45,57,62,133]. Например, баллиститные пороха даже с высоким содержанием НГЦ (50-70%) горят со скоростью 0,9-1,2 мм/с, порох Н  $\sim 0,5$  мм/с, порох на основе ДНДЭГ- не горят. Также не горят ДИНА и многие ароматические нитросоединения такие, как тринитробензол и его производные -

тринитротолуол, тринитрофенол, тринитрорезорцин, динитрофенол, при том что, в их молекуле имеются и окислительные и горючие группы.

Из полученных данных следует, что с наибольшей скоростью горения при всех давлениях горят образцы на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ . По мере убывания максимальной линейной скорости горения (достигающей при различном значении  $\alpha$ ) при давлении от 0,1 МПа до 3 МПа образцы располагаются в ряд в зависимости от катиона нитратов:  $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ , а при  $P > 3 \text{ МПа}$  порядок в ряд несколько изменился:  $\text{Ba}^{2+}$  занял место  $\text{Na}^+$ , а  $\text{Pb}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+ - \text{Pb}^{2+}$ :  $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+$ .

При сравнении образцов по массовой скорости горения ( $u_m = u \cdot \rho$ , г/(см<sup>2</sup>.с)) при атмосферном давлении получаются в зависимости от значения  $\alpha$  другие ряды (табл. 3.11-3.16). Так, при  $\alpha \sim 0,4$  наибольшую массовую скорость горения имеет образец на основе  $\text{CsNO}_3$  (0,81 г/(см<sup>2</sup>.с)), затем следует образец с  $\text{KNO}_3$  (0,63 г/(см<sup>2</sup>.с)), а наименьшую – образец на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ : 0,08 г/(см<sup>2</sup>.с) (т.е. в  $\sim 10$  раз меньше, чем первый образец). При этом образцы располагаются в ряд следующим образом:  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+}$  (табл. 3.11). При  $\alpha \sim 0,72$  (ряд образцов:  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ \sim \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ ) максимальная массовая скорость в ряду выше минимальной в 5,8 раза (табл. 3.13).

**Таблица 3.11** – Скорость горения и значение  $\nu$  образцов с  $\alpha \sim 0,4$

Образец на основе	$u_{0,1}$ , см/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u_m$ при 0,1 МПа, г/(см <sup>2</sup> .с)	$P_{\text{излом}}$ , МПа	$u_{\text{излом}}$ , см/с	значение $\nu$	
						1-ого участка	2-ого участка
$\text{KNO}_3$	0,37	1,69	0,63	4,0	0,56	0,11	0,17
$\text{NaNO}_3$	0,08	1,66	0,13	10	0,28	0,28	0,42
$\text{CsNO}_3$	0,32	2,54	0,81	4,0	0,57	0,15	0,22
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,07	2,18	0,15	2,0	0,12	0,20	0,60
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,04	2,02	0,08	0,4	0,05	0,07	0,57
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,05	2,70	0,14	2,0	0,09	0,2	0,66

Таблица 3.12 – Скорость горения и значение  $v$  образцов с  $0,4 < \alpha < 0,72$ 

Образец на основе	$\alpha$	$u_{0,1}$ , см/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u_m$ при 0,1 МПа, г/(см <sup>2</sup> ·с)	$P_{\text{излом}}$ , МПа	$u_{\text{излом}}$ , см/с	значение $v$	
							1-ого участка	2-ого участка
KNO <sub>3</sub>	0,46	0,41	1,73	0,71	6,0	0,64	0,11	0,24
	0,62	0,48	1,81	0,87	4,1	0,78	0,12	0,47
NaNO <sub>3</sub>	0,46	0,09	1,75	0,16	10	0,33	0,28	0,54
CsNO <sub>3</sub>	0,60	0,42	2,84	1,19	4,3	0,76	0,21	0,30
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,46	0,09	2,27	0,20	2,1	0,15	0,12	0,58
	0,57	0,11	2,41	0,27	1,1	0,13	0,08	0,63
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,57	0,07	2,22	0,16	0,6	0,09	0,14	0,56
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,60	0,07	3,12	0,22	1,1	0,11	0,20	0,70

Таблица 3.13 – Скорость горения и значение  $v$  образцов с  $\alpha \sim 0,72$ 

Образец на основе	$u_{0,1}$ , см/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u_m$ при 0,1 МПа, г/(см <sup>2</sup> ·с)	$P_{\text{излом}}$ , МПа	$u_{\text{излом}}$ , см/с	значение $v$	
						1-ого участка	2-ого участка
KNO <sub>3</sub>	0,50	1,84	0,92	4,1	0,93	0,16	0,48
NaNO <sub>3</sub>	0,15	1,89	0,28	6,1	0,32	0,21	0,74
CsNO <sub>3</sub>	0,41	2,95	1,21	2,2	0,88	0,21	0,3
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,11	2,53	0,28	0,6	0,12	0,1	0,57
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,09	2,33	0,21	0,7	0,10	0,06	0,61
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,08	3,31	0,26	1,0	0,10	0,22	0,80

Таблица 3.14 – Скорость горения и значение  $v$  образцов с  $0,72 < \alpha < 1$ 

Образец на основе	$\alpha$	$u_{0,1}$ , см/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u_m$ при 0,1 МПа, г/(см <sup>2</sup> ·с)	$P_{\text{излом}}$ , МПа	$u_{\text{излом}}$ , см/с	значение $v$	
							1-ого участка	2-ого участка
KNO <sub>3</sub>	0,91	0,22	1,90	0,42	1,5	0,30	0,11	0,70
NaNO <sub>3</sub>	0,80	0,13	1,92	0,25	6,4	0,28	0,18	0,89
	0,91	-	1,96	-	10	0,30	0,41	1,22
CsNO <sub>3</sub>	0,80	0,17	3,02	0,51	-	-	0,39	
	0,88	0,10	3,07	0,31	-	-	0,51	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,91	0,06	2,67	0,16	0,8	0,08	0,13	0,66
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,77	0,09	2,36	0,21	0,7	0,11	0,09	0,66
	0,88	0,08	2,43	0,19	0,5	0,10	0,10	0,63
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,80	0,09	3,41	0,31	0,7	0,15	0,27	0,65
	0,91	0,07	3,52	0,25	1,0	0,15	0,32	0,68

**Таблица 3.15** – Скорость горения и значение  $v$  образцов с  $\alpha \sim 1$ 

Образец на основе	$u_{0,1}$ , см/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u_m$ при 0,1 МПа, г/(см <sup>2</sup> .с)	$P_{\text{излом}}$ , МПа	$u_{\text{излом}}$ , см/с	значение $v$	
						1-ого участка	2-ого участка
KNO <sub>3</sub>	0,12	1,91	0,23	4,2	0,34	0,28	1,05
NaNO <sub>3</sub>	-	1,98	-	10	0,24	0,47	1,33
CsNO <sub>3</sub>	-	3,14	-	-	-	0,60	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	2,72	-	-	-	0,73	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,07	2,49	0,17	0,5	0,09	0,07	0,75
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,06	3,59	0,22	1	0,10	0,22	0,80

**Таблица 3.16** – Скорость горения и значение  $v$  образцов с  $\alpha > 1$ 

Образец на основе	$\alpha$	$u_{0,1}$ , см/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$u_m$ при 0,1 МПа, г/(см <sup>2</sup> .с)	$P_{\text{излома}}$ , МПа	$u_{\text{излом}}$ , см/с	значение $v$	
							1-ого участка	2-ого участка
KNO <sub>3</sub>	1,19	-	1,95	-	8,1	0,24	0,06	1,56
NaNO <sub>3</sub>	1,11	-	2,01	-	11,9	0,25	0,36	1,00
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,14	-	2,78	-	-	-	0,71	
	1,25	-	2,84	-	-	-	0,81	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,24	-	2,58	-	-	-	0,84	

Исследованные образцы также отличаются и по зависимости скорости горения от давления  $u(p)$ . Для всех образцов на основе KNO<sub>3</sub> на первом участке величина  $v$  равна 0,06-0,28, а на втором участке величина  $v$  гораздо выше: 0,47-1,56 (табл. 3.5, рис. 3.2). Такой же характер зависимости имеют образцы на основе NaNO<sub>3</sub> значение  $v$  на первом участке (0,18-0,47) выше, чем для образцов на основе нитратов других металлов. На втором участке значение  $v$  равно 0,54-1,33. Три образца на основе NaNO<sub>3</sub> при  $\alpha \geq 0,91$  начинают гореть при давлении больше 2 МПа (табл. 3.6, рис. 3.3). Для трех образцов на основе CsNO<sub>3</sub> с  $\alpha \leq 0,72$  на первом участке (при давлении до 2,2-4,3 МПа) значение  $v$  (0,15-0,22) ниже, чем на втором (0,22-0,42), но не столь сильно чем для образцов с KNO<sub>3</sub>. Зависимость  $u(p)$  трех остальных образцов на основе CsNO<sub>3</sub> имеет только один участок, на котором значение  $v$  находится в интервале 0,39-0,60 (табл. 3.7).

Для пяти (при  $\alpha \sim 0,40-0,91$ ) из семи образцов на основе Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> значение  $v$  такое же низкое (0,08-0,20) как и для образцов с KNO<sub>3</sub>, а на втором участке оно выше (0,56-0,66). Остальные образцы начинают гореть при давлении близко к 0,9

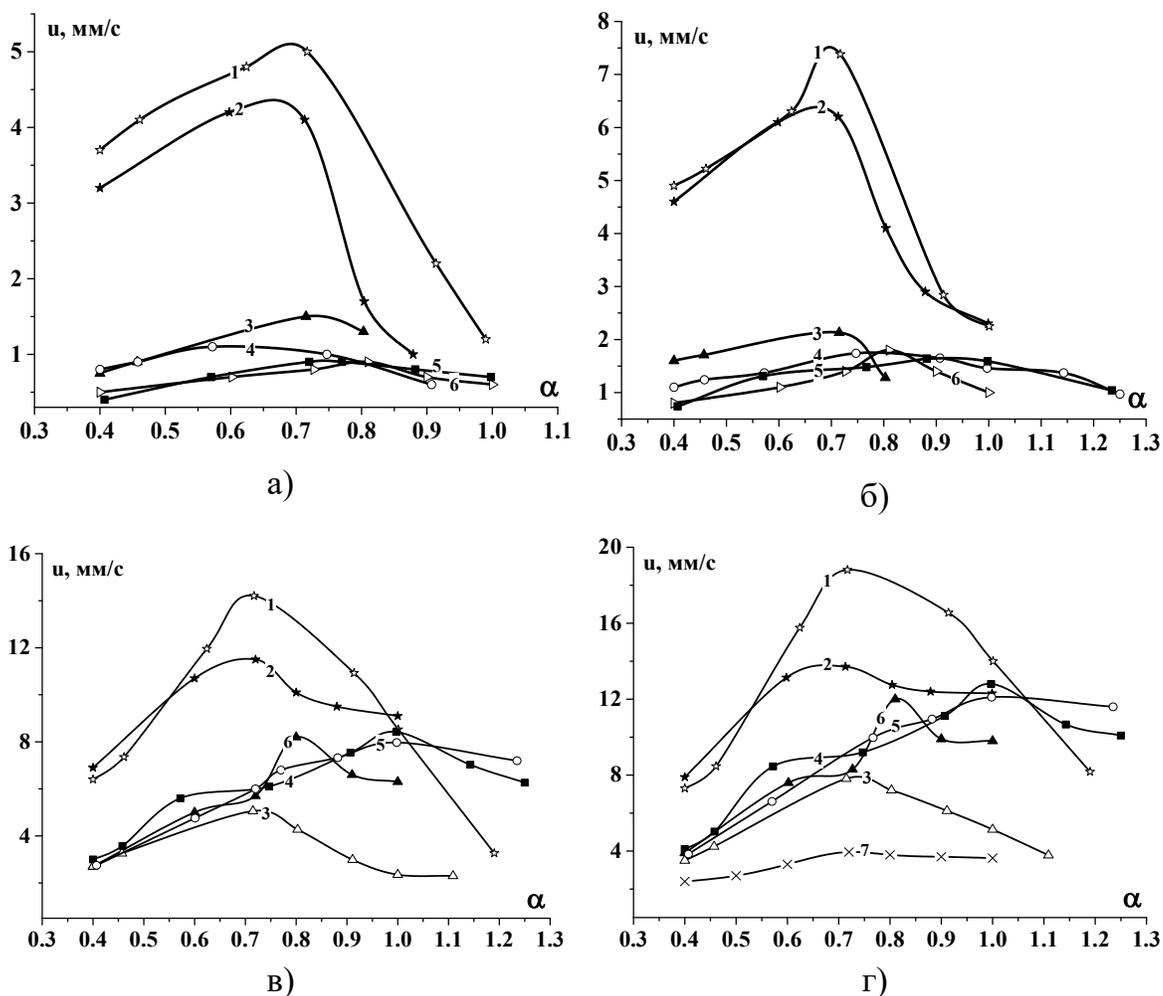
МПа, и на их зависимости горения имеется только 1 участок с значением  $v \sim 0,71-0,81$  (табл. 3.8, рис. 3.5). Для шести образцов на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  при  $\alpha \leq 1$  на первом участке (при давлении до 0,4-0,7 МПа) значение  $v$  (0,07-0,14) ниже, чем на втором (0,56-0,70). Для образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 1,24$  имеется только один участок с высоким значением  $v \sim 0,84$  (табл. 3.9, рис. 3.6).

Для всех образцов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  на  $u(p)$  имеются два участка (табл. 3.10, рис. 3.7): на 1-ом участке (до давления 0,7-2,0 МПа) величина  $v$  лежит в пределах 0,20-0,32, а на 2-ом участке (0,59-0,80).

Таким образом, для образцов с двумя участками на зависимости  $u(p)$  излом, при котором начинается увеличение величины  $v$ , происходит при различном давлении  $P_{\text{излом}}$ . Для образцов на основе нитратов металлов первой группы наблюдается излом при более высоком давлении, чем для образцов с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $P_{\text{излом}}$  которых  $\leq 1,1$  МПа. Для образцов с  $\text{KNO}_3$  -  $P_{\text{излом}}$  в зависимости от  $\alpha$  лежит в диапазоне 1,5-6 МПа, для образцов с  $\text{CsNO}_3$  -  $P_{\text{излом}}$  равно 2,2-4 МПа, а для образцов с  $\text{NaNO}_3$  значения  $P_{\text{излом}}$  лежат в более высоком диапазоне: 6-12 МПа.

Рассмотрим теперь зависимость  $u(\alpha)$ . Для всех образцов она имеет экстремальный характер: для образцов на основе  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  максимальная скорость ( $u_{\text{max}}$ ) горения находится при  $\alpha \sim 0,72$  (рис. 3.8). В [48] для АОТ на основе  $\text{KNO}_3$  это объясняется тем, что при горении в реакционной зоне к-фазы соотношение между горючим и окислителем из-за испарения пластификатора выше, чем в исходном образце. С учётом этого значение  $\alpha$  в реакционной зоне близко к 1. Возможно, это можно отнести к составам на основе и других щелочных нитратов.

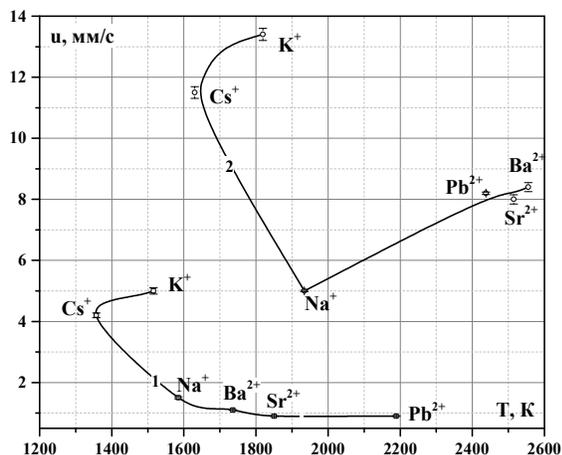
Для образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  максимальная скорость горения при давлении до 2 МПа достигается также при значении  $\alpha < 1$  (0,6-0,8), а при давлении выше 2 МПа - при значении  $\alpha \sim 1$ . Для образцов на основе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  максимум скорости горения при всех давлениях соответствует значению  $\alpha \sim 0,8$ .



**Рисунок 3.8** – Зависимость скорости горения различных образцов от значения  $\alpha$  при  $p=0,1$  МПа (а),  $p=1$  МПа (б),  $p=10$  МПа (в),  $p=18$  МПа (г):

1- $KNO_3$ ; 2- $CsNO_3$ ; 3- $NaNO_3$ ; 4- $Ba(NO_3)_2$ ; 5- $Sr(NO_3)_2$ ; 6- $Pb(NO_3)_2$

Отметим, что наиболее сильно максимум на зависимости  $u(\alpha)$  выражен при пониженном давлении для образцов на основе  $KNO_3$  и  $CsNO_3$ . Повышение  $\alpha$  приводит к более резкому уменьшению скорости горения, чем при уменьшении  $\alpha$ , например, для образцов на основе  $KNO_3$  при давлении 0,1 МПа и 1 МПа -  $u_{\max}/u_{\alpha \sim 1} = 4,55$  и  $3,3$ , а  $u_{\max}/u_{\alpha \sim 0,4} = 1,36$  и  $1,49$ . Для остальных образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$  и  $Pb(NO_3)_2$  максимум выражен гораздо слабее.



**Рисунок 3.9** – Взаимосвязь максимальной скорости с расчётной температурой горения при различном давлении: 1) расчётная температура при  $P=0,1$  МПа; 2) расчётная температура при  $P=10$  МПа

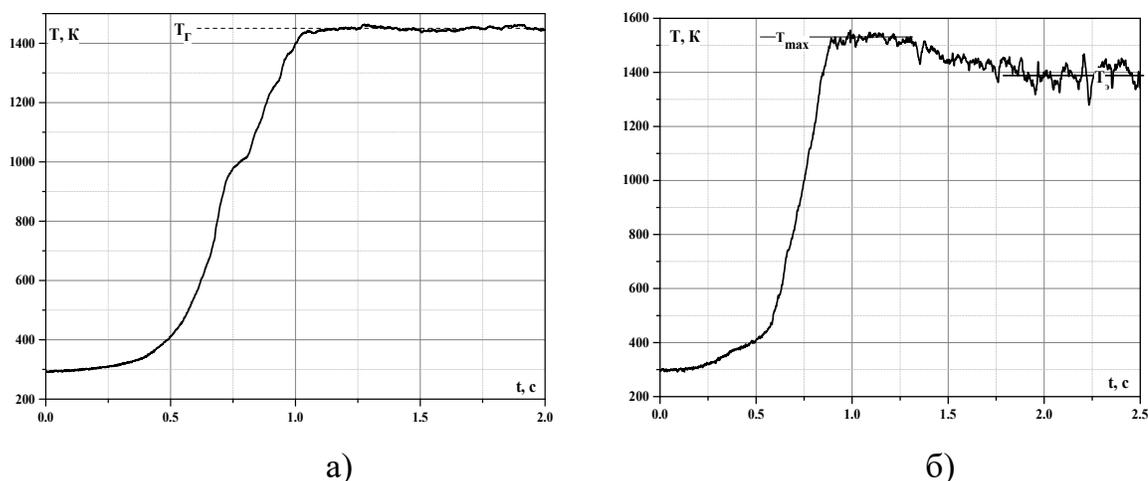
Сопоставление максимальных скоростей горения образцов (достигающихся при различных  $\alpha$ ) с расчетной температурой горения (рис. 3.9) показало, что между ними нет однозначной корреляции, особенно при атмосферном давлении. Так, при  $p = 0,1$  МПа образцы с  $\text{NaNO}_3$  горят значительно медленнее, чем образцы с  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ , температура горения которых меньше, чем у образцов с  $\text{NaNO}_3$ . По скорости горения образцы на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  близки, однако значительно отличаются по температуре горения. Эти образцы горят значительно медленнее составов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ , расчетная температура горения которых существенно ниже.

### 3.2 Определение экспериментальной температуры горения систем

Из анализа представленных выше результатов следует, что многие из изученных систем на основе нитратов металлов горят при атмосферном давлении. Однако, совершенно не ясно будет ли при этом достигаться полнота горения, то есть будут ли экспериментальная температура и состав продуктов горения равны расчётным значениям. Отмечено, что экспериментальные температуры горения, безусловно, необходимы не только для разработки составов, горящих при атмосферном давлении, но и важны для установления

механизма горения систем. Измерение температуры горения образцов проводили с помощью П-образных вольфрам-рениевых термопар толщиной 50 мкм на зарядах (диаметр 7 мм), бронированных в трубке из плексигласа. Изготовленная шашка с термопарой помещалась в прибор постоянного давления и сжигалась в атмосфере азота для исключения взаимодействия продуктов с кислородом воздуха. Экспериментальную температуру горения определяли на участке с постоянным её значением (рис. 3.10).

Полученные осциллограммы (Т-время) можно разделить на два вида: первый – когда температура достигает в волне горения максимального значения и остаётся постоянной (рис. 3.10 (а)), и второй – когда в волне горения имеется зона, в которой после максимальной температуры ( $T_{\max}$ ), превышающей расчётную на величину  $\Delta T_{\max} = T_{\max} - T_p$ , происходит её падение до постоянной величины, которую принимали за температуру горения (рис. 3.10(б)). Отметим, что на осциллограммах наблюдаются пульсации температуры, которые, вероятно, обусловлены налипанием на спай термопары конденсированных продуктов горения. Принимали, что среднее экспериментальное значение ( $T_g$ ) равно расчётной, если различие между ними ( $\Delta T$ ) не превышает  $\pm 35\text{K}$ .



**Рисунок 3.10** – Типичная осциллограмма  $T(\tau)$  первого вида (а) и второго вида (б) ( $p=0,1$  МПа)

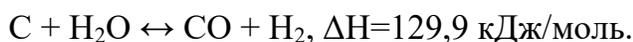
Для исследованных образцов на основе  $\text{NaNO}_3$  экспериментальные температуры практически равны расчётным (табл. 3.17).

Для образцов на основе  $KNO_3$  и  $CsNO_3$  при  $\alpha \geq 0,72$  значения  $T_3$  совпадают с расчётными, а для образцов с  $\alpha \leq 0,62$  значение  $T_{max}$  превышает расчётную и тем сильнее, чем ниже значение  $\alpha$ , а затем температура уменьшается и остаётся постоянной и близкой к расчётной.

**Таблица 3.17** – *Расчётные и экспериментальные температуры горения образцов на основе  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  и  $CsNO_3$  при атмосферном давлении*

Образец на основе	$\alpha$	$T_p$ , К	$T_{max}$ , К	$\Delta T_{max}$ , К ( $T_{max}-T_p$ )	$T_3$ , К	$\Delta T$ , К ( $T_3 - T_p$ )
$KNO_3$	0,46	1131	$1411^{+40}_{-30}$	+280	$1166^{+19}_{-22}$	+35
	0,57	1322	$1490^{+20}_{-30}$	+168	$1350^{+19}_{-28}$	+28
	0,62	1414	$1510^{+10}_{-10}$	+96	$1440^{+31}_{-16}$	+26
	0,72	1516	-	-	$1544^{+8}_{-7}$	+28
	0,91	1656	-	-	$1657^{+13}_{-27}$	+1
$NaNO_3$	0,57	1390	-	-	$1422^{+35}_{-35}$	+32
	0,72	1585	-	-	$1582^{+18}_{-28}$	-3
	0,80	1664	-	-	$1632^{+33}_{-35}$	-32
$CsNO_3$	0,40	1040	$1308^{+15}_{-29}$	268	$1101^{+24}_{-44}$	+61
	0,60	1248	$1354^{+5}_{-4}$	106	$1283^{+17}_{-13}$	+35
	0,72	1378	-	-	$1393^{+8}_{-9}$	+15
	0,88	1489	-	-	$1485^{+4}_{-4}$	-4

Превышение экспериментальной температуры над расчётной, возможно, связано с присутствием в пламени углеродистых частиц, образовавшихся в волне горения при распаде смолы и пластификатора, которые не успевают быстро эндотермически прореагировать с  $CO_2$  и  $H_2O$ :



При протекании указанных реакций во времени температура постепенно снижается, приближаясь к расчётной, и остается постоянной до окончания горения образца. Такой процесс был экспериментально установлен при горении низкокалорийных порохов [134].

С целью определить какое количество углерода должно быть в продуктах горения, чтобы обеспечить значение  $T_{\max}$  образцов на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha$  от 0,46 до 0,62) были проведены термодинамические расчёты с фиксацией в них различного количества углерода. Принимали, что  $\text{NO}$  в продуктах горения отсутствует. Из табл. 3.18 видно, что для образца с  $\alpha \sim 0,46$  в расчётных продуктах горения при  $T_p = 1131\text{K}$  содержится  $\text{C}$  2,13 моль/кг, а при  $T_{\max} \sim 1411\text{K}$  - 8 моль/кг, при этом содержание  $\text{CO}_2$  увеличивается с 0,35 моль/кг до 2,17 моль/кг, а содержание  $\text{H}_2\text{O}$  - от 0,29 до 0,42 моль/кг (за счет этого  $T > T_p$ ). Для образцов с  $\alpha \sim 0,57$  и 0,62 при расчетных температурах углерод в продуктах горения отсутствует, а при  $T_{\max} = 1490\text{K}$  и  $1510\text{K}$  (экспериментальных) его количество равно 4,4 моль/кг и 3,0 моль/кг, соответственно, при этом также происходит увеличение количества  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и уменьшение количества  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

**Таблица 3.18** – *Расчётное количество продуктов горения образцов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ , экспериментальная температура которых в начале газовой зоны выше расчётной при атмосферном давлении*

Образец на основе	Количество продуктов, при различных температурах	$\text{CO}_{(г.)}$ , моль/кг	$\text{CO}_{2(г.)}$ , моль/кг	$\text{C}_{(к.)}$ , моль/кг	$\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$ , моль/кг	$\text{H}_2_{(г.)}$ , моль/кг	$\text{N}_{2(г.)}$ , моль/кг
$\text{KNO}_3$ $\alpha \sim 0,46$	расчётное при $T_p = 1131\text{K}$	13,50	0,35	2,13	0,29	9,93	3,36
	расчётное при $T_{\max} = 1411\text{K}$	6,28	2,17	8,00	4,42	5,75	3,36
$\text{KNO}_3$ $\alpha \sim 0,57$	расчётное при $T_p = 1322\text{K}$	11,45	1,09	0	1,28	7,22	3,64
	расчётное при $T_{\max} = 1490\text{K}$	6,02	2,78	4,40	4,33	3,67	3,64
$\text{KNO}_3$ $\alpha \sim 0,62$	расчётное при $T_p = 1414\text{K}$	9,70	1,76	0	2,22	5,47	3,73
	расчётное при $T_{\max} = 1510\text{K}$	5,97	3,07	3,00	4,16	3,07	3,73
$\text{CsNO}_3$ $\alpha \sim 0,40$	расчётное при $T_p = 1040\text{K}$	7,20	0,76	3,80	0,57	6,50	1,97
	расчётное при $T_{\max} = 1308\text{K}$	2,26	1,79	8,42	4,02	2,81	1,97
$\text{CsNO}_3$ $\alpha \sim 0,60$	расчётное при $T_p = 1248\text{K}$	6,26	1,00	0	0,94	3,76	2,16
	расчётное при $T_{\max} = 1354\text{K}$	3,99	1,84	1,90	2,30	2,20	2,16

Для образцов на основе  $\text{CsNO}_3$  с  $\alpha \sim 0,40$  и  $0,60$  превышение расчётной температуры горения на  $268\text{K}$  и  $106\text{K}$  обеспечивается, если содержание углерода в продуктах горения составит  $8,42$  моль/кг и  $1,9$  моль/кг.

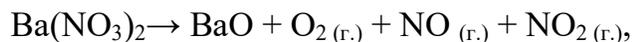
Подтверждением тому, что в начале волны горения в продуктах горения содержится повышенное количество сажи, которое в дальнейшем уменьшается, является то, что после сгорания этих образцов в верхней части трубки остаётся меньшее количество углеродистых образований, чем в нижней части, за счет протекания эндотермических реакций углерода с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

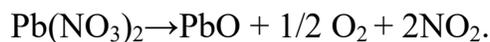
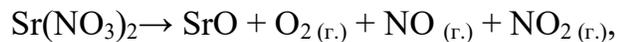
При увеличении значение  $\alpha$  повышается температура в газовой зоне горения и сажистые частицы быстро успевают эндотермически прореагировать с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и поэтому превышение экспериментальной температуры над расчетной не наблюдается.

Таким образом, экспериментальная температура горения образцов на основе  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  при атмосферном давлении близка к расчётной.

Иная ситуация наблюдается для систем на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ : при низких  $\alpha$  ( $0,48-0,57$ ) расчётные и экспериментальные величины совпадают ( $T_3 \sim T_p$ ), а при более высоких значениях  $\alpha$  наоборот –  $T_3 < T_p$ , чем выше  $\alpha$ , тем больше отрицательное значение  $\Delta T$  ( $T_3 - T_p$ ). Для двух исследуемых образцов на основе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,50$  и  $0,60$  величина  $\Delta T$  также является отрицательной (табл. 3.19).

Рассмотрим причины этого факта. Известно, что при горении БП при низких давлениях значение  $T_3$  значительно ниже расчётной [143]. Это обусловлено тем, что восстановление окислителя  $-\text{NO}_2$ , образовавшегося при распаде нитроэфиров, происходит в две стадии:  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ , при этом вторая стадия протекает полностью только при давлении выше  $4-6$  МПа. Вероятно, что это также происходит при горении систем на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , так как при распаде этих нитратов образуются не только  $\text{O}_2$ , но и  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  [95,103-106,110]:

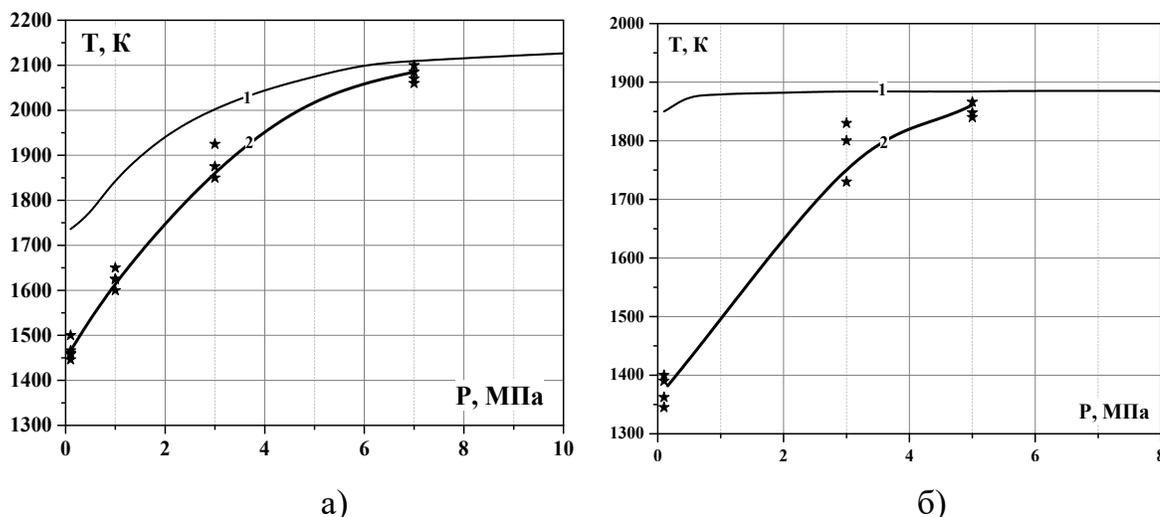




**Таблица 3.19** – *Расчётные и экспериментальные температуры горения образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при атмосферном давлении*

Образец на основе	$\alpha$	$T_p$ , К	$T_э$ , К	$\Delta T$ , К ( $T_э - T_p$ )
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,50	1290	+10 1270 -20	-20
	0,57	1485	+35 1451 -21	-34
	0,72	1736	+34 1466 -20	-270
	0,91	2159	+13 1500 -14	-659
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,48	1171	+22 1206 -16	+35
	0,57	1320	+39 1301 -61	-19
	0,72	1850	+26 1446 -29	-404
	1	2359	+22 1500 -18	-859
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,50	1315	+14 1169 -13	-146
	0,60	1622	+7 1214 -14	-408

Действительно, как показали эксперименты, при увеличении давления расхождение между экспериментальной и расчётной температурами горения образцов с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$  уменьшается и значения  $T_э$  достигают расчётных при давлении 7 МПа (рис. 3.11 (а)) и 5 МПа (рис. 3.11 (б)), соответственно.



**Рисунок 3.11** – Расчётная и экспериментальная температура горения

образцов ( $\alpha \sim 0,72$ ) на основе  $Ba(NO_3)_2$  (а) и  $Sr(NO_3)_2$  (б) при различном давлении:

1-расчетная температура; 2-экспериментальная температура

**Таблица 3.20** – Расчётное количество газообразных продуктов горения образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$ , экспериментальная температура которых ниже расчётной при атмосферном давлении

Образец на основе	Количество газообразных продуктов	$N_2$ , моль/кг	$NO$ , моль/кг	$CO_2$ , моль/кг	$CO$ , моль/кг	$H_2O$ , моль/кг	$H_2$ , моль/кг
$Ba(NO_3)_2$ $\alpha \sim 0,72$	расчётное при $T_p=1736K$	3,16	0	3,88	6,31	3,07	1,68
	расчётное при $T_s=1466K$	1,76	2,80	0,81	6,55	1,28	4,24
$Ba(NO_3)_2$ $\alpha \sim 0,91$	расчётное при $T_p=2159K$	3,29	0	6,04	1,98	3,54	0,23
	расчётное при $T_s=1502K$	1,19	4,2	1,11	3,92	1,84	2,48
$Sr(NO_3)_2$ $\alpha \sim 0,72$	расчётное при $T_p=1850K$	3,76	0	4,54	7,51	4,52	1,85
	расчётное при $T_s=1446K$	2,98	1,56	4,08	7,98	3,59	2,95
$Sr(NO_3)_2$ $\alpha \sim 1,0$	расчётное при $T_p=2359K$	3,99	0,05	7,77	0,88	4,26	0,08
	расчётное при $T_s=1500K$	2,10	3,83	5,58	3,06	3,85	0,81
$Pb(NO_3)_2$ $\alpha \sim 0,5$	расчётное при $T_p=1315K$	2,39	0,00	2,31	10,06	1,90	4,52
	расчётное при $T_s=1169K$	2,18	0,42	2,34	10,02	1,45	4,97
$Pb(NO_3)_2$ $\alpha \sim 0,6$	расчётное при $T_p=1616K$	2,48	0,00	3,26	7,00	3,37	2,34
	расчётное при $T_s=1214K$	1,62	1,71	2,88	7,39	2,04	3,66

Расчёты с фиксации в продуктах горения различного количества  $NO$  (при отсутствии углерода) показали, что для образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$  и  $0,91$  экспериментальные значения  $T_s$  обеспечиваются при наличии в продуктах горения 2,8 моль/кг  $NO$  (из  $\sim 6,31$  моль/кг максимально возможного количества) и 4,2 моль/кг  $NO$  (из  $\sim 6,58$  моль/кг), соответственно. Для образцов на основе

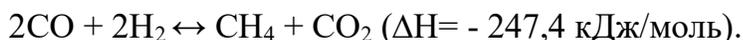
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$  и 1,0 экспериментальная температура обеспечивается при содержании NO в продуктах горения равном 1,56 моль/кг (из  $\sim 7,51$  моль/кг) и 3,83 моль/кг (из  $\sim 8,03$  моль/кг), соответственно.

Для образцов на основе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,50$  и 0,60 содержание NO в продуктах горения составляет 0,42 и 1,71 моль/кг (табл. 3.20).

Однако, с этой позиции не понятно, почему для образцов с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  при низких значениях  $\alpha$  экспериментальная температура при атмосферном давлении близка к расчетной. Это можно объяснить также, как и для образцов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  в случае, когда температура в волне горения превышает расчётную: образовавшиеся при распаде полимера и пластификатора сажистые частицы в волне горения не успевают быстро эндотермически прореагировать с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и поэтому  $T_3 > T_p$ . Отметим, что для образцов с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в расчётном составе продуктов нет углерода, но в реальных условиях он есть, о чем свидетельствует то, что  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$  в продуктах имеют не белый, а черный цвет за счет их смешения с сажистыми частицами. Аналогичная картина наблюдается и для образцов с  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  при низком значении  $\alpha$ . Однако, очевидно, что при этих условиях NO не участвует в реакциях горения и это снижает температуру по сравнению с расчётной. Таким образом, имеются факторы, которые оказывают противоположные влияния на формирование  $T_3$ . При некоторых условиях положительное и отрицательное их влияние количественно может быть близким и тогда  $T_3 \sim T_p$ . Например, для образца с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  при  $\alpha \sim 0,57$  это произойдёт, если в продуктах горения содержание  $\text{CO}_2$  увеличивается с 1,31 до 7,55 моль/кг, а количество NO составит 1 моль/кг (из 5,96 моль/кг).

Очевидно, что для однозначного вывода о полноте горения систем необходимо кроме измерения температуры определить состав продуктов горения и их количество. Это сложная проблема, так в процесс их охлаждения в объёме, в котором происходит горение, протекают вторичные реакции. Например, в калориметрической бомбе ( $V=300 \text{ см}^3$ ) в атмосфере азота при

сгорания 1 г образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$  в продуктах горения зафиксирован  $\text{CH}_4$  (2,78 моль/кг), которого нет в расчётном составе, и изменилось соотношение между  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в результате следующих реакций:

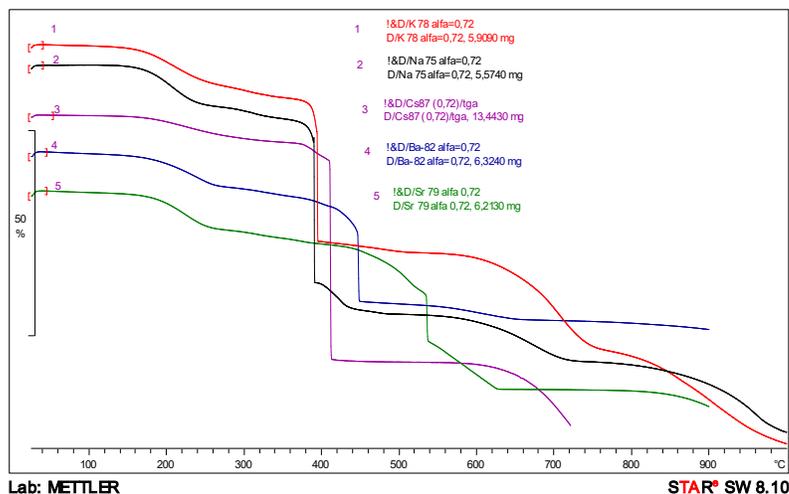


### **3.3 Изучение механизма горения систем на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов при атмосферном давлении**

#### **3.3.1 Температура вспышки образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов**

Как было показано в разделе 3.1.2, многие образцы на основе нитратов различных металлов горят при атмосферном давлении, но существенно (до 10 раз) отличаются по скорости горения. Для выяснения причин такого различия и понимания механизма горения целесообразно было изучить термическое разложения образцов, имеющих различную скорость горения, а также экспериментальную температуру горения при атмосферном давлении (табл. 3.17, 3.19). Для изучения разложения и механизма горения исследовали 3 образца на основе нитратов щелочных металлов с  $\alpha \sim 0,72$ : быстрогорящие на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  ( $u_{0,1}$  равна 5,2 мм/с и 4,6 мм/с, и  $T_3$  – 1544К и 1393К, соответственно) и медленногорящий образец на основе  $\text{NaNO}_3$  ( $u_{0,1}=1,5$  мм/с,  $T_3=1582\text{К}$ ). Также исследовали два медленногорящих на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $u_{0,1}=1,3$  мм/с,  $T_3=1466\text{К}$ ) и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $u_{0,1}=0,9$  мм/с,  $T_3=1446\text{К}$ ).

Результат ТГА со скоростью нагревания 20К/мин показал, что вспышка образцов на основе нитратов щелочных металлов наблюдается в температурном интервале 653-683К, а для образцов с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  температура вспышки равна 713К и 803К (рис.3.12, табл. 3.21).



**Рисунок 3.12** – Термогравиметрический анализ образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\alpha=0,72$ )

**Таблица 3.21** - Характеристики распада образцов ( $\alpha=0,72$ ) в неизотермических условиях (скорость нагрева 20К/мин)

Образец на основе	$u_m$ , г/(см <sup>2</sup> ·с)	$m_0$ , мг	$V_0 \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup>	$T_i$ , К	$T_j$ , К	$\Delta V \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup>	% $\Delta m$	% $\sum \Delta m$	$T_B$ , К
KNO <sub>3</sub>	0,92	6,909	3,75	373	653	0,72	19,23	97,19	653 % $\Delta m_B=28,85$
				653	773	1,23	32,69		
				773	1023	0,84	22,43		
				1023	1273	0,86	22,84		
NaNO <sub>3</sub>	0,28	5,574	2,95	373	653	0,51	17,31	89,66	653 % $\Delta m_B=32,69$
				653	773	1,23	41,67		
				773	1023	0,4	13,46		
				1023	1273	0,51	17,22		
CsNO <sub>3</sub>	1,21	13,44	4,56	373	683	0,52	11,48	77,05	683 % $\Delta m_B=46,77$
				683	773	2,24	49,18		
				773	973	0,75	16,39		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,21	6,213	2,67	373	803	0,66	24,71	52,94	803 % $\Delta m_B=11,76$
				803	1023	0,63	23,53		
				1023	1173	0,13	4,70		
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,28	6,324	2,50	373	713	0,50	20,00	44,76	713 % $\Delta m_B=17,14$
				713	1023	0,57	22,86		
				1023	1173	0,05	1,90		

$$\% \Delta m = \frac{m_i - m_j}{m_0} \cdot 100\%, \text{ где } m_0 \text{ – исходная масса образца, } m_i \text{ – масса образца}$$

при температуре  $T_i$  и  $m_j$  – масса образца при температуре  $T_j$ .

Из табл. 3.21 видно, что медленногорящий образец на основе NaNO<sub>3</sub> по температуре вспышки ( $T_B$ ) не отличается от образца на основе KNO<sub>3</sub>, массовая скорость горения которого (0,92 г/см<sup>2</sup>·с) – в 3,3 раза выше, чем для образца с

$\text{NaNO}_3$  ( $0,28 \text{ г/см}^2\cdot\text{с}$ ). Значение  $T_b$  для образца с  $\text{CsNO}_3$  на  $30\text{К}$  выше, и этот образец имеет более высокую массовую ( $1,21 \text{ г/см}^2\cdot\text{с}$ ) скорость горения из всех образцов. В этом плане имеется некоторая корреляция между  $T_b$  и скоростью горения.

Значение  $T_b$  медленногорящих образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  выше, чем быстрогорящих образцов, т.е. можно считать что для них рост тепловыделения в  $\kappa$ -фазе ниже. Массовая скорость образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  несколько выше, чем образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

Общая потеря массы для всех образцов различается: от  $44,76 \%$  (для образца с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) до  $97,19\%$  (для образца с  $\text{KNO}_3$ ).

### **3.3.2 Температурный профиль в волне горения образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов**

Измерение профиля температуры в волне горения образцов проводили с помощью П-образных вольфрам-рениевых термопар толщиной  $5\text{-}7 \text{ мкм}$ . При горении образца в результате опыта на осциллограмме записывается зависимость температуры ( $T$ ) от времени ( $\tau$ ), которую, зная скорость горения, преобразуют в зависимость температуры  $T(x)$  от расстояния  $x$ . Такие факторы, как гетерогенная структура составов и высокая агрессивность щелочных и щелочноземельных продуктов горения по отношению к материалу термопары, приводят к немонотонному (колебательному, пульсирующему) виду получающихся температурных профилей и затрудняют обнаружение характерных температур. При этом выбор температуры поверхности горения является основной трудностью при обработке кривой  $T(x)$  и на некоторых осциллограммах образцов после подъема температуры выше  $T_n$  наблюдается ее падение в результате попадания диспергированных из  $\kappa$ -фазы капель (расплавленных частиц, имеющих температуру кипения ниже температуры в зоне, в которой находится термопара) и тонкие термопары почти всегда разрушались на небольшом расстоянии от поверхности.

За температуру поверхности  $T_n(T_1)$  принимали точку характерного перегиба ( $x=0$ ), которая связана с выходом спая термопары из к-фазы в газовую.

$l_1$  – ширина прогретого и реакционного слоёв к-фазы, на которой температура падает в  $e$  раз от  $T_n$  до  $T^*$ . По  $l_1$  определяли коэффициент температуропроводности пороха:  $\chi=l_1^2 \cdot u$ ;

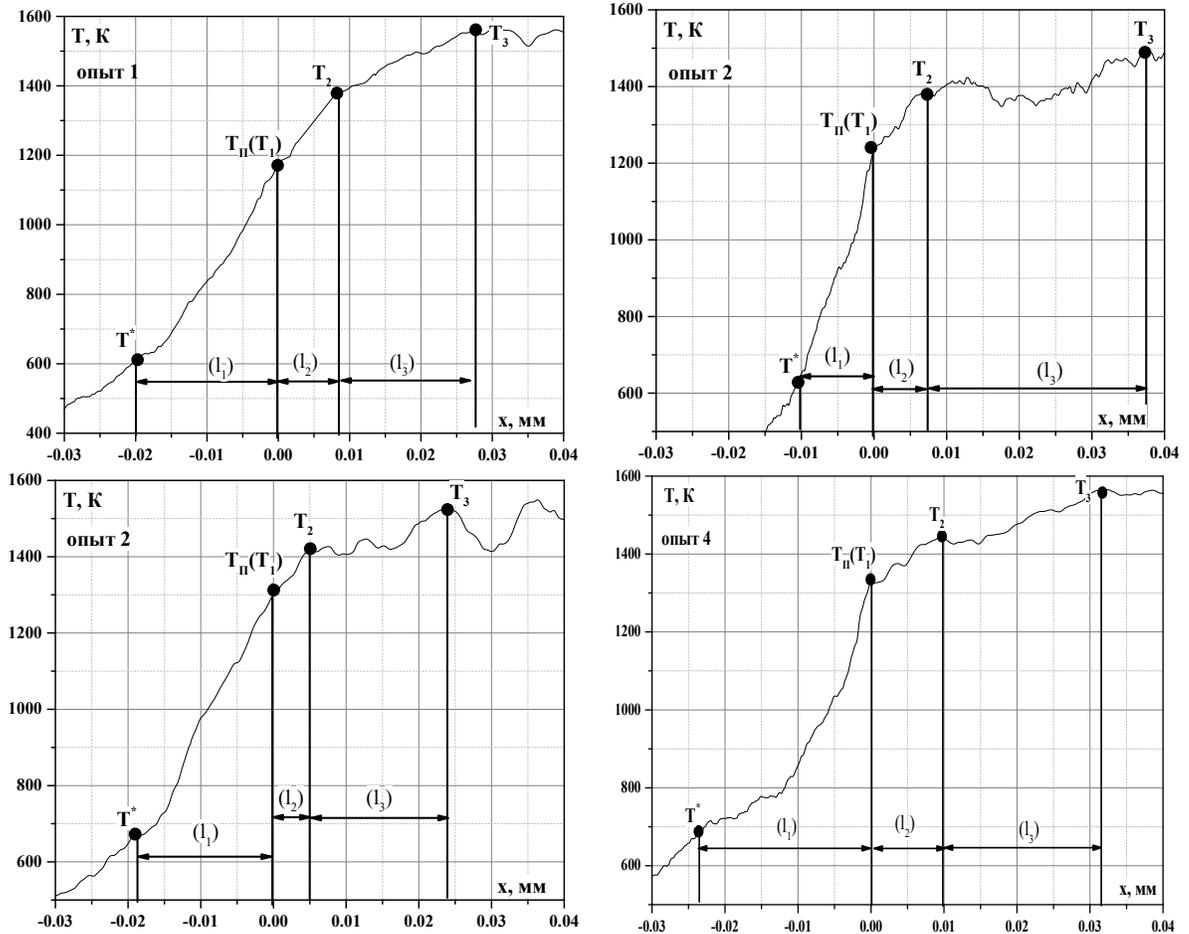
$l_2$  – протяжённость зоны горения, в которой, вероятно, завершаются газофазные экзотермические реакции между горючими продуктами разложения связующего с NO и кислородом, и догорают мелкие сажистые частицы с эндотермическим эффектом, температура изменяется от  $T_n$  до  $T_2$ ;

$\varphi = dT/dx = (T_2 - T_n)/l_2$  – температурный градиент над поверхностью горения от  $T_n$  до  $T_2$ . Градиент  $\varphi$  используется при расчете теплового баланса к-фазы;

$l_3$  – расстояние, на котором догорают крупные сажистые частицы и температура увеличивается от  $T_2$  до максимальной температуры  $T_3$ .

Для исследованного высокоскоростного образца на основе  $KNO_3$  ( $u_{0,1}=5,2$  мм/с) все осциллограммы имеют качественно одинаковой характер: четко просматриваются 3 зоны, значение параметров волны горения в параллельных опытах довольно близки. Прежде всего отметим высокую  $T_n$  (1264K), большой градиент ( $19,8 \cdot 10^4$  K/см) и очень малую (31 мкм) протяжённость газовой зоны. Эти параметры близки для аналогичного состава с  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 0,88$ ), в котором в качестве пластификатора использована смесь триэтиленгликоля ТЭГ и диоктилсебагината ДОС (ТЭГ/ДОС=2) [48,77]: скорость горения этого образца 3,1 мм/с, значение  $T_n$  равно 1305K, протяжённость газовой зоны - 27 мкм и  $\varphi_1=21 \cdot 10^4$  K/см.

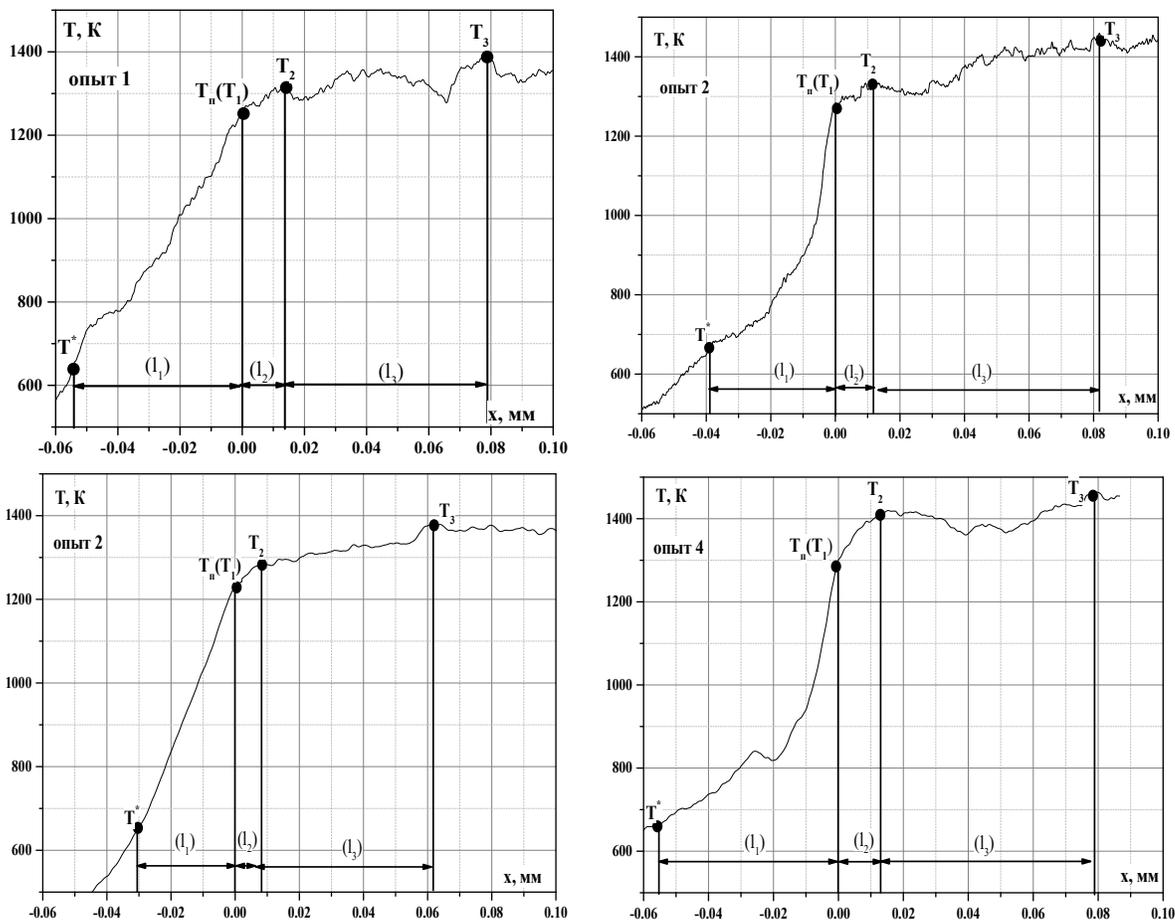
Температурные профили в волне горения быстрогорящего образца на основе  $CsNO_3$  (рис. 3.14) и медленногорящего образца на основе  $NaNO_3$  (рис. 3.15) качественно не отличаются от профиля для образца с  $KNO_3$  (рис. 3.13). Такой же вид имеют осциллограммы и для образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  (рис. 3.16, 3.17).



**Рисунок 3.13** – Температурные профили в волне горения образца на основе  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) при атмосферном давлении

**Таблица 3.22** – Параметры температурного профиля в волне горения образца на основе  $KNO_3$  при атмосферном давлении,  $u = 5,2$  мм/с

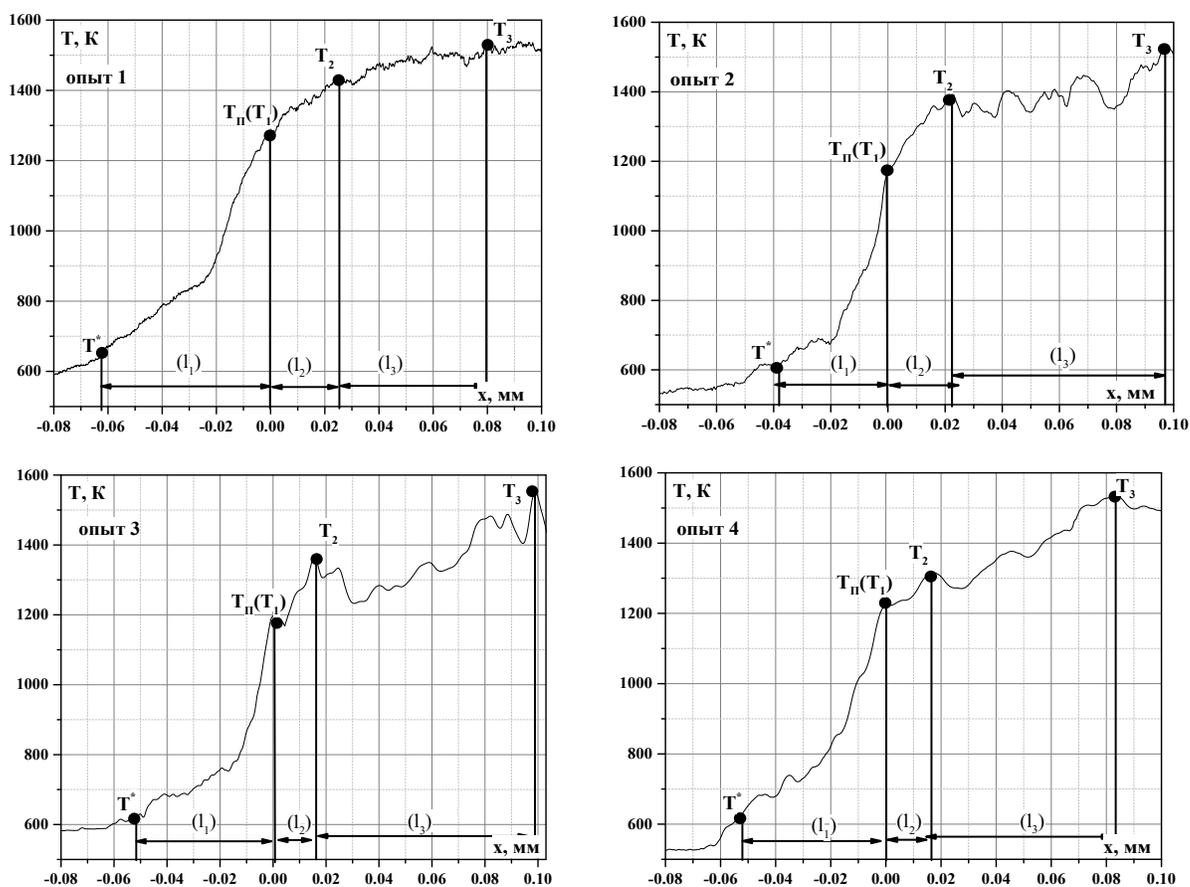
№ Опыта	$T^*$ , К	$l_1$ , мм	$\chi \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с	$T_{II}$ , К	$\varphi_1 \cdot 10^{-4}$ , К/см	$T_2$ , К	$l_2$ , мм	$T_3$ , К	$l_3$ , мм
1	619	0,020	1,0	1177	25,8	1383	0,008	1557	0,019
2	644	0,010	0,5	1245	21,0	1392	0,007	1500	0,031
3	668	0,018	0,9	1309	20,6	1412	0,005	1522	0,019
4	673	0,024	1,3	1327	11,7	1444	0,010	1560	0,022
Среднее значение	+21	+0,006	+0,4	+63	+6	+37	+0,002	+25	+0,008
	652	0,018	0,9	1264	19,8	1407	0,008	1535	0,023
	-33	-0,008	-0,4	-87	-8,1	-24	-0,005	-35	-0,004



**Рисунок 3.14** – Температурные профили в волне горения образца на основе  $CsNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) при атмосферном давлении

**Таблица 3.23** – Параметры температурного профиля в волне горения образца ( $\alpha \sim 0,72$ ) на основе  $CsNO_3$  при атмосферном давлении,  $u = 4,6$  мм/с

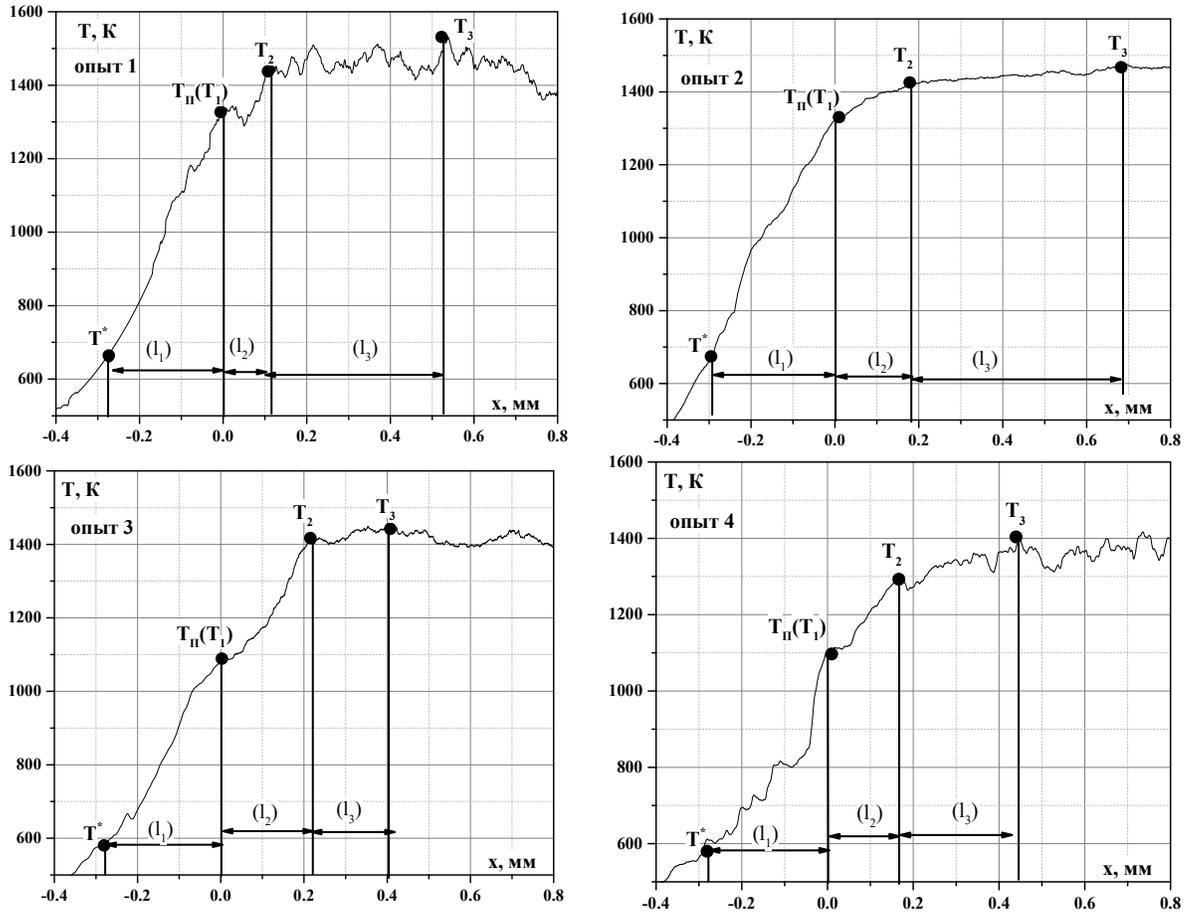
№ опыта	$T^*$ , К	$l_1$ , мм	$\chi \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с	$T_{п}$ , К	$\phi_1 \cdot 10^{-4}$ , К/см	$T_2$ , К	$l_2$ , мм	$T_3$ , К	$l_3$ , мм
1	649	0,054	2,5	1253	5,9	1318	0,011	1389	0,069
2	657	0,039	1,8	1273	5,9	1338	0,011	1443	0,071
3	639	0,031	1,4	1233	5,9	1280	0,008	1377	0,054
4	664	0,055	2,5	1288	9,7	1414	0,013	1463	0,063
Среднее значение	+12	+0,009	+0,4	+26	+2,9	+76	+0,002	+45	+0,007
	652	0,045	2,1	1262	6,8	1338	0,011	1418	0,064
	-13	-0,014	-0,7	-29	-0,9	-58	-0,003	-41	-0,010



**Рисунок 3.15** – Температурные профили в волне горения образца ( $\alpha \sim 0,72$ ) на основе  $\text{NaNO}_3$  при атмосферном давлении

**Таблица 3.24** – Параметры температурного профиля в волне горения образца на основе  $\text{NaNO}_3$  при атмосферном давлении,  $u = 1,5$  мм/с

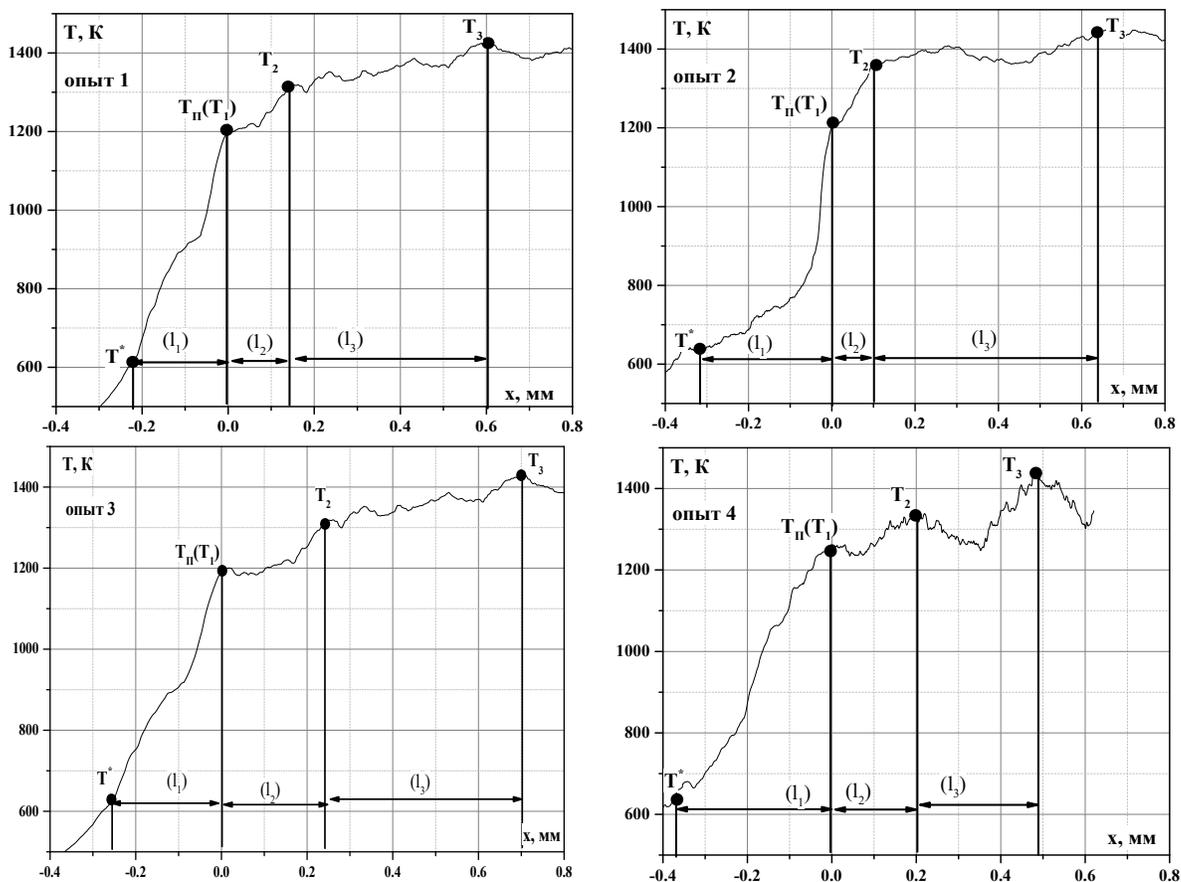
№ опыта	$T^*$ , К	$l_1$ , мм	$\chi \cdot 10^3$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$T_n$ , К	$\varphi_1 \cdot 10^{-4}$ , К/см	$T_2$ , К	$l_2$ , мм	$T_3$ , К	$l_3$ , мм
1	657	0,062	0,9	1279	6,1	1426	0,024	1540	0,058
2	617	0,039	0,6	1170	9,8	1376	0,021	1535	0,075
3	618	0,053	0,8	1173	9,9	1322	0,015	1565	0,088
4	635	0,052	0,8	1220	5,3	1304	0,016	1542	0,068
Среднее значение	+25	+0,010	+0,1	+69	+2,1	+69	+0,005	+19	+0,016
	632	0,052	0,8	1210	7,8	1357	0,019	1546	0,072
	-15	-0,013	-0,2	-40	-2,5	-53	-0,004	-11	-0,014



**Рисунок 3.16** – Температурные профили в волне горения образца ( $\alpha \sim 0,72$ ) на основе  $Ba(NO_3)_2$  при атмосферном давлении

**Таблица 3.25** – Параметры температурного профиля в волне горения образца на основе  $Ba(NO_3)_2$  при атмосферном давлении,  $u = 1,3$  мм/с

№ опыта	$T^*$ , К	$l_1$ , мм	$\chi \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с	$T_n$ , К	$\phi_1 \cdot 10^{-4}$ , К/см	$T_2$ , К	$l_2$ , мм	$T_3$ , К	$l_3$ , мм
1	678	0,275	3,6	1337	0,9	1439	0,115	1536	0,411
2	670	0,300	3,9	1315	0,6	1414	0,174	1478	0,509
3	590	0,287	3,7	1099	1,4	1409	0,217	1460	0,186
4	592	0,289	3,8	1104	1,2	1300	0,165	1400	0,278
Среднее значение	+45	+0,011	+0,1	+123	+0,4	+49	+0,049	+67	+0,160
	633	0,289	3,8	1214	1,0	1390	0,168	1469	0,349
	-43	-0,015	-0,2	-115	-0,4	-90	-0,053	-69	-0,163



**Рисунок 3.17** – Температурные профили в волне горения образца на основе  $Sr(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) при атмосферном давлении

**Таблица 3.26** – Параметры температурного профиля в волне горения образца на основе  $Sr(NO_3)_2$  при атмосферном давлении,  $u = 0,9$  мм/с

№ опыта	$T^*$ , К	$l_1$ , мм	$\chi \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с	$T_{II}$ , К	$\Phi_1 \cdot 10^{-4}$ , К/см	$T_2$ , К	$l_2$ , мм	$T_3$ , К	$l_3$ , мм
1	628	0,223	2,0	1200	0,8	1313	0,140	1432	0,460
2	634	0,318	2,9	1218	1,2	1350	0,110	1455	0,513
3	624	0,258	2,3	1190	0,5	1310	0,245	1425	0,454
4	648	0,373	3,4	1256	0,4	1339	0,191	1442	0,291
Среднее значение	+14	+0,008	+0,7	+40	+0,5	+22	+0,073	+16	+0,083
	634	0,293	2,7	1216	0,7	1328	0,172	1439	0,430
	-10	-0,07	-0,7	-26	-0,3	-18	-0,062	-14	-0,139

Изученные образцы имеют высокое значение температуры поверхности  $T_{II}$  от 1210 К до 1264 К (табл. 3.27). Образец на основе  $NaNO_3$  имеет самое низкое значение  $T_{II}$  (1210 К), а образцы на основе  $KNO_3$  и  $CsNO_3$  обладают наибольшими значениями  $T_{II}$  (1264 К и 1262 К). Отметим, что скорость горения образца с  $NaNO_3$  в 3,1-3,5 раз ниже, чем для образцов с  $CsNO_3$  и  $KNO_3$ . Наибольшая

ширина прогретого и реакционного слоёв к-фазы ( $l_1=289$  и  $293$  мкм) наблюдается при горении образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$ , которые горят с низкой скоростью ( $1,3$  мм/с и  $0,9$  мм/с, соответственно).

Ширина  $l_2$ , на которой завершаются газофазные реакции между продуктами распада пластификатора и кислородом и догорают мелкие сажистые частицы, для образцов на основе нитратов щелочных металлов равная  $8-19$  мкм, значительно меньше чем для образцов на основе  $Ba(NO_3)_2$  ( $168$  мкм) и  $Sr(NO_3)_2$  ( $172$  мкм). При этом значение градиента температуры горения образцов на основе нитрата металлов первой группы гораздо выше, чем для образцов с нитратами второй группы. Для образца на основе  $Sr(NO_3)_2$  получен наименьший коэффициент  $\varphi$  ( $\sim 0,7 \cdot 10^4$  К/см), который в  $11,1$  раза меньше для образца с  $NaNO_3$ . Наибольший температурный градиент над поверхностью горения  $\varphi_1$  наблюдается при горении образца на основе  $KNO_3$  ( $19,8 \cdot 10^4$  К/см). Это говорит о том, что при горении образцов на основе нитратов щелочных металлов реакция в газовой фазе протекает более интенсивно, чем при горении образцов с  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$ . Протяженность всей газовой зоны равна  $31-91$  мкм для образцов с нитратами металлов первой группы и  $517-602$  мкм для образцов с нитратами металлов второй группы.

**Таблица 3.27** – *Параметры горения образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\alpha=0,72$ ) при атмосферном давлении*

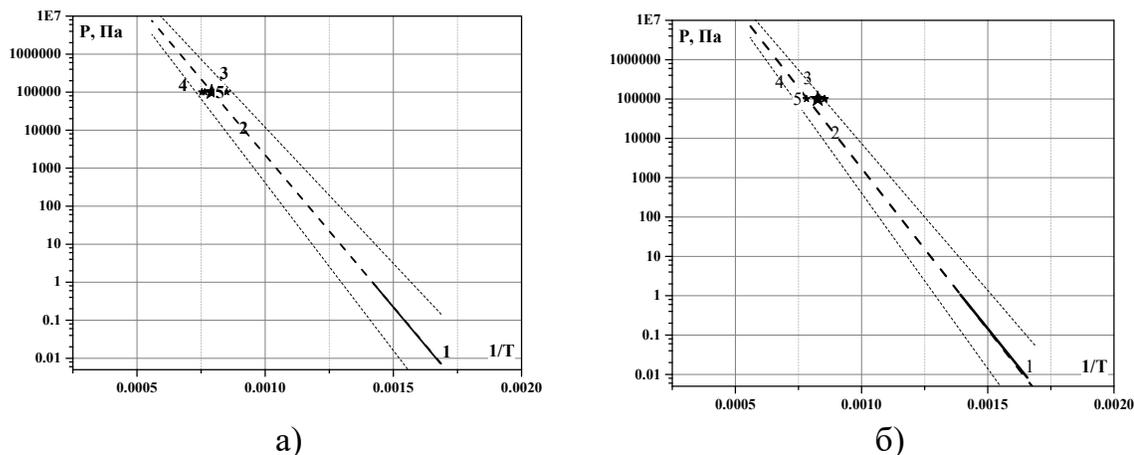
Параметры	Образец на основе				
	$KNO_3$	$NaNO_3$	$CsNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$
$u$ , мм/с	5,2	1,5	4,6	1,3	0,9
$T^*$ , К	652	632	652	633	634
$l_1$ , мм	0,018	0,052	0,045	0,289	0,293
$\chi \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с	0,9	0,8	2,1	3,8	2,7
$T_{II}$ , К	1264	1210	1262	1214	1216
$\varphi_1 \cdot 10^{-4}$ , К/см	19,8	7,8	6,9	1,0	0,7
$T_2$ , К	1407	1357	1338	1390	1328
$l_2$ , мм	0,008	0,019	0,011	0,168	0,172
$l_3$ , мм	0,023	0,072	0,064	0,349	0,430
$T_3$ , К	1535	1546	1418	1469	1439
$T_p$ , К	1516	1585	1378	1736	1850

Отметим, что экспериментальная температура горения для образцов на основе нитратов металлов первой группы близка к расчётной, а для образцов с нитратами металлов второй группы она значительно ниже.

Из [135] взяты данные по зависимостям давления паров  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  от температуры:

$$\text{для } \text{KNO}_3: \log p(\text{KNO}_3, \text{Па}) = (-7994 \pm 830)/T + (11,34 \pm 0,10);$$

$$\text{для } \text{NaNO}_3: \log p(\text{NaNO}_3, \text{Па}) = (-8200 \pm 730)/T + (11,44 \pm 0,10).$$



**Рисунок 3.18** – Зависимость давления пара  $\text{KNO}_3$  (а) и  $\text{NaNO}_3$  (б) от температуры (сплошная линия 1), аппроксимация зависимости в область высоких температур (толстый пунктир 2) и температуры поверхности образцов при давлении 0,1 МПа (точки 5). Тонким пунктиром показаны интервалы погрешности при давлении пара (линии 3 и 4)

Из уравнений, приведенных выше, следует, что температуры кипения  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  при атмосферном давлении составляют соответственно  $1263 \pm 151$  К и  $1276 \pm 133$  К. С учетом погрешностей всех измерений, точки температуры кипения близки к температурам поверхностей в волне горения образцов (рис. 3.18).

По полученным параметрам в волне горения составлен тепловой баланс к-фазы:

$$C_p(T_{\text{п}} - T_0) + \Delta H_{\text{плав.}} + \Delta H_{\text{исп.}} + \Delta H_{\text{переход}} = Q_k + Q_{\lambda}.$$

где:  $T_{\text{п}}$  – температура поверхности горения, К;  $T_0$  – начальная температура;  $C_p$  – средняя теплоёмкость образца в интервале температуры  $T_{\text{п}} - 293$  К (расчет

[130,136-138]);  $\Delta H_{\text{пл.}}$  – энтальпия плавления: для ФФС – 66 Дж/г [137], для  $\text{KNO}_3$  ~96,9 Дж/г; для  $\text{CsNO}_3$  ~70,8 Дж/г, для  $\text{NaNO}_3$  ~177,5 Дж/г, для  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ~ 203,5 Дж/г, для  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ~ 231,5 Дж/г;  $\Delta H_{\text{исп.}}$  – энтальпия испарения: для ДБФ – 289,5 Дж/г [125,126];  $\Delta H_{\text{переход}}$  – энтальпия полиморфных переходов компонентов: для  $\text{KNO}_3$  ~5,04 кДж/моль, для  $\text{CsNO}_3$  ~3,6 кДж/моль, для  $\text{NaNO}_3$  ~ 3,4 кДж/моль;  $Q_k$  – тепло, выделяющееся в к-фазе, Дж/г;  $Q_\lambda = \lambda \cdot \varphi / (\rho \cdot U)$  - тепло, поступившее из газовой зоны:  $\lambda$  – теплопроводность газовой зоны [130],  $u$  – скорость горения образца,  $\varphi$  – градиент температуры в газовой зоне,  $\rho$  – плотность образца;  $\Sigma Q$  – сумма слагаемых левой части уравнения;  $Q_k / \Sigma Q$  – относительная доля тепла, выделившаяся в к-фазе, %.

**Таблица 3.28** – Тепловой баланс к-фазы образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\alpha \sim 0,72$ ) при атмосферном давлении

Образец на основе	$C_p$ , Дж/г·К	$\lambda$ , Дж/(К·см·с)	$T_{\text{п}}$ , К	$\Sigma Q$ , Дж/г	$Q_\lambda$ , Дж/г	$Q_k$ , Дж/г	$Q_k / \Sigma Q$ , %	$Q_{\text{к.п.}}$ , Дж/(см <sup>2</sup> ·с)
$\text{KNO}_3$	1,45	0,00116	1264	+90	+73	+198	+7	1207
				1552	239	1312	84	
$\text{CsNO}_3$	0,82	0,00087	1262	-127	-98	-189	-6	1092
				947	44	903	95	
$\text{NaNO}_3$	1,70	0,00132	1210	+23	+18	+16	+1	401
				1800	363	1433	79	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,05	0,00146	1214	-75	-118	-166	-6	318
				1185	48	1137	96	
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,24	0,00154	1216	+132	+19	+139	+2	269
				1334	53	1281	96	
				-45	-21	-46	-2	

Основное количество тепла, необходимого для распространения горения изученных образцов, выделяется в реакционном слое к-фазы ( $Q_k / \Sigma Q \geq 79\%$ ).

Более высокие скорости горения образцов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  по сравнению с образцами на других нитратах, вероятно, обусловлены тем, что ведущая реакция, определяющая скорость горения, протекает в реакционном расплавленном слое к-фазы, в котором ассоциативное взаимодействие нитратов с продуктами пиролиза ФФС, в основном состоящих из углерода, начинается при

температуре, при которой разложение нитратов ещё не происходит. В указанном слое выделяется основное количество тепла, необходимого для распространения горения. Такой механизм горения предложен для пожаротушащего топлива на основе  $\text{KNO}_3$  и дымного пороха в [1-3,48,77]. Непосредственное взаимодействие сажи и органических примесей, содержащихся в ней, с  $\text{KNO}_3$  без его разложения экспериментально установлено в [139]. Важно отметить, что при этом основными продуктами являются  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  присутствуют в виде следов. В [95-97] также указывается, что  $\text{NO}_2$  при распаде  $\text{KNO}_3$  не выделяется. Это должно обеспечить полноту горения образцов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  при пониженных давлениях, что подтвердилось экспериментально: для образца с  $\alpha \sim 0,72$  уже при пониженном давлении экспериментальная температура горения равна расчётной. Однако отметим, что в [96-101] отмечается, что при распаде  $\text{KNO}_3$  наряду с  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , также выделяется  $\text{NO}$ . В этом плане не понятно, почему системы на основе  $\text{NaNO}_3$ , физико-химические свойства которого близки к свойствам  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ , горят более медленно чем образцы на  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ , имеющие более низкие температуры горения. Возможно, это обусловлено некоторыми особенностями процесса разложения систем с  $\text{NaNO}_3$ . В продуктах разложения  $\text{NaNO}_3$  наблюдалось  $\text{NO}_2$  [1,102]. В частности, опыты показали, что температура вспышки образца на основе  $\text{NaNO}_3$  (656 К) на 20 К выше, чем для образца с  $\text{KNO}_3$  (636 К).

Низкие скорости горения образцов на основе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , вероятно, обусловлены тем, что при их разложении выделяется большое (4 моля) количество  $\text{NO}_2$  и всего (1 моль)  $\text{O}_2$  [110]. Как уже отмечалось,  $\text{NO}_2$  при горении восстанавливается в две стадии, при этом  $\text{NO}$  только при повышенном давлении. Можно полагать, что это происходит и при горении систем на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , при разложении которых также выделяется  $\text{NO}_2$  [95,103-106,110]. Действительно, экспериментальная температура горения для образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  достигает расчётного значения при высоком давлении.

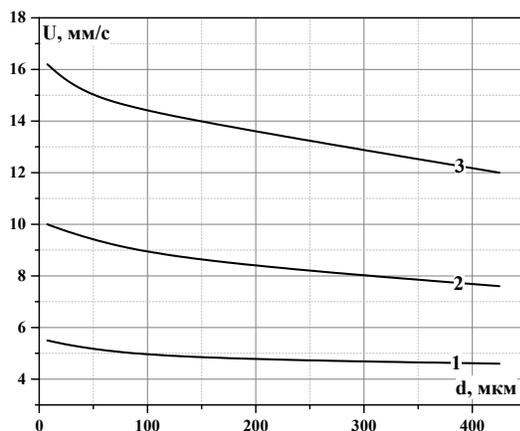
Отметим еще одно важное обстоятельство. В табл. 3.28 видно, что количество тепла, выделяющегося в реакционном слое к-фазы, а также общее количество тепла ( $\sum Q=Q_k+Q_\lambda$ ) для исследованных образцов отличаются. Понятно, что скорость горения определяется количеством тепла, передаваемого в единицу времени из зоны реакции в к-фазе на создание очередного прогретого слоя:  $Q_{к.п.}=Q_{к.п.} \cdot u_m$ , Дж/(см<sup>2</sup>.с). Образец на основе KNO<sub>3</sub> имеет наибольшее значение потока  $Q_{к.п.}$  (1207 Дж/(см<sup>2</sup>.с)), а образец на основе Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – наименьшее (269 Дж/(см<sup>2</sup>.с)), т.е. в ~4,5 раза меньше, чем первый образец. При этом образцы по значениям  $Q_{к.п.}$  расположены в ряду: K<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> (аналогично, как и по их скоростям горения).

### 3.4 Влияние размера окислителя на скорость горения систем

Известно, что для смесевых топлив скорость зависит от размера частиц окислителя и горючего. Для композиций с пластичным связующим, которое проникает между частицами окислителя, скорость будет зависеть только от размера частиц окислителя, так как размер прослоек определяется размером частиц. Была изучена зависимость скорости горения образцов от размера частиц окислителя. Для исключения измельчения частиц при вальцевании образцов зазор между валками был в 3-5 раз больше, чем размер частиц. Для исследования использовали образцы со значением  $\alpha$ , при котором достигается максимальная скорость горения. Влияние дисперсности оценивали отношением  $U_{мел.}/U_{круп.}$ , где  $U_{мел.}$  и  $U_{круп.}$  – скорость горения образца с мелким и крупным окислителя, соответственно ( $U_{мел.}$  – мелкая фракция,  $U_{круп.}$  – крупная фракция).

С уменьшением размера частиц окислителя в исследованном диапазоне давления скорость горения образцов увеличивается незначительно (табл. 3.29). Это явление можно объяснить тем, что при высокой температуре поверхности  $T_p$  (>1200К), все компоненты в к-фазе далеко до реакционной зоны, находятся в расплавленном состоянии, что способствует их смешению. Так, при атмосферном давлении скорость горения образцов на основе KNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub> увеличивается в 1,1-1,2 раза. Отметим, что для образца с CsNO<sub>3</sub>

изменение скорости при повышенном давлении (10 МПа) более значительно в 2,1 раза. Это различие может быть обусловлено более высоким содержанием во фракции меньше 50 мкм мелких частиц с размером существенно меньше 50 мкм по сравнению с фракциями других нитратов.



**Рисунок 3.19** – Влияние размера частиц  $KNO_3$  на скорость горения образца ( $\alpha \sim 0,72$ ) при различном давлении: 1-0,1 МПа; 2-4 МПа; 3-10 МПа

**Таблица 3.29** – Влияние размера частиц окислителя на скорость горения образцов

Образец на основе	$\alpha$	d, мкм	U, мм/с, при давлении, МПа			U/U <sub>круп.</sub> при давлении, МПа		
			0,1	4	10	0,1	4	10
$KNO_3$	0,72	5-10	5,5	10,0	16,2	1,2	1,3	1,4
		<50	5,2	9,5	14,7	1,1	1,2	1,2
		90-160	5,0	8,6	13,4	1,1	1,1	1,1
		400-450	4,6	7,6	12,0	1,0	-	-
$NaNO_3$	0,72	90-160	1,5	3,2	5,0	1,2	1,1	1,2
		160-250	1,4	3,1	4,5	1,1	1,0	1,1
		400-450	1,3	3,0	4,2	1,0	-	-
$CsNO_3$	0,72	<50	4,6	11,3	16,7	1,2	1,8	2,1
		90-160	4,1	8,7	11,5	1,1	1,4	1,5
		250-315	4,1	6,9	8,3	1,1	1,1	1,1
		400-500	3,7	6,2	7,9	1,0	-	-
$Ba(NO_3)_2$	1,00	5-10	-	4,8	9,3	-	1,2	1,2
		<50	-	4,5	9,0	-	1,1	1,2
		90-160	-	4,3	8,4	-	1,1	1,1
		200-250	-	4,0	7,8	-	-	-
$Sr(NO_3)_2$	1,00	<50	0,8	4,7	9,0	1,3	1,2	1,2
		90-160	0,8	4,3	8,0	1,3	1,1	1,1
		250-315	0,6	4,0	7,6	1,0	-	-
$Pb(NO_3)_2$	0,80	<50	1,6	7,0	12,1	2,0	1,9	1,6
		90-160	0,9	4,5	9,2	1,1	1,3	1,2
		450-500	0,8	3,6	7,5	1,0	-	-

Для образцов с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  влияние дисперсности также незначительно: скорость горения увеличивается в 1,1-1,3 раза. Для образца с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  скорость горения может изменяться в  $\sim 2$  раза.

### 3.5 Влияние Al и сплава Al-Mg на скорость горения систем

Для проведения исследований выбраны базовые образцы, существенно отличающиеся по значениям расчетных и экспериментальных температур и также по скорости горения [140-142]. Это:

- наиболее быстрогорящие образцы на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  с коэффициентом  $\alpha \sim 0,72$ , при котором достигается максимальная скорость горения при всех давлениях (0,1-18 МПа), а также медленногорящий образец на основе  $\text{KNO}_3$  с  $\alpha \sim 1$ ; медленногорящий образец на основе  $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ), скорость горения которого при атмосферном давлении в 3,5 раза меньше, чем у образца с  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ). Для всех этих образцов экспериментальная температура горения близка к расчетной.

- образцы на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ), которые горят с низкой скоростью и образец на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 1$  не горит при атмосферном давлении, экспериментальная температура их горения значительно ниже расчетной при низком давлении.

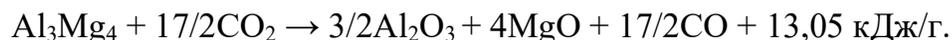
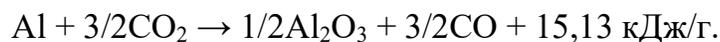
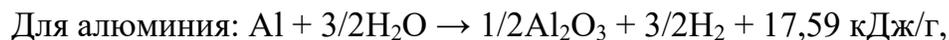
Использовали следующие металлические порошки: Al марки АСД-4 ( $S_{\text{уд}} \sim 0,34-0,38 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц  $\sim 15 \text{ мкм}$ ) и сплав ПАМ-4 ( $\text{Al}_3\text{Mg}_4$ ,  $S_{\text{уд}} \sim 0,24 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц  $\sim 40 \text{ мкм}$ ). Порошки вводили в состав базовых образцов (4,8-28,6 %) за счет пропорционального уменьшения количества всех исходных компонентов. Эксперименты показали, что введение металлов более 28,6 % в составе существенно ухудшали механические свойства образцов: при проходном прессовании не получался качественный заряд для исследования.

#### 3.5.1 Термодинамические расчёты образцов

Термодинамические расчеты показали, что влияние алюминия на  $T_p$  образцов носит сложный характер: например, при атмосферном давлении для образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$  и 1), и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) зависимость

расчетной температуры горения от содержания алюминия носит экстремальный характер: максимальная расчетная температура горения ( $T_{\text{макс.}}$ ) достигается при 13, 15 и 15, соответственно. Для образцов на основе  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) после достижения  $T_{\text{макс.}}$  (при 17,5; 12,5 и 20% алюминия, соответственно) остается почти постоянной вплоть до 20-25% алюминия. Для образца на основе  $\text{KNO}_3$  с  $\alpha \sim 1$  значение  $T_{\text{макс.}}$  наблюдается при 23% (рис. 3.20).

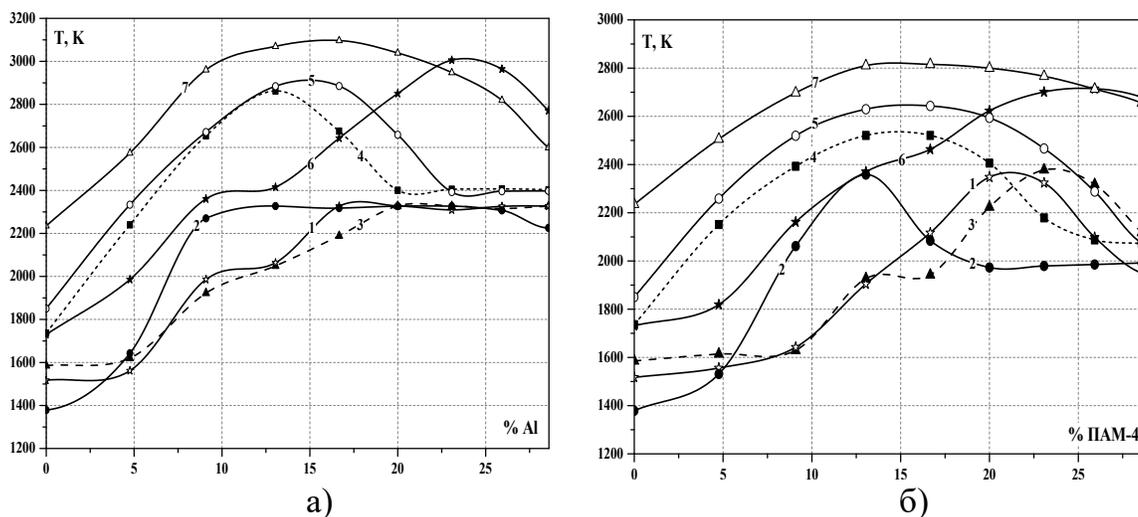
Зависимость максимальной расчетной температуры горения от содержания ПАМ-4 в базовых образцах имеет экстремальный характер при различном содержании ПАМ-4 - от 12,5% до 25%. При атмосферном давлении максимальный прирост температуры горения базовых образцов при введении ПАМ-4 в исследуемые образцы меньше по сравнению с алюминием, что следует из уравнений реакций их горения с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образовавшихся при взаимодействии окислителей с горючим [58,143-146]:



При атмосферном давлении для базового образца с  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 1$ )  $T_{\text{макс.}}$  (с 25,9% ПАМ-4) равна 2714 К, что на 291 К меньше, чем у образца с алюминием (табл. 3.30). На близкую величину ( $\sim 285\text{K}$ ) отличаются образцы на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ ). Для образцов на основе  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  с меньшим значением  $\alpha$  (0,72) это различие составляет всего 20-50К; а для образцов с  $\alpha \sim 0,72$  на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  – 341К и 277 К, соответственно.

Отметим, что из неоднозначной зависимости влияния металлов на  $T_p$  образцов наблюдается и различное ее увеличение, которое также зависит от давления. При увеличении давления значение  $T_{\text{макс.}}$  образцов наблюдается также при различном количестве металла: например, для образца на основе  $\text{CsNO}_3$  с  $\alpha \sim 0,72$  при  $P=0,1$  МПа -  $T_{\text{макс.}}=2327\text{K}$  при 13% алюминия, при  $P=4$  МПа -

$T_{\text{макс.}}=2698\text{K}$  при 20% алюминия, а при  $P=10\text{ МПа}$  -  $T_{\text{макс.}}=2795\text{K}$  при 25,9% алюминия.



**Рисунок 3.20** – Влияние Al (а) и ПАМ-4 (б) на расчётную температуру горения образцов на основе нитратов различных металлов при атмосферном давлении: 1- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha\sim 0,72$ ); 2- $\text{CsNO}_3$  ( $\alpha\sim 0,72$ ); 3- $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha\sim 0,72$ ); 4- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha\sim 0,72$ ); 5- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha\sim 0,72$ ); 6- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha\sim 1$ ); 7- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha\sim 1$ )

**Таблица 3.30** – Содержание металла, при котором достигается максимальная расчетная температура горения образцов при давлении 0,1, 4 и 10 МПа

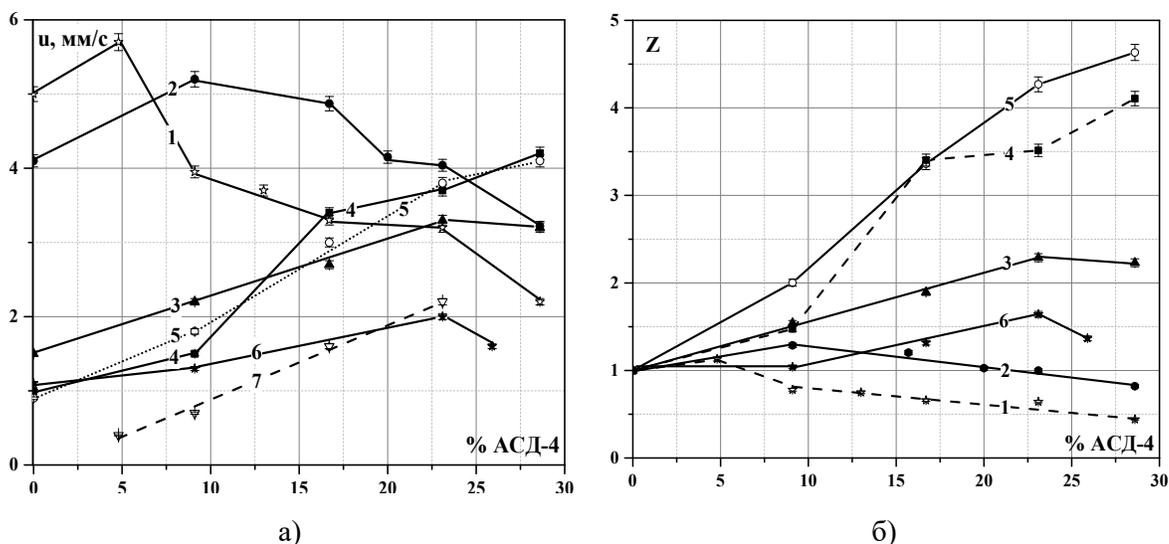
Базовый образец		Тип металла	0,1 МПа			4 МПа			10 МПа		
на основе	$\alpha$		% Me	$T_{\text{макс.}}$ , К	$T_{\text{Me}}-T_{\text{баз.}}$	% Me	T, К	$T_{\text{Me}}-T_{\text{баз.}}$	% Me	T, К	$T_{\text{Me}}-T_{\text{баз.}}$
$\text{KNO}_3$	0,72	Al	17,5	2328	811	28,6	2691	922	28,6	2747	928
		ПАМ-4	20	2348	831	20	2409	639	28,6	2529	922
	1	Al	23	3005	1275	20	3215	1074	20	3375	1131
		ПАМ-4	25,9	2714	984	25,9	2995	854	23	3100	857
$\text{NaNO}_3$	0,72	Al	20	2327	742	28,6	2658	770	28,6	2700	554
		ПАМ-4	23	2377	792	23	2407	519	28,6	2489	465
$\text{CsNO}_3$	0,72	Al	12,5	2327	949	20	2698	1077	25,9	2795	1112
		ПАМ-4	13	2358	980	28,6	2455	834	28,6	2608	925
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,72	Al	13	2862	1126	13	3136	1089	13	3183	1056
		ПАМ-4	15	2521	785	13	2833	786	13	2892	764
	1	Al	15	3100	862	16,7	3567	1206	16,7	3621	1066
		ПАМ-4	16,7	2815	580	16,7	3164	803	16,7	3249	694
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,72	Al	15	2920	1070	13	3107	1222	13	3148	1263
		ПАМ-4	16,7	2643	793	13	2872	987	16,7	2971	1086

### 3.5.2 Влияние алюминия (АСД-4) и сплава ПАМ-4 на скорость горения образцов

Влияние металла на скорость горения оценивали величиной  $Z=U_{\text{ме}}/U_0$ , где  $U_{\text{ме}}$  и  $U_0$  – скорость горения образца с металлом и без него, соответственно.

Горение металлизированного состава зависит от физических свойств металлов и их оксидов. При горении частицы металла обычно имеют тенденцию накапливаться на поверхности горения и образовывать агрегаты, которые слипаются и образуют агломераты с промежуточными продуктами разложения исходных компонентов, вызывая неполное сгорание и низкую эффективность. Горение частиц Al сопровождается выделением пара, вспышками и фрагментацией частиц. Горение Al происходит в реакционном слое конденсированной фазы и в паровой фазе. Для сплава Al-Mg в начале Mg быстро горит, образует диффузионное пламя и разрушает частицы Al, затем Al рассеивается в виде мелких частиц, которые продолжают гореть более медленно [58].

Влияние содержания алюминия АСД-4 на скорость горения базовых образцов при атмосферном давлении представлено на рис. 3.21.



**Рисунок 3.21** – Влияние АСД-4 на горение образцов на основе нитратов различных металлов при атмосферном давлении: 1- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2- $\text{CsNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 3- $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 4- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 5- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 6- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 1$ ); 7- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ )

Видно, что АСД-4 слабо ( $Z \sim 1,1$ ) ускоряет горение быстрогорящего состава на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) только при его небольшом (до  $\sim 5\%$ ) количестве. При дальнейшем увеличении содержания АСД-4 в интервале 5-17% скорость горения резко падает и становится меньше скорости базового образца, например, при 13% значение  $Z \sim 0,7$ , несмотря на то, что  $T_p$  увеличивается по сравнению с базовым составом на 548К. Аналогичная картина наблюдается для образца на основе  $\text{CsNO}_3$ : максимальное влияние ( $Z_{\text{макс.}}$ ) АСД-4 достигается при его содержании  $\sim 9\%$  ( $Z_{\text{макс.}} \sim 1,3$ ), при увеличении количества АСД-4 до 23% положительное влияние АСД-4 постепенно снижается и при содержании более 23% скорость горения становится меньше, чем базового образца.

Отрицательное влияние повышенного количества АСД-4 на скорость горения базового образца на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) можно объяснить за счет уменьшения содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образующихся при горении смолы и пластификатора в базовом составе, количество которых уменьшается пропорционально количеству АСД-4. Подчеркнем, что при горении базового состава частицы АСД-4 после диспергирования не успевают сгорать вблизи к поверхности, так как скорость потока газа велика. Поэтому при большом количестве (например, 23%) АСД-4 снижает скорость горения ( $Z \sim 0,6$ ). Более высокодисперсный алюминий (АСД-6,  $S_{\text{уд}} \sim 0,5-0,65 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц  $\sim 8 \text{ мкм}$ ) при 13%, в отличие от АСД-4, несколько ( $Z = 1,2$ ) повышает скорость горения базового состава. Это, по-видимому, связано с более быстрым прогреванием частиц АСД-6 и воспламенением их в зоне, прыскающей к поверхности горения, из которой в к-фазу поступает дополнительный поток тепла. Скорость горения увеличивается в 1,2 раза и превышает скорость горения образца с 13% АСД-4 в 1,7 раза.

Для базового образца на основе  $\text{KNO}_3$  с  $\alpha \sim 1$ , горящего значительно (в 4 раза) медленнее образца с  $\alpha \sim 0,72$ , наблюдается совершенно другая картина: АСД-4 повышает скорость горения тем сильнее, чем выше его содержание и максимальная скорость достигается при 23% АСД-4 ( $Z \sim 1,7$ ), при дальнейшем

повышении содержания скорость уменьшается, но она остается выше ( $Z \sim 1,3$ ), чем у базового образца. Это связано с низкой скоростью горения (в 4 раза, чем у образца с  $\alpha \sim 0,72$ ), т.е. с большим временем пребывания частиц близких к поверхности, с большой концентрацией  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образующих при горении образца с высоким значением  $\alpha$ .

Положительное влияние АСД-4 на горение медленногорящего образца на основе  $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) проявляется в более широком интервале концентрации от 9% до 28,6%, максимальная скорость достигается при  $\sim 23\%$  металла ( $Z_{\text{макс.}} \sim 2,2$ ), до 28,6 % АСД-4 она почти не изменяется.

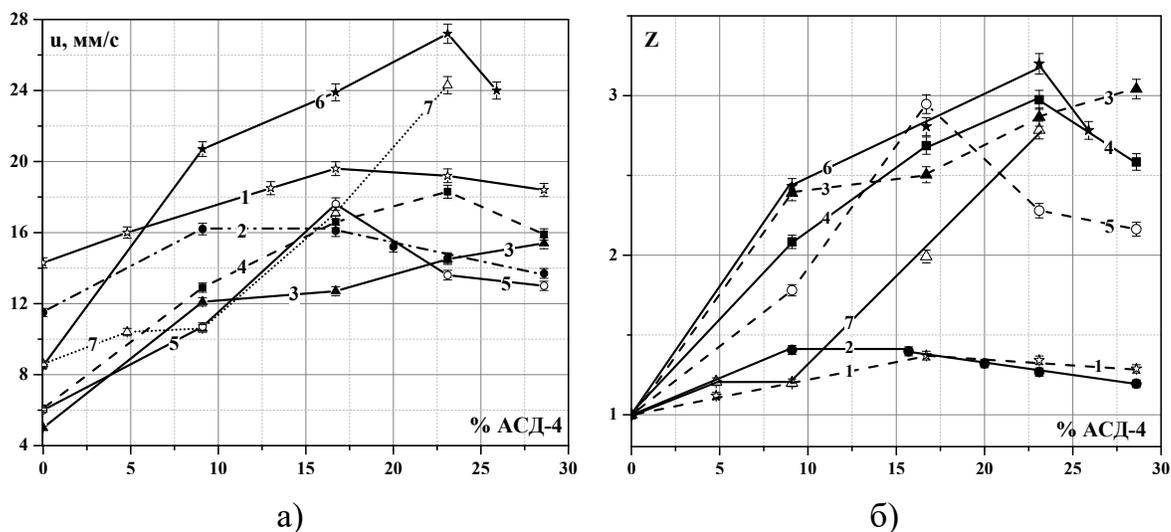
На скорость горения медленногорящего образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  при значении  $\alpha \sim 0,72$  АСД-4 в количестве до 9% слабо ускоряет горения ( $Z \leq 1,5$ ), а при увеличении его содержания в интервале 9-17% скорость базового образца резко (в 3,5 раза) возрастает до 3,5 мм/с, а затем увеличивается гораздо слабее (в меньшей степени) до 4,2 раза.

Примерно такое же влияние АСД-4 оказывает на скорость горения образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$ : наиболее значительно скорость базового образца увеличивается с ростом количества металла в интервале 9-23%, при 28,6% АСД-4 скорость  $\sim 4,1$  мм/с.

С увеличением давления значение скорости горения различно увеличивается. Например, при давлении 4 МПа наименьшее положительное влияние АСД-4 оказывает на скорость горения быстрогорящих образцов при  $\alpha \sim 0,72$  на основе  $\text{KNO}_3$  ( $u=9,3$  мм/с) и  $\text{CsNO}_3$  ( $u=8,7$  мм/с), для которых  $Z_{\text{макс.}} \sim 1,2$  и 1,4, соответственно. При этом при увеличении содержания АСД-4 в таких образцах не происходит снижение скорости горения как в случае атмосферного давления. Для образца с  $\text{KNO}_3$  с более высоким  $\alpha$  ( $\sim 1$ ) АСД-4 ускоряет горение, при этом  $Z_{\text{макс.}} \sim 4,6$  достигается при 23% АСД-4. Для образца на основе  $\text{NaNO}_3$  с  $\alpha \sim 0,72$  чем выше содержание АСД-4 в составе, тем выше  $Z$ :  $Z_{\text{макс.}} \sim 3,6$  при 28,6% АСД-4. Аналогичная зависимость влияния значения  $Z$  от количества АСД-4 наблюдается и для медленногорящего образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 1$ :  $Z_{\text{макс.}}$

~ 3,3 при 23% АСД-4. Большое влияние АСД-4 также оказывает на скорость горения образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$ , значение  $Z$  достигает максимального значения (~ 3,1) при 16,7% АСД-4. Для образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) зависимость  $u(\% \text{Al})$  имеет экстремальный характер ( $Z_{\text{макс.}} \sim 3,1$ ) при 23%.

При  $P=10$  МПа для образца на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) максимальная скорость (19,6 мм/с) достигается при 16,7% АСД-4 (при 0,1 МПа – при 4,8 % АСД-4), которая с повышением количества алюминия снижается, но остается выше, чем для базового образца без алюминия (при 0,1 МПа после  $U_{\text{max}}$  скорость резко падает). Самое сильное влияние АСД-4 оказывает на скорость горения образца на основе  $\text{KNO}_3$  с  $\alpha \sim 1$ . Наиболее резко скорость увеличивается при повышении содержания алюминия до 9% ( $Z \sim 2,5$ ), затем скорость увеличивается менее интенсивно и достигает максимума при 23% ( $Z_{\text{макс.}} \sim 3,2$ ). Особенно подчеркнем, что образцы на основе базового состава с  $\alpha \sim 1$ , содержащие более 5% АСД-4, горят быстрее, чем образцы с алюминием на основе базового состава с  $\alpha \sim 0,72$ , который имеет наибольшую скорость, чем все остальные базовые образцы. Эффективность влияния АСД-4 на скорость горения базового образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) близка к вышеописанной для образца с  $\text{KNO}_3$  при  $\alpha \sim 1$ . Напротив, для образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ ) эффективность влияния АСД-4 меньше (особенно до 9%), а затем резко возрастает. Наименьшее влияние ( $Z_{\text{макс.}} \sim 1,4$ ) АСД-4 проявляется на горения быстрогорящих образцов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ), при этом он не снижает скорость горения базового образца, как это происходило при атмосферном давлении (рис. 3.22).



**Рисунок 3.22** – Влияние АСД-4 на горение образцов на основе нитратов различных металлов при давлении 10 МПа: 1- $KNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2- $CsNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 3- $NaNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 4- $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 5- $Sr(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 6- $KNO_3$  ( $\alpha \sim 1$ ); 7- $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ )

Для большинства базовых образцов на зависимости скорости горения имеются два участка (кроме образца на основе  $Ba(NO_3)_2$   $\alpha \sim 1$ , на котором имеется один участок), значение  $v$  на первом участке меньше, иногда значительно, чем на втором участке. Добавление АСД-4 довольно слабо изменяет и на величину  $v$  зависимости скорости горения от давления. Для образца на основе  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 1$ ) 16,7% АСД-4 снижает значение  $v$  с 1 до 0,57-0,61 (табл. 3.32). Это указывает на диффузионный режим горения данной системы. Для образцов на основе  $CsNO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$  АСД-4 практически не влияет на  $v$ : для образцов с  $CsNO_3$   $v \sim 0,3$ , для образцов с  $Ba(NO_3)_2$   $v \sim 0,54-0,57$  (табл. 3.34-3.35); для основания  $Sr(NO_3)_2$   $v \sim 0,57-0,61$  (табл. 3.37). АСД-4 значительно снижает  $v$  для образца с  $NaNO_3$  на втором участке с 0,74 до 0,50 (9,1%) и до 0,37 (28,6% АСД-4) – табл. 3.33. Это также можно объяснить диффузионным режимом горения образцов. Аналогичная картина наблюдается для образца на основе  $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ ):  $v$  уменьшается с 0,73 до 0,54 (табл. 3.36).

**Таблица 3.31** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $KNO_3$  с базовым  $\alpha \sim 0,72$

Кол. металла в составе	$\alpha$	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,72	0,16	0,1-4,1	5,0	-	9,3	-	14,3	-
		0,48	4,1-18						
4,8% АСД-4	0,67	0,06	0,1-1,0	5,7	1,1	11,1	1,2	16,0	1,1
		0,40	1,0-18						
13% АСД-4	0,58	0,24	0,1-0,5	3,7	0,7	12,8	1,4	18,5	1,3
		0,40	0,5-18						
16,7% АСД-4	0,55	0,40	0,1-0,6	3,3	0,6	13,4	1,4	19,6	1,4
		0,42	0,6-18						
23,1% АСД-4	0,49	0,28	0,1-0,6	3,2	0,6	12,7	1,4	19,2	1,3
		0,45	0,6-18						
28,6% АСД-4	0,44	0,46	0,1-18	2,2	0,4	12,1	1,3	18,4	1,3
13% ПАМ-4	0,60	0,15	0,1-4,2	5,7	1,1	10	1,1	14,7	1,0
		0,45	4,2-18						
20% ПАМ-4	0,57	0,08	0,1-4,2	6,9	1,4	10,1	1,1	14,7	1,0
		0,47	4,2-18						
23,1% ПАМ-4	0,51	0,16	0,1-4,2	7,1	1,4	12,5	1,3	17,3	1,2
		0,39	4,2-18						
28,6% ПАМ-4	0,47	0,16	0,1-4,2	7,0	1,4	12,4	1,3	16,7	1,2
		0,40	4,2-18						

**Таблица 3.32** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $KNO_3$  с базовым  $\alpha \sim 1$

Кол. металла в составе	$\alpha$	$B$	$\nu$	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	1	2,39	0,28	0,1-4,2	1,2	-	3,5	-	8,5	-
		0,76	1,05	4,2-18						
9,1% АСД-4	0,83	5,09	0,61	0,1-18	1,3	1,1	11,9	3,4	20,7	2,4
16,7% АСД-4	0,71	6,15	0,59	0,1-18	1,6	1,3	13,9	4,0	23,9	2,8
23,1% АСД-4	0,62	7,32	0,57	0,1-18	2,0	1,7	16,1	4,6	27,2	3,2
25,9% АСД-4	0,58	6,24	0,58	0,1-18	1,6	1,3	14,0	4,0	24,0	2,8
9,1% ПАМ-4	0,85	3,97	0,24	0,1-3,4	2,2	1,8	6,0	1,7	11,9	1,4
		2,11	0,75	3,4-18						
16,7% ПАМ-4	0,74	6,75	0,32	0,1-18	3,2	2,7	10,5	3,0	14,1	1,7
23,1% ПАМ-4	0,65	7,82	0,30	0,1-18	3,9	3,3	11,9	3,4	15,6	1,8
25,9% ПАМ-4	0,62	8,00	0,31	0,1-18	3,9	3,3	12,3	3,5	16,3	1,9

**Таблица 3.33** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $\text{NaNO}_3$  с базовым  $\alpha=0,72$

Кол. металла в составе	$\alpha$	B	v	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,72	2,33	0,21	0,1-6,1	1,5	-	3,2	-	5,0	-
		0,92	0,74	6,1-18						
9,1% АСД-4	0,63	5,07	0,36	0,1-6,1	2,2	1,4	8,4	2,7	12,1	2,4
		3,82	0,50	6,1-18						
16,7% АСД-4	0,56	5,82	0,33	0,1-6,1	2,7	1,8	9,2	2,9	12,7	2,5
		4,39	0,46	6,1-18						
23,1% АСД-4	0,51	6,87	0,32	0,1-6,1	3,3	2,2	10,7	3,4	14,5	2,9
		5,26	0,44	6,1-18						
28,6% АСД-4	0,47	7,01	0,34	0,1-6,5	3,2	2,1	11,2	3,6	15,4	3,0
		6,56	0,37	6,5-18						
9,1% ПАМ-4	0,64	4,03	0,15	0,1-4,3	2,9	1,9	5,0	1,6	8,2	1,6
		2,37	0,54	4,3-18						
13% ПАМ-4	0,61	5,14	0,18	0,1-4,3	3,4	2,3	6,6	2,1	9,5	1,9
		3,31	0,46	4,3-18						
16,7% ПАМ-4	0,58	6,39	0,12	0,1-5,5	4,8	3,2	7,5	2,4	10,5	2,1
		3,40	0,49	5,5-18						
23,1% ПАМ-4	0,53	7,62	0,15	0,1-6,6	5,2	3,5	9,4	3,0	12,4	2,5
		4,94	0,40	6,6-18						
28,6% ПАМ-4	0,49	8,03	0,19	0,1-6,6	5,2	3,5	10,4	3,4	13,1	2,6
		6,01	0,34	6,6-18						

**Таблица 3.34** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $\text{CsNO}_3$  с базовым  $\alpha=0,72$

Кол. металла в составе	$\alpha$	B	v	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,72	6,21	0,21	0,1-2,2	4,1	-	8,7	-	11,5	-
		5,76	0,30	2,2-18						
9,1% АСД-4	0,63	8,26	0,20	0,1-1,1	5,5	1,3	12,3	1,4	16,2	1,4
		8,10	0,30	1,1-18						
16,7% АСД-4	0,51	8,47	0,24	0,1-2,0	4,9	1,2	12,2	1,4	16,1	1,4
		8,05	0,30	2,0-18						
20% АСД-4	0,47	7,73	0,27	0,1-2,0	4,2	1,0	11,5	1,3	15,2	1,3
		7,61	0,30	2,0-18						
23,1% АСД-4	0,40	7,36	0,26	0,1-0,9	4,0	1,0	11,2	1,3	14,7	1,3
		7,30	0,30	0,9-18						
28,6% АСД-4	0,35	6,88	0,30	0,1-18	3,3	0,8	10,4	1,2	13,7	1,2
9,1% ПАМ-4	0,58	6,85	0,16	0,1-2,2	4,8	1,2	9,4	1,1	12,4	1,1
		6,20	0,30	2,2-18						
16,7% ПАМ-4	0,49	8,65	0,20	0,1-4,2	5,5	1,3	11,4	1,3	14,4	1,3
		7,40	0,29	4,2-18						
23,1% ПАМ-4	0,42	8,91	0,19	0,1-4,2	5,8	1,4	11,6	1,3	14,9	1,3
		7,49	0,30	4,2-18						
28,6% ПАМ-4	0,37	9,30	0,16	0,1-4,2	6,4	1,6	11,9	1,4	15,6	1,4
		7,64	0,31	4,2-18						

**Таблица 3.35** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $Va(NO_3)_2$  с базовым  $\alpha \sim 0,72$

Кол. металла в составе	$\alpha$	B	v	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,72	1,22	0,10	0,1-0,6	1,0	-	3,7	-	6,1	-
		1,66	0,57	0,6-18						
9,1% АСД-4	0,61	2,94	0,30	0,1-1,2	1,5	1,5	7,6	2,1	12,9	2,1
		3,38	0,58	1,2-18						
16,7% АСД-4	0,53	4,92	0,16	0,1-1,2	3,4	3,4	9,8	2,7	16,6	2,7
		4,46	0,57	1,2-18						
23,1% АСД-4	0,46	5,57	0,20	0,1-1,2	3,5	3,5	11,2	3,1	18,3	3,0
		5,29	0,54	1,2-18						
28,6% АСД-4	0,41	5,80	0,15	0,1 2,2	4,2	4,2	9,5	2,6	15,9	2,6
		4,39	0,56	2,2-18						
9,1% ПАМ-4	0,62	3,41	0,29	0,1-4,2	1,8	1,8	5,1	1,4	8,6	1,4
		2,15	0,60	4,2-18						
13 % ПАМ-4	0,58	4,05	0,28	0,1-4,2	2,1	2,1	6,0	1,6	10,2	1,7
		2,57	0,60	4,2-18						
16,7% ПАМ-4	0,55	5,20	0,24	0,1-4,2	2,5	2,5	7,1	1,9	11,3	1,8
		3,11	0,56	4,2-18						
23,1% ПАМ-4	0,49	7,73	0,11	0,1-4,2	5,9	5,9	9,0	2,5	12,9	2,1
		3,71	0,54	4,2-18						
28,6% ПАМ-4	0,44	8,68	0,12	0,1-4,2	6,6	6,6	10,3	2,8	14,6	2,4
		5,42	0,43	4,2-18						

**Таблица 3.36** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $Va(NO_3)_2$  с базовым  $\alpha \sim 1$

Кол. металла в составе	$\alpha$	B	v	$\Delta P$ , МПа	$U_1$ , мм/с	$Z_1$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	1,00	1,60	0,73	0,9-18	1,6	-	4,4	-	8,6	-
4,8% АСД-4	0,88	2,07	0,70	0,1-18	2,1	1,3	5,5	1,2	10,4	1,2
9,1% АСД-4	0,79	2,59	0,60	0,1-18	2,6	1,6	6,0	1,4	10,3	1,2
16,7% АСД-4	0,66	5,05	0,53	0,1-18	5,1	3,2	10,5	2,4	17,1	2,0
23,1% АСД-4	0,56	6,90	0,54	0,1-18	6,9	4,3	14,7	3,3	24,3	2,8
4,8% ПАМ-4	0,90	1,75	0,71	0,1-18	1,8	1,1	4,7	1,1	9,0	1,0
9,1% ПАМ-4	0,82	2,55	0,62	0,1-18	2,6	1,6	6,0	1,4	10,6	1,2
16,7% ПАМ-4	0,69	4,85	0,46	0,1-18	4,9	3,0	9,2	2,1	14,0	1,6
23,1% ПАМ-4	0,60	6,10	0,41	0,1-18	6,1	3,8	10,8	2,5	15,7	1,8

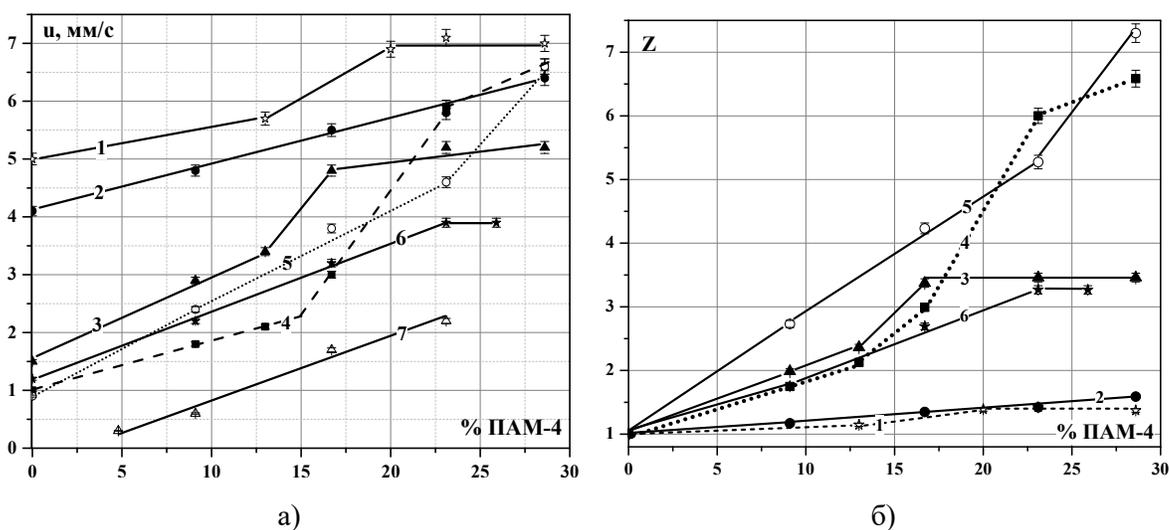
**Таблица 3.37** – Влияние АСД-4 и ПАМ-4 на горение образца на основе  $Sr(NO_3)_2$  с базовым  $\alpha \sim 0,72$

Кол. металла в составе	$\alpha$	B	v	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,72	1,02	0,06	0,1-0,7	0,9	-	3,4	-	6,0	-
		1,47	0,61	0,7-18						
9,1% АСД-4	0,63	2,09	0,07	0,1-0,7	1,8	2,0	6,2	1,8	10,7	1,8
		2,74	0,59	0,7-18						
16,7% АСД-4	0,55	4,75	0,18	0,1-1,0	3,0	3,3	10,5	3,1	16,7	3,0
		4,52	0,57	1,0-18						
23,1% АСД-4	0,49	5,74	0,18	0,1-3,0	3,8	4,3	8,1	2,3	13,6	2,3
		3,59	0,58	3,0-18						
28,6% АСД-4	0,44	6,23	0,18	0,1-4,5	4,1	4,6	8,0	2,3	13	2,2
		3,18	0,61	4,5-18						
9,1% ПАМ-4	0,64	2,66	0,04	0,1-1,0	2,4	2,7	5,1	1,5	8,1	1,4
		2,49	0,51	1,0-18						
16,7% ПАМ-4	0,57	4,52	0,08	0,1-1,0	3,8	4,2	7,4	2,2	10,1	1,7
		4,63	0,34	1,0-18						
23,1% ПАМ-4	0,51	5,38	0,06	0,1-1,0	4,6	5,2	8,0	2,3	10,7	1,8
		5,22	0,31	1,0-18						
28,6% ПАМ-4	0,47	7,55	0,06	0,1-6,0	6,6	7,3	8,2	2,4	10,1	1,7
		3,59	0,45	6,0-18						

При атмосферном давлении, как и для образцов с АСД-4, наибольшую скорость горения при различном содержании ПАМ-4 имеет образец на основе базового состава с  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ). Зависимость  $u(\%ПАМ-4)$  состоит из 3 участков: на 1-ом (до 13%) скорость линейно зависит от количества металла, затем следует участок повышенной зависимости, после которого скорость почти постоянна. Для базового образца с  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 1$ ) зависимость  $u(\%ПАМ-4)$  имеет 2 участка. Для образцов с ПАМ-4 на основе  $CsNO_3$  и  $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ ) скорость горения практически линейно зависит от количества металла (рис. 3.23 а). Три участка на указанной зависимости имеют образцы на основе  $NaNO_3$  и  $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ), при этом для этих образцов на втором участке (особенно для образца с  $Ba(NO_3)_2$  при  $\alpha \sim 0,72$ ) наблюдается сильная зависимость  $u(\%ПАМ-4)$  с повышенным количеством, аналогичный участок имеется для образцов на основе базового состава со  $Sr(NO_3)_2$  (от 23 до 28,6% ПАМ-4).

Наименьшее положительное влияние ПАМ-4 оказывает на скорость горения быстрогорящих образцов при  $\alpha \sim 0,72$  на основе  $KNO_3$  ( $u=7,1$  мм/с) и

$\text{CsNO}_3$  ( $u=6,4$  мм/с), для которых  $Z_{\text{макс.}} \sim 1,4$  и  $1,6$ , соответственно (рис. 3.23 б). Наибольшее влияние ПАМ-4 оказывает на скорость горения образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , чем выше его содержание в составе, тем выше  $Z$ . Аналогичная зависимость влияния значения  $Z$  от количества ПАМ-4 наблюдается и для медленногорящего образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$ .

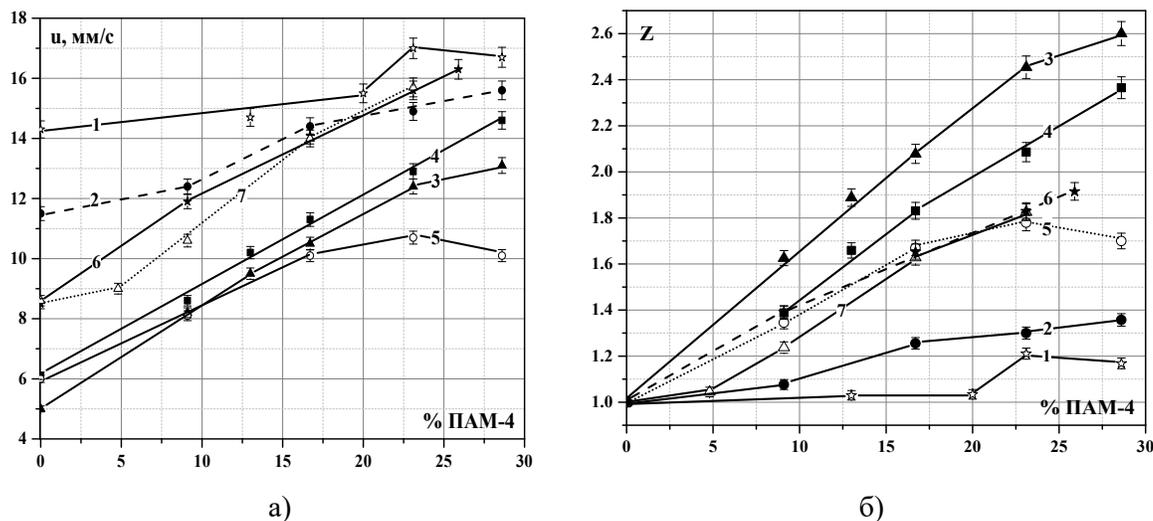


**Рисунок 3.23** – Влияние ПАМ-4 на горение образцов на основе нитратов различных металлов при атмосферном давлении: 1- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2- $\text{CsNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 3- $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 4- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 5- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 6- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 1$ ); 7- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ )

При давлении 4 МПа для образцов со  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) с увеличением количества ПАМ-4 до 23% наблюдается увеличение скорости горения, после этого эффективность действия  $Z$  уменьшается. Для остальных базовых образцов чем выше содержание ПАМ-4 в составе, тем выше скорость горения.

При давлении 10 МПа наибольшую скорость горения имеют образцы на основе базового состава с  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ): в количестве до 20% сплав очень слабо ускоряет горение на первом участке, а на втором участке – повышенный рост скорости в узком диапазоне от 20 до 23% сплава (рис. 3.24 а). Для всех остальных образцов также имеются участки линейной зависимости  $u(\% \text{ПАМ-4})$  в различном интервале концентрации металла, при этом скорость горения

образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с  $\alpha \sim 0,72$  линейно зависит от количества ПАМ-4 во всем интервале содержания. Наибольшее влияние ПАМ-4 оказывает на скорость горения базового образца на основе  $\text{NaNO}_3$ , который горит с наименьшей скоростью при повышенном давлении (рис. 3.24 б).



**Рисунок 3.24** – Влияние ПАМ-4 на горение образцов на основе нитратов различных катионов металла при давлении 10 МПа: 1- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2- $\text{CsNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 3- $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 4- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 5- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ); 6- $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 1$ ); 7- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ )

Введение ПАМ-4 относительно слабо влияет на величину  $v$  (табл. 3.31-3.37). Для быстрогорящего образца на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) на первом и втором участках ПАМ-4 почти не изменяет  $v$ . Аналогичная картина наблюдается для образца на основе  $\text{CsNO}_3$ . Для базового образца на основе  $\text{NaNO}_3$  ПАМ-4 уменьшает значение  $v$  с 0,74 до 0,34-0,54 на втором участке. Для базового образца на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 1$ ) при содержании выше 16,7% ПАМ-4 скорость горения линейно зависит от давления:  $v \sim 0,30$ .

Для базового образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) до 16,7% ПАМ-4 на первом участке повышает  $v$  (от 0,10 – до 0,24-0,29), а при содержании металла с 23,1% снижает  $v$  до  $\sim 0,1$ . На втором участке ПАМ-4 почти не влияет на значение  $v$ .

Для базового образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  на первом участке ПАМ-4 не меняет значение  $v$  (оно ниже 0,1), а на втором участке снижает (от 0,61 для базы до 0,31-0,51).

Отметим, что ПАМ-4 значительно снижает значение  $v$  для базового образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\alpha \sim 1$ ) с 0,73 до 0,41.

В целом по скоростям горения образцов можно располагаться в ряды:

При атмосферном давлении:

- по мере убывания скорости горения базовые образцы располагаются в ряд:  $\text{KNO}_3$  (0,72) = 5,0 мм/с >  $\text{CsNO}_3$  (0,72) = 4,1 мм/с >  $\text{NaNO}_3$  (0,72) = 1,5 мм/с >  $\text{KNO}_3$  (1) = 1,1 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72) = 1 мм/с >  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72) = 0,9 мм/с, ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1) не горит при атмосферном давлении).

- с уменьшением максимальной скорости горения образцы с добавлением АСД-4 располагаются в ряд ( $\alpha$ , %АСД-4):  $\text{KNO}_3$  (0,72; 4,8%) = 5,7 мм/с >  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 9,1) = 5,2 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 4,2 мм/с >  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 4,1 мм/с >  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 3,2 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1; 23,1%) = 2,2 мм/с >  $\text{KNO}_3$  (1; 23,1%) = 2 мм/с. Значения  $Z_{\text{макс}}$  образцов с АСД-4 располагаются в ряд:  $\text{KNO}_3$  (0,72; 4,8%) = 1,1 <  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 9,1) = 1,5 <  $\text{KNO}_3$  (1; 23,1%) = 1,6 <  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 2,3 <  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 4,2 <  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 4,6.

- по мере убывания максимальной скорости горения образцы с добавлением ПАМ-4 располагаются в ряд ( $\alpha$ , %ПАМ-4):  $\text{KNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 7,1 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) =  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 6,6 мм/с >  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 6,4 мм/с >  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 5,2 мм/с >  $\text{KNO}_3$  (1; 23,1%) = 3,9 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1; 23,1%) = 2,2 мм/с. Значения  $Z_{\text{макс}}$  образцов с ПАМ-4 располагаются в ряд:  $\text{KNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 1,4 <  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 1,6 <  $\text{KNO}_3$  (1; 23,1%) = 3,3 <  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 3,5 <  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 6,6 <  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 7,3.

При повышенном давлении, например 10 МПа, по мере убывания скорости горения базовые образцы располагаются в ряд:  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) = 14,3 мм/с >

$\text{CsNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) = 11,5 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1) = 8,6 мм/с >  $\text{KNO}_3$  (1) = 8,5 мм/с >  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72) = 6,1 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72) = 6 мм/с >  $\text{NaNO}_3$  (0,72) = 5 мм/с.

- По мере убывания максимальной скорости горения образцы с добавлением АСД-4 располагаются в ряд ( $\alpha$ ; %АСД-4):  $\text{KNO}_3$ (1; 23,1%) = 27,2 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1; 23,1%) = 24,3 мм/с >  $\text{KNO}_3$ (0,72; 16,7%) = 19,6 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 23,1%) = 18,3 мм/с >  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 16,7%) = 17,6 мм/с >  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 9,1%) = 16,1 мм/с >  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 15,4 мм/с. Значения  $Z_{\text{макс}}$  образцов с АСД-4 располагаются в ряд:  $\text{KNO}_3$  (0,72; 16,7%) = 1,37 <  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 9,1%) = 1,40 <  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1; 23,1%) = 2,8 <  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 16,7%) = 2,9 <  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 23,1%) = 3,0 <  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 3,1 <  $\text{KNO}_3$  (1; 23,1%) = 3,2.

- По мере убывания максимальной скорости горения образцы с добавлением ПАМ-4 располагаются в ряд ( $\alpha$ , %ПАМ-4):  $\text{KNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 17 мм/с >  $\text{KNO}_3$  (1; 25,9%) = 16,3 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1; 23,1%) = 15,7 мм/с >  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 15,6 мм/с >  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 14,6 мм/с >  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 13,1 мм/с >  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 23,1%) = 10,7 мм/с. Значения  $Z_{\text{макс}}$  образцов с ПАМ-4 располагаются в ряд:  $\text{KNO}_3$  (0,72; 23,1%) = 1,2 <  $\text{CsNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 1,4 <  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 23,1%) = 1,8 <  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (1; 23,1%) = 1,8 <  $\text{KNO}_3$  (1; 25,9%) = 1,9 <  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,72; 28,6%) = 2,4 <  $\text{NaNO}_3$  (0,72; 28,6%) = 2,6.

При введении металлов в состав изученных образцов не всегда наблюдается корреляция между расчетной температурой и скоростью горения, например, при атмосферном давлении для образца на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) максимальная расчетная температура (2328 К) достигается при 20% АСД-4 в составе (табл. 3.30), а максимальная скорость (5,7 мм/с) наблюдается только при небольшом (4,8%) количестве АСД-4 ( $T_p = 1561$  К). В другом случае для образца на основе  $\text{KNO}_3$  ( $\alpha \sim 1$ ) при 23,1% АСД-4 максимальная скорость горения (2 мм/с) соответствует максимальной расчетной температуре (3005 К).

Определена экспериментальная температура горения при атмосферном давлении для образцов на основе  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) с добавлением 13% Al, для образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с введением 16,7% ПАМ-4. Для базовых образцов

на основе  $KNO_3$  и  $NaNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) без металла экспериментальная температура горения практически не отличается от расчетной, а для базового образца на основе  $Sr(NO_3)_2$  она значительно ниже (на  $\sim 400K$ ). Для образцов на основе  $KNO_3$  и  $NaNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ) с алюминием экспериментальная температура горения (1963K и 1950 K) близка к расчетной (2063K и 2048K), а для образца на основе  $Sr(NO_3)_2$  с 16,7% ПАМ-4 она (2200 K) значительно ниже  $T_p$  (на 433K). Последнее, возможно, это связано с теплотерей за счет излучения спая термопары [147].

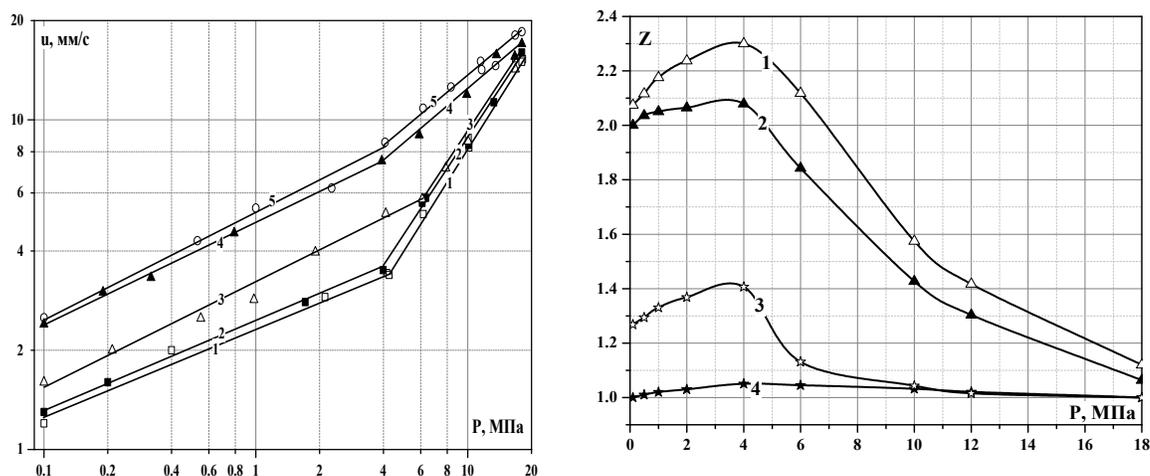
### 3.6 Влияние добавок на скорость горения систем

Влияние добавок на скорость горения систем оценивали величиной  $Z=U_{доб.}/U_0$ , где  $U_{доб.}$  и  $U_0$  – скорость горения образца с добавкой и без нее, соответственно.

#### 3.6.1 Влияние катализаторов на скорость горения образцов с $\alpha \sim 1$

Было исследовано влияние катализаторов на скорость горения образцов с коэффициентом  $\alpha \sim 1$ , некоторые из них горят медленно ( $u_{0,1} \sim 0,6-1,2$  мм/с) и некоторые не горят при атмосферном давлении. В качестве катализаторов использовались салицилаты меди (Сал.Сu) и никеля (Сал.Ni), фталаты медь-свинца (ФМС) и никель-свинца (ФНС), которые вводились в базовый состав в количестве 2% сверх 100%.

#### *Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе $KNO_3$*



**Рисунок 3.25** – Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $KNO_3$ : 1- без добавок  $\alpha \sim 1$ ; 2-Сал.Ni; 3-ФНС; 4-ФМС; 5-Сал.Сu

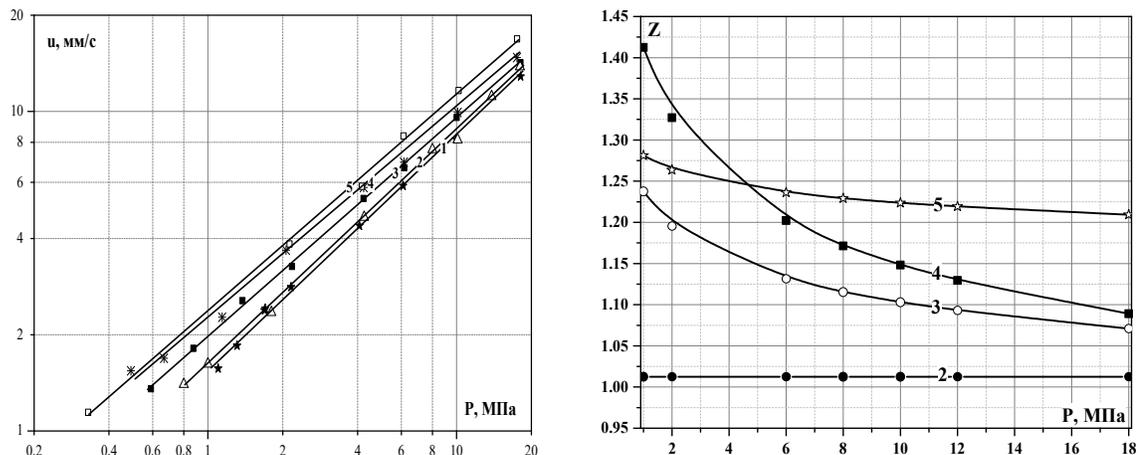
Из рис. 3.25 и табл. 3.38 видно, что Сал.Ni почти не влияет на горение базового образца. ФНС относительно слабо повышает скорость горения. Значительное влияние на горение этого образца оказывают Сал.Си и ФМС: при 0,1 МПа значение  $Z$  равно 2,1 и 2,0, соответственно. Катализаторы не изменяют характер зависимости скорости горения от давления, на которой имеются два участка: значение  $v$  (0,11-0,32) на первом участке значительно ниже, чем на втором участке (0,47-0,99).

С увеличением давления (до 4 МПа) значение  $Z$  возрастает до максимального значения, затем падает.

**Таблица 3.38** – Влияние 2% катализаторов на горение образца на основе  $KNO_3$

Катализатор	$V$ ,	$v$	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	2,39	0,28	0,1-4,2	1,2	-	3,4	-	8,5	-
	0,76	1,05	4,2-18						
2% Сал.Си	5,2	0,32	0,1-0,7	2,5	2,1	8,2	2,3	13,4	1,6
	4,55	0,47	4,0-18						
2% Сал.Ni	2,43	0,27	0,1-4,0	1,3	1,1	3,6	1,0	8,8	1,0
	0,90	0,99	4,0-18						
2% ФМС	4,90	0,29	0,1-2,0	2,4	2,0	7,3	2,1	12,2	1,4
	3,43	0,55	2,0-18						
2% ФНС	3,18	0,32	0,1-6,0	1,5	1,3	5,0	1,4	8,9	1,0
	1,12	0,90	6,0-18						

**Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $Va(NO_3)_2$**



**Рисунок 3.26** – Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $Va(NO_3)_2$ : 1- без добавок  $\alpha\sim I$ ; 2-Сал.Ni; 3-ФНС; 4-ФМС; 5-Сал.Си

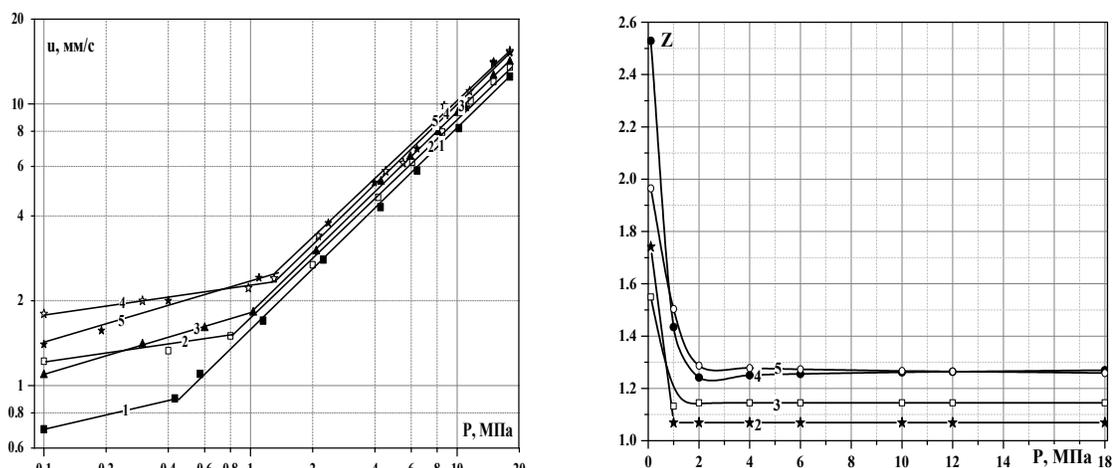
Добавление катализаторов проводит к небольшому росту скорости горения базового образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : Сал.Сu, ФМС и ФНС увеличивают скорость горения в 1,2-1,4 раза при давлении 1 МПа и слабо снижают значение  $v$ : от 0,73 до 0,64-0,71 (табл. 3.39). Сал.Ni не оказывает влияние на характер горения базового образца:  $Z \sim 1$  и  $v \sim 0,73$ .

С увеличением давления значение  $Z$  уменьшается.

**Таблица 3.39** – Влияние 2% катализаторов на горение образца на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Катализатор	$V$ ,	$v$	$\Delta P$ , МПа	$U_1$ , мм/с	$Z_1$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	1,60	0,73	0,9-18	1,6	-	4,3	-	8,4	-
2% Сал.Сu	2,05	0,71	0,3-18	2,1	1,3	5,5	1,3	10,5	1,2
2% Сал.Ni	1,62	0,73	0,8-18	1,6	1,0	4,5	1,1	8,7	1,0
2% ФМС	2,26	0,64	0,5-18	2,2	1,4	5,5	1,3	9,9	1,2
2% ФНС	1,98	0,68	0,6-18	2,0	1,2	5,1	1,2	9,5	1,1

**Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$**



**Рисунок 3.27** – Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ : 1-без добавок  $\alpha \sim 1$ ; 2-Сал.Ni; 3-ФНС; 4-Сал.Сu; 5-ФМС

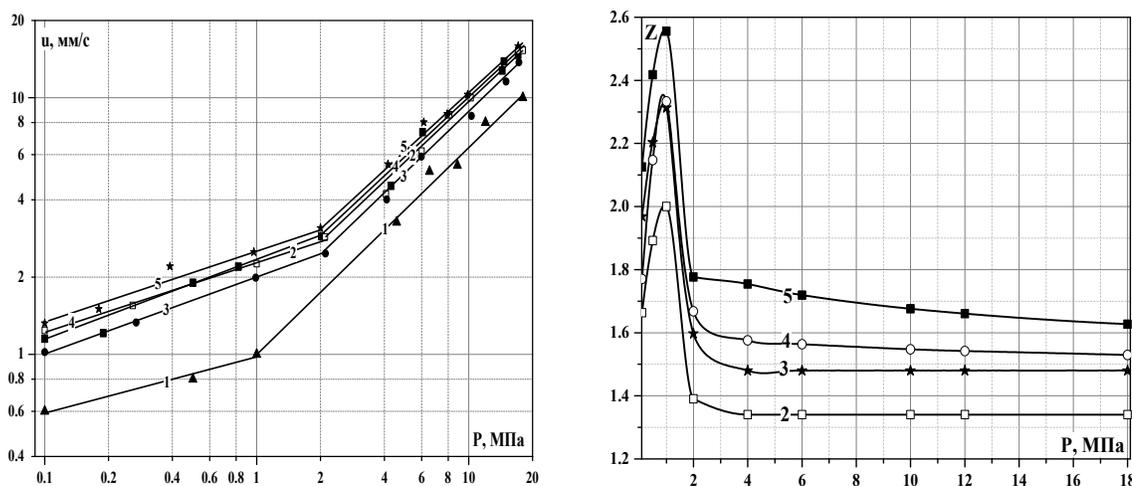
На горение образца на основе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  наибольшее влияние оказывают ФМС и Сал.Сu, эффективность действия которых резко падает с ростом давления (рис. 3.27, табл. 3.40). Примечательно, что все добавки расширяют первый участок по давлению: для образца без них низкое значение  $v$  находится в интервале 0,1-0,4 МПа, а для образцов с катализаторами интервал давления

составляет от 0,1 до 0,8-1,4 МПа, но при этом значение  $v$  для них на этом участке несколько выше (0,09-0,24) чем у образцов без катализатора ( $v \sim 0,07$ ). На втором участке катализаторы увеличивают скорость горения, но не изменяют значение  $v$ , которое равно 0,7.

**Таблица 3.40** – Влияние 2% катализаторов на горение образца на основе  $Sr(NO_3)_2$

Катализатор	$B$ ,	$v$	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,93	0,07	0,1-0,5	0,7	-	4,2	-	8,0	-
	1,59	0,70	0,5-18						
2% Сал.Сu	2,28	0,11	0,1-1,3	1,8	2,5	5,2	1,3	10,1	1,3
	1,96	0,70	1,3-18						
2% Сал. Ni	1,50	0,09	0,1-0,8	1,2	1,7	4,5	1,1	8,5	1,1
	1,70	0,70	0,8-18						
2% ФМС	2,39	0,24	0,1-1,4	1,4	2,0	5,3	1,3	10,1	1,3
	2,02	0,70	1,4-18						
2% ФНС	1,80	0,22	0,1-1,1	1,1	1,6	4,8	1,1	9,1	1,1
	1,82	0,70	1,1-18						

**Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $Pb(NO_3)_2$**



**Рисунок 3.28** – Влияние 2% катализаторов на скорость горения образца на основе  $Pb(NO_3)_2$ : 1- без добавок  $\alpha \sim 1$ ; 2-Сал. Ni; 3-ФНС; 4-ФМС; 5-Сал. Сu

При атмосферном давлении базовый образец на основе  $Pb(NO_3)_2$  горит с низкой скоростью - 0,6 мм/с, все катализаторы увеличивают его скорость горения от 1,7 раза (Сал. Ni) до 2,1 раза (Сал. Сu). Зависимость эффективности действия всех катализаторов (значение  $Z$ ) проходит через максимум (при

давлении до 1 МПа), затем вначале до 2 МПа происходит резкое уменьшение  $Z$ , а в дальнейшем –  $Z$  почти не изменяется (табл. 3.41, рис. 3.28).

**Таблица 3.41** – Влияние 2% катализаторов на горение образца на основе  $Pb(NO_3)_2$

Катализатор	$V$ ,	$v$	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	0,74	0,21	0,1-1,0	0,6	-	3,0	-	6,3	-
	1,00	0,80	1,0-18						
2% Сал.Сu	2,53	0,29	0,1-2,1	1,3	2,1	5,3	1,8	10,6	1,7
	1,88	0,75	2,1-18						
2% Сал. Ni	2,29	0,28	0,1-2,1	1,2	2,0	4,5	1,5	9,3	1,5
	1,48	0,81	2,1-18						
2% ФМС	2,31	0,33	0,1-2	1,1	1,8	4,8	1,6	9,8	1,6
	1,62	0,78	2-18						
2% ФНС	1,98	0,29	0,1-2	1,0	1,7	4,1	1,3	8,5	1,3
	1,34	0,80	2-18						

### 3.6.2 Влияние сажи и углеродных нанотрубок на катализ горения различных образцов при атмосферном давлении

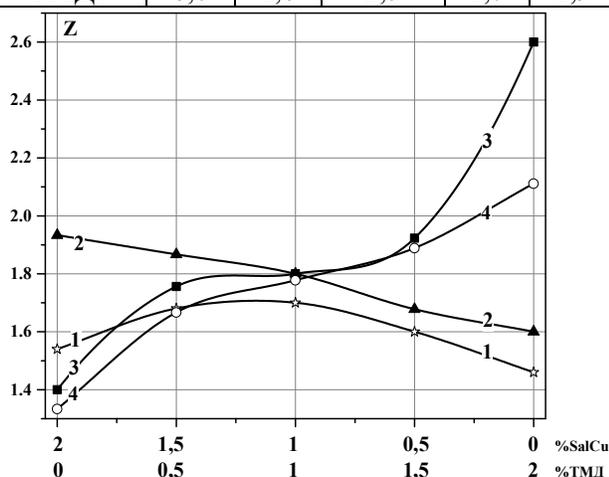
Исследование проводили для быстрогорящего образца на основе  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ ;  $u_{0,1} = 5,0$  мм/с) и медленногорящих образцов на основе  $NaNO_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$  и  $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ ), скорость горения которых в 3,3; 5 и 5,5 раза меньше, чем у образца с  $KNO_3$ .

Использовали Сал.Сu (размер частиц  $\leq 5$  мкм), сажу УМ-76 ( $S_{уд.} \sim 170$  м<sup>2</sup>/г) и углеродные нанотрубки (УНТ) марки ТМД ( $S_{уд.} \sim 270$  м<sup>2</sup>/г). Индивидуальные добавки и их смеси вводились в образец в количестве 2% (сверх 100%).

Из табл. 3.42 и рис. 3.29 видно, что в индивидуальном виде 2% Сал.Сu ускоряют горение медленногорящих образцов на основе  $Sr(NO_3)_2$  и  $Ba(NO_3)_2$ : в 1,3 и 1,4 раза, т.е. слабее, чем медленногорящего образца на основе  $NaNO_3$  (в  $\sim 1,9$  раза) и быстрогорящего на основе  $KNO_3$  (в  $\sim 1,5$  раза). Наоборот, 2% УНТ ТМД (без катализатора) значительно увеличивают скорость горения образцов на основе  $Sr(NO_3)_2$  и  $Ba(NO_3)_2$ : в 2,1 и 2,6 раза, гораздо сильнее, чем для образца на основе  $KNO_3$  (в  $\sim 1,5$  раза) и  $NaNO_3$  (в  $\sim 1,6$  раза). Сажа слабее ускоряет горение базовых образцов, чем УНТ.

**Таблица 3.42** – Влияние добавок на горение образцов на основе нитратов металлов ( $\alpha \sim 0,72$ ) при атмосферном давлении

Добавка	KNO <sub>3</sub>		NaNO <sub>3</sub>		Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	U <sub>0,1</sub> , мм/с	Z <sub>0,1</sub>	U <sub>0,1</sub> , мм/с	Z <sub>0,1</sub>	U <sub>0,1</sub> , мм/с	Z <sub>0,1</sub>	U <sub>0,1</sub> , мм/с	Z <sub>0,1</sub>
0%	5,0	-	1,5	-	1,0	-	0,9	-
2% Сал.Сu	7,7	1,5	2,9	1,9	1,4	1,4	1,2	1,3
2% УМ-76	6,2	1,2	-	-	2,3	2,3	-	-
2% ТМД	7,3	1,5	2,4	1,6	2,6	2,6	1,9	2,1
1,5%Сал.Сu + 0,5%УМ-76	8,2	1,6	-	-	1,7	1,7	-	-
1%Сал.Сu + 1%УМ-76	8,4	1,7	-	-	1,8	1,8	-	-
0,5%Сал.Сu + 1,5%УМ-76	7,6	1,5	-	-	1,9	1,9	-	-
1,5%Сал.Сu+ 0,5%ТМД	8,4	1,7	2,8	1,9	1,8	1,8	1,5	1,7
1%Сал.Сu + 1%ТМД	8,5	1,7	2,7	1,8	1,8	1,8	1,6	1,8
0,5%Сал.Сu + 1,5%ТМД	8,0	1,6	2,5	1,7	1,9	1,9	1,7	1,9



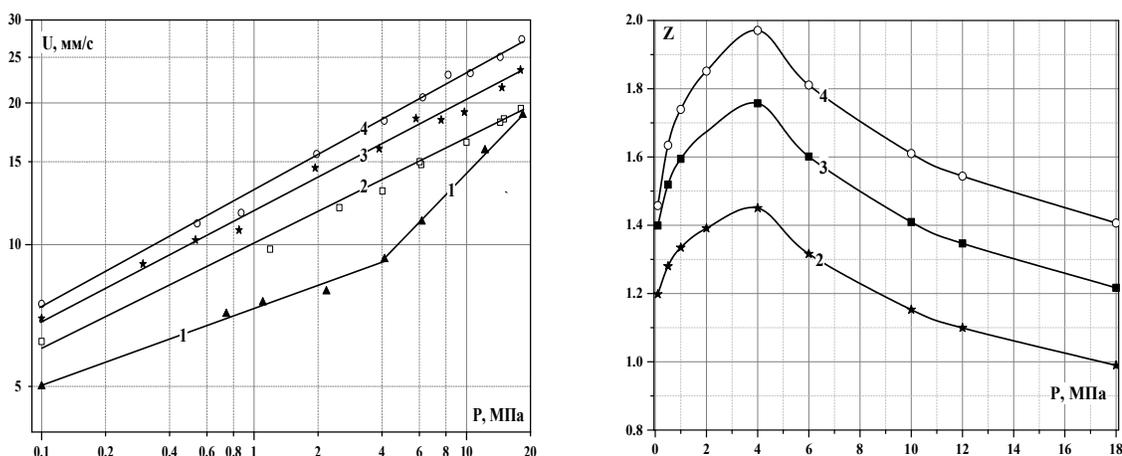
**Рисунок 3.29** – Влияние 2% комбинированных добавок на скорость горения образцов на основе нитратов различных металлов ( $\alpha \sim 0,72$ ) при атмосферном давлении: 1-KNO<sub>3</sub>; 2-NaNO<sub>3</sub>; 3-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 4-Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

На зависимости эффективности действия  $Z(\%_{\text{ТМД}})$  комбинированной добавки от соотношения содержания Сал.Сu с сажей или ТМД (1,5:0,5;1:1;0,5:1,5) все 4 образца отличаются между собой. Для образца на основе KNO<sub>3</sub> кривая  $Z$  имеет экстремальный характер со слабым выраженным максимумом:  $Z_{\text{макс.}} \sim 1,7$  при соотношении  $\sim 1:1$  (рис. 3.29), а для 2% Сал.Сu –  $Z_{\text{макс.}} \sim 1,5$ , т.е. сажа и УНТ очень слабо повышает влияние катализатора.

Для образца с NaNO<sub>3</sub> введение ТМД за счет уменьшения количества катализатора приводит к снижению значения  $Z$ , т.е. ТМД отрицательно влияет

на катализ за счет уменьшения количества катализатора (без ТМД  $Z \sim 1,9$ ). Для образцов на основе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  на зависимости  $Z$  (%ТМД) имеются три участка: при небольшом (0,5%) количестве ТМД значение  $Z$  возрастает, затем при увеличении ТМД до 1,5% почти не изменяется, а далее резко увеличивается, особенно для образца с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , и достигает максимального значения только за счет влияния ТМД ( $Z=2,6$ , а для 2%Сал.Сu –  $Z=1,4$ ).

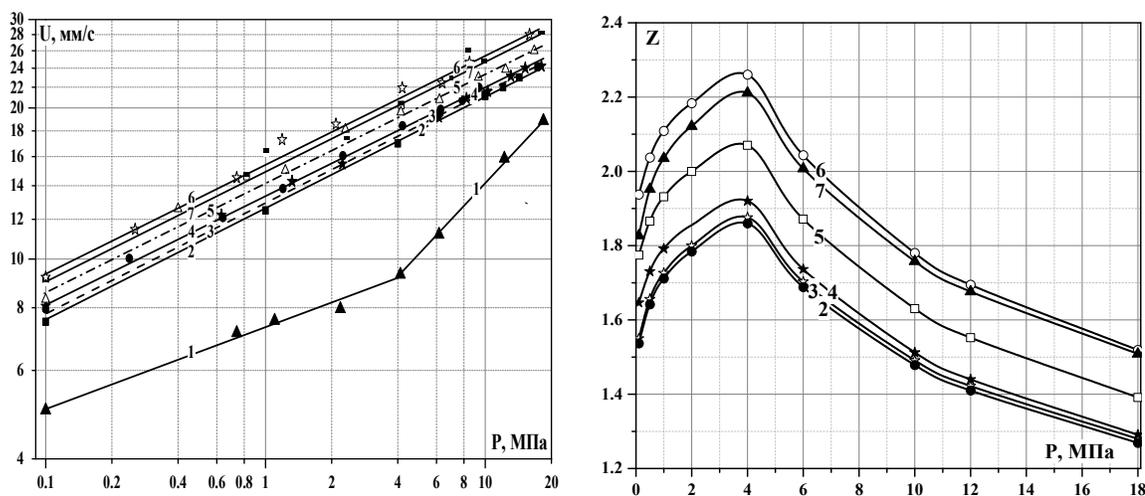
### 3.6.3 Влияние сажи и УНТ на катализ горения образца на основе $\text{KNO}_3$



**Рисунок 3.30** – Влияние 2% сажи и УНТ на скорость горения образца на основе  $\text{KNO}_3$ : 1-без добавок ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2-УМ-76; 3-ТМ; 4-ТМД.

Сажа и УНТ увеличивают скорость горения образца с  $\text{KNO}_3$  в широком диапазоне давления, при этом зависимость  $Z$  от давления имеет экстремальный характер при одном и том же давлении – 4 МПа. Это, вероятно, говорит о одной и той же причине ускорения горения. В отличие от исходного образца скорость горения образцов с добавками однозначно зависит от давления. При этом значение  $v$  этих образцов почти одинаковы: 0,22-0,25 (рис. 3.30, табл. 3. 43) и близко к величине  $v$  исходного образца на первом участке. Сильное падение значение  $Z$  выше 4 МПа связано с тем, что значение  $v$  для базового образца после 4 МПа увеличивается в  $\sim 3$  раза, а для образцов с добавками остается постоянным. Отметим, что УНТ оказывают более сильное влияние на скорость горения образца, чем сажа. Это, возможно, связано с их большей теплопроводностью и большей реакционной способностью при взаимодействии с расплавом нитратов к-фазы.

В разделе 3.6.2 уже отмечалось, что при атмосферном давлении сажа и УНТ вводились за счет уменьшения количества Сал.Сш. В этом случае сажа лишь незначительно повышает влияние катализатора для образцов на основе нитратов калия, бария и стронция, а УНТ повышает действие Сал.Сш несколько сильнее, но при этом на два последнего образца УНТ (2%) влияют сильнее, чем комбинированная добавка 1% Сал.Сш + 1% УНТ и 2% Сал.Сш. В следующей серии опытов исследовали влияние комбинированного катализатора, содержащего постоянное количество (2%) Сал.Сш и различное количество углеродной добавки (табл. 3.43 и рис. 3.31).



**Рисунок 3.31** – Влияние добавок на скорость горения образца на основе  $KNO_3$ :  
 1-без добавок ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2-2%Сал.Сш; 3-2%Сал.Сш+1%УМ-76; 4-  
 2%Сал.Сш+2%УМ-76; 5-2%Сал.Сш+1%ТМД; 6-2%Сал.Сш+2%ТМД; 7-2%Сал.Сш

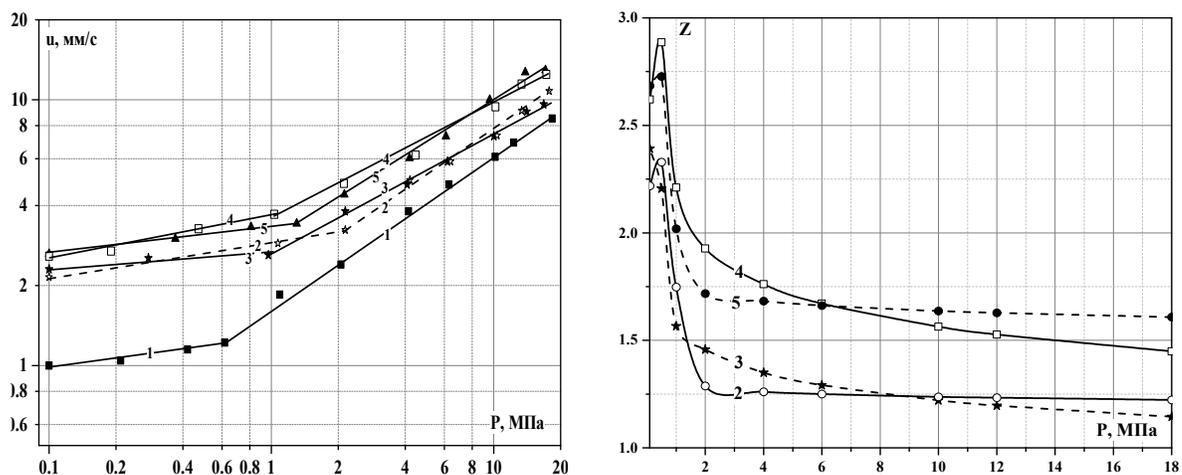
**Таблица 3.43** – Влияние индивидуальных и комбинированных добавок на горение образца с  $KNO_3$  ( $\alpha \sim 0,72$ )

Добавка	B,	v	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	7,45	0,16	0,1-4,1	5,0	-	9,3	-	14,3	-
	4,74	0,48	4,1-18						
2%Сал.Сш	12,75	0,22	0,1-18	7,5	1,5	17,3	1,9	21,2	1,5
2% УМ-76	9,94	0,22	0,1-18	6,2	1,2	13,5	1,5	16,5	1,2
2% ТМ	11,84	0,23	0,1-18	7,0	1,4	16,3	1,7	20,2	1,4
2% ТМД	12,96	0,25	0,1-18	7,3	1,5	18,3	1,9	23,0	1,6
2%Сал.Сш + 1%УМ-76	12,86	0,22	0,1-18	7,7	1,5	17,4	1,9	21,3	1,5
2%Сал.Сш + 2%УМ-76	13,35	0,21	0,1-18	8,2	1,6	17,9	1,9	21,7	1,5
2%Сал.Сш + 1%ТМД	14,39	0,21	0,1-18	8,5	1,8	19,3	2,1	23,3	1,6
2%Сал.Сш + 2%ТМД	15,71	0,21	0,1-18	9,2	1,9	21	2,3	25,5	1,8
4%Сал.Сш	15,16	0,22	0,1-18	9,1	1,9	20,6	2,2	25,2	1,8

Видно, что 2% Сал.Сu+1% УМ-76 и 2% Сал.Сu+2% УМ-76 оказывают примерно одинаковое влияние на горение исследованного образца ( $Z_{0,1}=1,5-1,6$  и  $Z_{10}=1,4-1,5$ ), так же, как и 2% Сал.Сu без сажи. Таким образом, сажа не усиливает влияние Сал.Сu. Сал.Сu + УНТ ТМД оказывают большее влияние на скорость горения образца, чем катализатор без УНТ. Но это происходит за счет того, что ТМД без катализатора увеличивают скорость горения, также как Сал.Сu. Действительно, при увеличении катализатора до 4%  $Z$  такое же как значение  $Z$  для комбинированной добавки (2%Сал.Сu + 2%ТМД).

На зависимости  $u(p)$  катализированных образцов имеется только один участок, как и образцов с сажей и УНТ: значение  $v$  равно 0,21-0,22, оно несколько выше, чем у образца без катализатора ( $v=0,16$  на первом участке). При давлении выше 4МПа для базового образца  $v$  увеличивается до 0,48, т.е. скорость горения повышается значительно быстрее, чем для катализированных образцов, значение  $v$  которых в 2,2 раза меньше, что приводит к резкому падению величины  $Z$ .

### 3.6.4 Влияние сажи и УНТ на катализ горения образца на основе $Va(NO_3)_2$



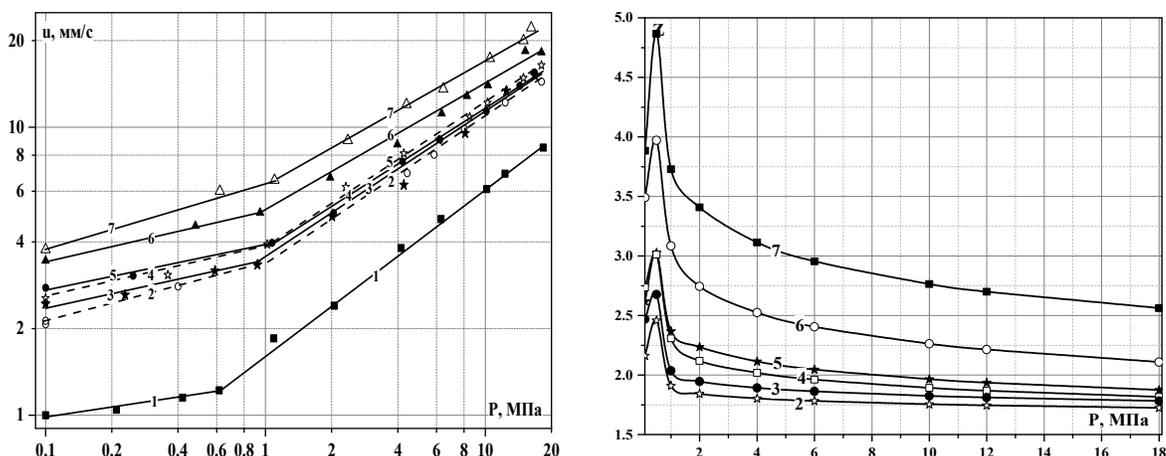
**Рисунок 3.32** – Влияние 2% сажи и УНТ на скорость горения образца на основе  $Va(NO_3)_2$ : 1-без добавок ( $\alpha \sim 0,72$ ); 2-графен; 3-УМ-76; 4-ТМ; 5-ТМД

Из рис. 3.32 и табл. 3.44 видно, что все высокодисперсные углеродные вещества (графен, сажа и УНТ) оказывают существенное влияние на скорость горения образца на основе  $Va(NO_3)_2$  в области пониженного давления (т.е. на

первом участке), например при атмосферном давлении увеличивая скорость горения в 2,1 (для графена), 2,3 (для сажи) и 2,5-2,6 раза (для УНТ). Подчеркнем, что зависимость  $Z$  от давления для трех образцов (с графеном и УНТ) носит сложный характер – проходит через максимум при низком давлении (0,5-0,6 МПа), после чего резко падает примерно до давления  $\sim 2$  МПа, а затем величина  $Z$  слабо уменьшается или остается постоянной. На первом участке добавки почти не изменяют значение  $v$ , а на втором незначительно уменьшает.

Отметим, что аналогичные зависимости (с  $Z_{\text{макс.}}$ ) имеют некоторые баллистические пороха с катализаторами. Причина этого может быть в том, что катализ горения для них происходит в зоне примыкающей к поверхности (на каркасе). При низком давлении возможности формирования каркаса велики, а концентрация газообразных и твердых горючих мала, поэтому катализ проявляется в небольшой степени. С увеличением давления до некоторого уровня создаются оптимальные условия для катализа и  $Z$  достигает максимального значения. При дальнейшем возрастании давления условия формирования каркаса ухудшаются и  $Z$  падает и соответственно уменьшается  $v$ . Для изученного образца после 2 МПа падение  $Z$  очень слабо, поэтому величина  $v$  на втором участке для образцов с углеродными добавками меняется слабо.

Проводили исследование влияния (2%) Сал.Си совместно с различным количеством углеродной добавки (рис. 3.33 и табл. 3.44). Показано, что 2% Сал.Си в сочетании с 1-3% ТМД оказывают существенно большее влияние на скорость горения в широком диапазоне давления: при атмосферном давлении  $Z=2,4$ ; 3,4 и 3,8, соответственно, а при 10 МПа  $Z=1,8$ ; 2,2 и 2,8. При этом значение  $v$  на первом участке слабо увеличивается, а на втором участке оно практически не изменяется. Комбинированная добавка Сал.Си + ТМД увеличивает значение  $v$  (от 0,1 до 0,24) на первом участке и уменьшает  $v$  на втором участке (от 0,57 до 0,44). При введении Сал.Си в сочетании с сажей и УНТ на зависимости  $u(p)$  не исчезает излом, но лишь смещается к давлению близкому к 1 МПа, для образца без добавок излом при давлении 0,6 МПа.



**Рисунок 3.33** – Влияние добавок на скорость горения образца на основе  $Ba(NO_3)_2$ : 1-без добавок  $\alpha \sim 0,72$ ; 2-2%Сал.Сu+1%УМ-76; 3-2%Сал.Сu+2%УМ-76; 4-2%Сал.Сu+ 3%УМ-76; 5-2%Сал.Сu+1%ТМД; 6-2%Сал.Сu+2%ТМД; 7-2%Сал.Сu+3%ТМД

**Таблица 3.44** – Влияние индивидуальных и комбинированных добавок на горение образца с  $Ba(NO_3)_2$  ( $\alpha \sim 0,72$ )

Добавка	B,	v	$\Delta P$ , МПа	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
0%	1,22	0,10	0,1-0,6	1,0	-	3,7	-	6,1	-
	1,66	0,57	0,6-18						
2%Сал.Сu	1,72	0,11	0,1-1	1,4	1,4	4,4	1,2	7,4	1,2
	2,00	0,57	1-18						
2% УМ-76	2,60	0,05	0,1-1	2,3	2,3	4,9	1,3	7,5	1,2
	2,61	0,46	1-18						
2% ТМ	3,67	0,16	0,1-1,0	2,5	2,5	6,4	1,7	9,6	1,6
	3,50	0,44	1,0-18						
2% ТМД	3,35	0,11	0,1-1,3	2,6	2,6	6,2	1,6	10,1	1,7
	2,91	0,54	1,3-18						
2% графена	2,90	0,13	0,1-2,1	2,1	2,1	4,6	1,2	7,6	1,2
	2,15	0,55	2,1-18						
2%Сал.Сu + 1%УМ-76	3,17	0,18	0,1-1	2,1	2,1	6,6	1,8	10,8	1,8
	3,12	0,54	1-18						
2%Сал.Сu + 2%УМ-76	3,93	0,19	0,1-1	2,5	2,5	7,7	2,1	12,1	2,0
	3,92	0,49	1-18						
2%Сал.Сu + 3%УМ-76	3,83	0,16	0,1-1	2,6	2,6	7,4	2,0	11,7	1,9
	3,69	0,50	1-18						
2%Сал.Сu + 1%ТМД	3,38	0,15	0,1-1	2,4	2,4	6,9	1,9	11,2	1,8
	3,32	0,53	1-18						
2%Сал.Сu + 2%ТМД	5,12	0,18	0,1-1	3,4	3,4	9,2	2,5	14,0	2,2
	4,95	0,45	1-18						
2%Сал.Сu + 3%ТМД	6,54	0,24	0,1-1	3,8	3,8	11,4	3,1	17,0	2,8
	6,19	0,44	1-18						

Примечательно, что зависимость  $Z(p)$  для комбинированной добавки (с сажей и УНТ ТМД) имеет экстремальный характер, аналогичный для

углеродных добавок. Даже максимальное значение  $Z$  достигается при одинаковом (близком) давлении  $\sim 0,5-0,6$  МПа и резкое снижение  $Z$  происходит в узком интервале давления (до  $\sim 2$  МПа). Поэтому роль углеродных добавок в катализе горения, в основном, сводится к каталитическому влиянию на экзотермические реакции, как это происходит в случае Сал.Си и других добавок. Возможно также, что мелкодисперсные углеродные частицы активно взаимодействуют с расплавом нитрата в  $\kappa$ -фазе. Таким образом, полученный эффект увеличения скорости горения является аддитивной величиной. В отличие от этого в катализе горения баллистических топлив, роль сажи и УНТ в основном заключается в формировании над поверхностью горения каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора.

Из данных по катализу горения (табл. 3.43-3.44) следует что, катализ горения образцов на  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  происходит более интенсивно (с более эффектом) чем для образцов с  $\text{KNO}_3$ .

### **3.7 Разработка быстрогорящих АОТ**

Скорость горения ЭМ, используемых в различных системах, является одной из важнейших характеристик, определяющих не только форму и размеры пороховых элементов и зарядов, но и конструктивные особенности систем в целом. При этом в большинстве случаев необходимо, чтобы она слабо зависела от давления и начальной температуры заряда ( $T_0$ ).

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны высокоэффективные АОТ на основе  $\text{KNO}_3$  или его смеси с  $\text{KClO}_4$  и пластифицированной ФФС, заряды которых изготавливают по технологии с использованием операций вальцевания и проходного прессования. Скорость горения таких топлив регулируется их составом и катализаторами горения, из которых наиболее влияние оказывает Сал.Си. Однако, возможности увеличения скорости горения указанных топлив не установлены, что может ограничивать их применение. В частности, высокоскоростные топлива с высокой огнетушащей способностью могут быть использованы в газогенераторах оперативного действия для обеспечения

быстрого и равномерного заполнения защищаемых объемов, в том числе продуваемых воздухом. При этом необходимо, чтобы топлива имели низкую зависимость скорости горения от давления для значительного уменьшения возможности резкого подъема давления и перехода горения во взрыв в аварийных ситуациях.

Кроме того, высокая скорость горения позволит использовать заряды торцевого горения, что обеспечит более высокую плотность заряжения генератора, оптимизировать его конструкцию, в частности, уменьшить его массу и габариты, что особенно важно для переносных забрасываемых генераторов.

Компоновка быстрогорящих АОТ проводилась следующим образом:

- Определяли базовый образец топлива на основе  $\text{KNO}_3$  с высокой скоростью горения и обладающий хорошей ОТС, а также имеющий физико-механические и технологические характеристики, позволяющие получать качественные заряды методом проходного прессования.
- Регулирование скорости горения топлива осуществляли добавлением катализатора, изменением количества окислителя ( $\text{KNO}_3$  или его смеси с  $\text{KClO}_4$ ) в образце, а также за счет изменения соотношения ФФС и ДБФ (обозначим его  $\beta$ ).

Максимальная скорость горения базового образца на основе  $\text{KNO}_3$  достигается при  $\alpha \sim 0,72$ . При уменьшении и увеличении  $\alpha$  происходит резкое падение скорости: при  $\alpha \sim 0,4$  и 1 скорость горения образцов равна 3,7 мм/с и 1,2 мм/с, соответственно (табл. 3.5). Причина этого заключается в том, что при горении указанных образцов в основном, тепловыделение происходит в реакционном слое к-фазы, в котором в результате испарения пластификатора соотношение между окислителем и горючим выше, чем в исходном составе [48]. Поэтому, для образца с  $\alpha \sim 0,72$  значение  $\alpha$  в реакционном слое близко к 1. Аналогичная ситуация наблюдается для образцов с постоянным содержанием окислителя при изменении значения  $\beta$ . При повышенном содержании ДБФ в

исходном образце значение  $\alpha$  в реакционном слое будет больше 1, а скорость горения меньше максимальной.

В качестве катализатора использовали Сал.Си в индивидуальном виде и в сочетании с небольшим количеством сажи или УНТ. В табл. 3.45 представлены образцы АОТ (№1-6) на основе окислителя  $KNO_3$ , с постоянным значением  $\beta = 1,5$ , содержащие повышенное количество катализатора Сал.Си (1,9%) как в индивидуальном виде, так и в соотношении с различным количеством (1-1,9%) сажи и углеродных нанотрубок ТМД. При добавлении Сал.Си в индивидуальном виде или совместно с сажей и УНТ обеспечивается более высокая скорость горения: от 5 до 7,5-9,2 мм/с и незначительно улучшается ОТС: от 12 до 10,7 г/м<sup>3</sup>.

**Таблица 3.45** – Быстрогоорящие АОТ на основе  $KNO_3$ , содержащие катализатор в индивидуальном виде и в сочетании с сажей или УНТ

Образец	1	2	3	4	5	6
Комп, %						
$KNO_3$ , %	78,5	77,1	76,1	75,5	76,1	75,5
ФФС, %	11,7	11,4	11,4	11,3	11,4	11,3
ДБФ, %	7,8	7,6	7,6	7,5	7,6	7,5
Ф-4, %	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5	1,4
StCa, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сал.Си, %	-	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
УМ-76, %	-	-	1	1,9	-	-
ТМД, %	-	-	-	-	1	1,9
$\alpha$	0,72	0,70	0,67	0,65	0,67	0,65
T, К	1516	1504	1477	1446	1477	1446
$\beta$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$U_{0,1}$ ср, мм/с	5,0	7,5	7,7	8,2	8,5	9,2
ОТС, г/м <sup>3</sup>	12	11,7	11,5	11,3	11,0	10,7
$u = Vp^v$ ( $\Delta P=0,1-2$ МПа)	$7,45 \cdot p^{0,16}$	$12,75 \cdot p^{0,22}$	$12,86 \cdot p^{0,22}$	$13,35 \cdot p^{0,21}$	$14,39 \cdot p^{0,21}$	$15,71 \cdot p^{0,21}$

Значительное влияние соотношения ФФС и ДБФ на скорость горения видно из табл. 3.46. При низком значении  $\beta$  (1,44) скорость горения (4,4 мм/с) имеет наименьшее значение, при  $\beta \sim 3$  и 4 она (8,0 и 8,6 мм/с) существенно выше (в 1,8 и 2 раза, соответственно). При этом также улучшается ОТС: ее значение уменьшается с 12,3 до 10 г/м<sup>3</sup>.

**Таблица 3.46** – Влияние соотношения  $\beta$  на характеристики базового образца на основе  $KNO_3$

Образец Комп.	1	7	8	9
$KNO_3$ , %	78,5	78,5	78,5	78,5
ФФС, %	11,7	11,5	14,6	15,6
ДБФ, %	7,8	8,0	4,9	3,9
Ф-4, %	1,5	1,5	1,5	1,5
StCa, %	0,5	0,5	0,5	0,5
$\alpha$	0,72	0,72	0,71	0,71
$T_p$ , К	1516	1518	1506	1506
$\beta$	1,5	1,44	3,0	4,0
$U_{0,1}$ ср., мм/с	5,0	4,4	8,0	8,6
ОТС, г/м <sup>3</sup>	12	12,3	11,2	10

В табл. 3.47 представлены образцы АОТ на основе смеси  $KNO_3$  с  $KClO_4$  с высоким соотношением  $\beta \sim 2,5-3$ , содержащие Сал.Си в количестве 1,2% с различным содержанием сажи (0-0,5%). Видно, что катализатор в присутствии небольшого количества сажи (0,1-0,5%) несколько сильнее увеличивает скорость горения от 15,2 до 18 мм/с (т.е. не более 18%). Подчеркнем, что высокоскоростные образцы имеют хорошую ОТС – всего 9,5~9,9 г/м<sup>3</sup>. Это обеспечит высокую воспроизводи воспроизводимость свойств различных партий зарядов топлива.

**Таблица 3.47** – Быстрогоорящие АОТ на основе смеси  $KNO_3$  с  $KClO_4$ , содержащие 1,2-1,7% комбинированного катализатора

Образец Комп.	10	11	12	13	14	15
$KClO_4$ , %	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5
$KNO_3$ , %	49,1	49,1	49,1	49,1	49,1	49,1
ФФС, %	14,1	14,4	14,4	14,4	14,4	14,8
ДБФ, %	5,6	5,3	5,3	5,3	5,3	4,9
Ф-4, %	2	2	2	1,8	1,6	1,8
StCa, %	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
Сал.Си, %	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Сажа, %	0,1	0	0,1	0,3	0,5	0,3
$\alpha$	0,71	0,71	0,71	0,70	0,70	0,70
$T$ , К	1545	1544	1544	1538	1535	1540
$\beta$	2,5	2,7	2,7	2,7	2,7	3,0
$U_{0,1}$ ср, мм/с	15,4	15,2	15,9	16,5	17,2	18
ОТС, г/м <sup>3</sup>	9,5	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5
$u = Vp^v$ ( $\Delta P=0,1-1$ МПа)	25,4.p <sup>0,22</sup>	26,2.p <sup>0,24</sup>	26,8.p <sup>0,23</sup>	27,85.p <sup>0,23</sup>	29,5.p <sup>0,22</sup>	29,8.p <sup>0,22</sup>

В табл. 3.48 представлены образцы АОТ, содержащие KCl в количестве 19 и 25% (они введены за счет пропорционального уменьшения в топливо всех компонентов для снижения температуры горения). Видно, что температура горения уменьшается на ~ 190 и 230 К, и количество веществ щелочной природы (К и КОН) в продуктах горения снизилось в 2,5 и 4,4 раза.

**Таблица 3.48** – Быстрогоорящие АОТ, содержащие KCl

Комп. \ Образец	16	17	18
KNO <sub>3</sub> , %	49,1	39,5	36,2
KClO <sub>4</sub> , %	29,4	23,7	21,8
ФФС, %	11,8	9,5	8,6
ДФФ, %	5,7	4,7	4,3
Ф-4, %	1,9	1,6	1,6
StCa, %	0,5	0,4	0,4
Сал.Сu, %	1,3	1,3	1,8
Сажа, %	0,3	0,3	0,3
KCl, %	-	19	25
$\alpha$	0,79	0,79	0,79
T, К	1719	1530	1487
U <sub>0,1</sub> ср, мм/с	13	12	11
ОТС, г/м <sup>3</sup>	9	10	11
СО, моль/кг	5,40	4,53	4,24
СО <sub>2</sub> , моль/кг	6,44	4,39	3,88
К, моль/кг	1,37	0,43	0,23
КОН, моль/кг	2,67	1,18	0,69
$u = Vp^v (\Delta P=0,1-1 \text{ МПа})$	22,77. $p^{0,25}$	21,08. $p^{0,24}$	19,28. $p^{0,24}$

Отметим, что предлагаемые топлива могут быть использованы в газогенераторах, работающих при давлении выше атмосферного, например, в интервале 0,1-1 МПа, в котором скорость слабо зависит от давления (значение  $v$  составляет  $\leq 0,25$ ). Это повышает безопасность производства, эксплуатации и хранения зарядов и газогенераторов. Исследованные топлива обладают высокими механическими характеристиками:  $\sigma_p$  при 20°C равна 2,9-3,5 МПа при деформации ~ 25-30%. Технологические свойства представленных образцов (коэффициент технологичности  $K_T \sim 3-4$ ) позволили получать качественные заряды методом проходного прессования.

Таким образом, эксперименты показали более высокие возможности регулирования скорости горения и ее зависимости от давления топлив на основе пластифицированной ДБФ фенолформальдегидной смолы за счет оптимального их соотношения и введением катализатора горения – Саl.Сu в индивидуальном виде или совместно с сажой или УНТ. Указанные топлива обладают высокой ОТС.

### Выводы

- 1) В широком интервале давления (0,1-18 МПа) изучено горение энергонасыщенных систем на основе одинакового горюче-связующего и различных неорганических нитратов (K, Na, Cs, Ba, Sr, Pb), отличающихся по расчётной температуре горения за счёт изменения соотношения между окислителем и горючим, характеризуемого коэффициентом избытка окислителя ( $\alpha$ ). Показано, что изученные системы имеют как одинаковые, так и отличающиеся закономерности горения:
  - большинство из них горят при атмосферном давлении, но с различными скоростями, зависящими от природы катиона и от отношения окислителя и горючего; наибольшую линейную скорость горения при всех давлениях и при различном значении  $\alpha$  имеют составы на основе  $\text{KNO}_3$ ;
  - общим свойством всех образцов является экстремальный характер в зависимости скорости горения от  $\alpha$ : для большинства образцов максимум скорости горения при всех давлениях достигается при значении  $\alpha$  меньше 1 (0,6-0,8);
  - для большинства образцов систем зависимость скорости горения от давления состоит из двух участков: в области пониженного давления величина  $v$  значительно (в 2 и более раз) меньше, чем в области повышенного давления;
  - экспериментальная температура горения составов в зависимости от значения  $\alpha$  и давления, при котором происходит горение, может совпадать с расчётной, быть выше или меньше её.
- 2) Определен температурный профиль в волне горения образцов на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов при атмосферном давлении. Отличием горения образцов являются высокое значение температуры поверхности горения (выше 1200 К) и узкая газовая зона горения (до 10-100 раз меньше, чем для баллиститных порохов). Скорость

горения систем определяется реакциями в к-фазе, в которой выделяется более 79% тепла, необходимого для распространения горения.

- 3) Влияние металлического горючего на скорость горения базовых образцов имеет сложный характер и зависит от следующих факторов: от скорости горения базового образца, катиона нитрата, природы металла, его количества и дисперсности, а также от давления, при котором происходит горение.
- 4) Изучено влияние катализаторов, сажи и УНТ на горение образцов. Показано, что наиболее эффективным катализатором является салицилат меди, который при атмосферном давлении в наибольшей степени увеличивает скорость горения образцов на основе нитратов К и Na. Углеродные добавки слабо влияют на горение указанных образцов и незначительно увеличивают эффективность действия катализатора. Значительное влияние на горение образцов на основе нитратов Ba и Sr оказывают УНТ, при этом зависимость  $Z$  от давления проходит через максимум; совместное влияние Сал.Сu с сажей и УНТ близко к аддитивной величине.
- 5) Разработаны быстрогорящие АОТ на основе  $KNO_3$  или его смеси с  $KClO_4$ , скорость горения которых при атмосферном давлении равна 8-18 мм/с и слабо зависит от давления: значение  $v \leq 0,25$  в интервале 0,1-2 МПа.

### Список литературы

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение. – 1973. – 281с.
2. Шиллинг Н.А. Курс дымных порохов. Гос. изд-во оборонной пром-сти. – 1940. – 280с.
3. Быстров, И. Краткий курс пиротехники. М.: Арт Академия. – 1939. – 223с.
4. Мельников, В.Э. Современная пиротехника. М.: – 2014. – 480с.
5. Вареных Н.М., Емельянов В.Н., Дудырев А.С., Абдуллин И.А., Тимофеев Н.Е., Резников М.С. Пиротехника. Казань: КНИТУ. – 2015. – 472с.
6. Вареных Н.М., Емельянов В.Н., Абдуллин И.А., Дудырев А.С., Сидоров А.И., Резников М.С., Тимофеев Н.Е. Основы современной пиротехники (часть 1). Казань: КНИТУ. – 2015. – 501с.
7. Kubota Naminosuke. Propellant and Explosives. Germany. – 2015. – 547р.
8. Смирнов В. Я. Классика российской пиротехники. Сергиев Посад: Рус. Пиротехника. – 2008. – 367с.
9. Conkling J.A. Chemistry of Pyrotechnics. Basic Principles and Theory. New York, NY. – 1985. – 216р.
10. Chris Mocella, John A. Conkling. Chemistry of Pyrotechnics. Basic Principles and Theory. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton. – 2010. – 225р.
11. Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы - Краткий энциклопедический словарь. М.: Москва «Янус-К» – 2000. – 596с.
12. Danali S.M., Palaiah R.S., Raha K.C. Developments in pyrotechnics // Defense Sci. – 2010. – J. 60. – P. 152-158.
13. Ильющенко А.Ф., Петюшик Е. Е., Рак А. Л., Молодякова Т. А. Применение в промышленности высокоэнергетических взрывчатых материалов. Минск. – 2017. – 299с.
14. Jai Prakash Agrawal. High Energy Materials. Propellant, Explosives and Pyrotechnics. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. – 2010. – 495р.

15. Bernard Dr. Survey of Military Pyrotechnics. Prepared for Presentation of the Sixteenth International Pyrotechnics Seminal // Jonkoping, Sweden. NWSC/CR/RDTR-595. – 1991.
16. James C. Eaton, Richard J.Lopinto, Winifred G. Palmer. Health Effects of hexachloroethane smoke // Tech. Report 9402. US Army Biomedical Research & Development Laboratory. Fort Detrick. – 1994.
17. Агеев М.В., Петров В.Н., Сидорович Т.Н., [и др.]. Воспламенительный неоржавляющий ударный состав // Патент РФ 2188811. – 2003.
18. Резников М.С., Шакиров И.Н., Гинзбург В.Л., [и др.]. Пиротехнический искристо-форсовый состав // Патент РФ № 2487111. – 2013.
19. Асматуллоев З.Э., Просянюк В.В., Суворов И.С. [и др.]. Экзотермический состав для нагревательных устройств // Патент РФ № 2022953. – 1994.
20. Van der Jagt Hans, Ridderkerk (NL). Огнетушащий состав // Патент США № 009227098. – 2016.
21. Деревякин В.А., Дороничев А.И., Куцель В.В., Тетерин Ю.В. Низкотемпературный беспламенный аэрозолеобразующий огнетушащий состав // Патент РФ № 2455043. – 2012.
22. Емельянов Валерий Нилович, Сидоров Алексей Иванович, Резников Михаил Сергеевич, Емельянов Вячеслав Валентинович, Козырев Валерий Николаевич, Емельянов Михаил Валериевич. Пиротехнический аэрозолеобразующий состав // Патент РФ № 2392993. – 2010.
23. Дороничев А.И., Куцель В.В., Зелиф З. Дж. (US), Лавлес Л.В. (US). Низкотемпературный беспламенный аэрозолеобразующий огнетушащий состав // Патент РФ № 2422181. – 2013.
24. Hongbao (Го), (Сиань, КНР); Gaofeng (Чжэн), (Сиань, КНР); Weipeng (Чжан), (Сиань, КНР). Новый устойчивый во времени аэрозоль и способ его приготовления // Заявка 20120273711 США. – 2010.
25. Резников Михаил Сергеевич, Сидоров Алексей Иванович, Емельянов Валерий Нилович, Абызов Нурахмат Загидуллинович, Козырев Валерий

- Николаеви, Воробьёв Вячеслав Викторович, Абдуллин Ильнур Абдуллович, Тимофеев Николай Егорович, Долгов Олег Анатольевич. Пиротехнический аэрозольобразующий состав // Патент РФ № 2494781. – 2013.
26. Русин Д.Л., Денисюк А.П., Михалёв Д.Б., Шепелев Ю.Г. Пиротехнический аэрозольобразующий огнетушащий композиционный материал и способ его получения // Патент RU2185865C1. – 2002.
27. Колпаков В. П., Денисюк А. П., Шепелев Ю.Г., Михалев Д.Б., Сизов В.А. Аэрозольобразующее топливо // Патент РФ № 2691353. – 2019.
28. Добрынин П.Я., Козюрин В.П., Ларин В.Н., Масликов А.Т., Некрасов И.О., Петрухина Л.В., Ульянин Н.Я. Зажигательный состав для пуль патронов стрелкового оружия // Патент РФ № 2168488. – 2001.
29. Резников М.С., Сидоров А.И., Мингазов А.Ш., [и др.]. Пиротехнический состав зеленого огня // Патент РФ № 2525419. – 2014.
30. Прохоров, А. М. и другие. Большая советская энциклопедия: 3-е издание, в 30 томах // Советская энциклопедия, 1969-1978. – 19774 с.
31. Юрченко Ю.Н., Громов В.Б. Пиротехнический светозвуковой состав с пониженным дымообразованием // Патент РФ № 2426714. – 2011.
32. Анников В.Э., Якунин И.М. Пиротехнический состав бенгальской свечи // Патент РФ № 2041187. – 1995.
33. Варёных Н.М., Вагонов С.Н., Долгов О.А., Емельянов В.Н., Резников М.С., Сидоров А. И. Пиротехнический состав бенгальской свечи // Патент РФ № 2490243. – 2013.
34. Абызов Н.З., Емельянов В.В., Резников М.С., Сидоров А.И. Пиротехнический состав белого сигнального огня // Патент РФ № 2462443. – 2012.
35. Варёных Н.М., Сарабьев В.И., Зиннатов Р.Г. Пиротехнический сигнальный состав // Патент РФ № 2614721. – 2017.

36. Абызов Н.З., Емельянов В.В., Резников М.С., Сидоров А.И. Пиротехнический состав красного сигнального огня // Патент РФ № 2466119. – 2012.
37. Гарифуллин Р.Ш., Мадьякин Ф.П., Вахидов Р.М., [и др.]. Пиротехнический состав цветного огня // Патент РФ № 2460711. – 2012.
38. Резников М.С., Сидоров А.И., Казанская Л.И., [и др.]. Пиротехнический фейерверочный состав // Патент РФ № 2501777. – 2013.
39. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем // М.: Наука. – 1966. – 227с.
40. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука. – 1966. – 265с.
41. Санер С. Химия ракетных топлив. М.: Мир. – 1969. – 488с.
42. Манелис Г.Б. и др. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука. – 1996. – 223с.
43. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение. – 1972. – 208с.
44. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе. М.: Мир. – 1990. – 294с.
45. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука. – 1966. – 347с.
46. Беляев А.Ф., Цыганов С.А. Горение при повышенных давлениях конденсированных смесей с нелетучим и неразлагающимся горючим // ДАН. СССР. – 1962. – Т. 146. – №2. – с. 383-386.
47. Цыганов С.А. Влияние соотношения между компонентами на скорость горения конденсированных смесей / С.А. Цыганов, Н.Н. Бахман // ЖДХ. – 1966. – 40. №11.
48. Нгуен Дык Лонг. Исследование реологических свойств и закономерностей горения аэрозолеобразующих пожаротушащих топлив на основе

- фенолформальдегидной смолы: диссертация на соискание ученой степени к.т.н. – М.: РХТУ. – 2006. – 135с.
49. Жуков Б.П., Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Русин Д.Л. Горение пожаротушающих порохов на основе нитрата калия // ДАН - Наука (М.). – 2002. - 382, 4. – С. 492-496.
  50. Бахман Н.Н., Никифоров В.С. Конденсированные смеси с сильной зависимостью скоростью горения от дисперсности компонентов // ЖФХ. – 1964. – 38. – №1. – 41.
  51. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Влияние размера частиц на скорость горения смесей на основе  $\text{KClO}_4$  // ДАН. СССР. – 1960. – 133, 866.
  52. Бахман Н.Н., Евдокимов В.В., Цыганов С.А. Аномальная зависимость скорости горения от дисперсности компонентов // ДАН. СССР. – 1966. – 168, 1121.
  53. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П. и др. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. 1977. – Т. 13, № 4. – С. 576-584.
  54. Е Зо Тве, Денисюк А.П., Сизов В.А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, №8. С. 100-105.
  55. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX. №8. – С.16-20.
  56. Шведова А.В., Крутилин А.В., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных материалов на закономерности горения баллиститных порохов // Успехи в химии и химической технологии 2016. Т. XXX. №8. – С.16-20.
  57. Шатохин А.А., Денисюк А.П., Сизов В.А., Шепелев Ю.Г. Влияние углеродных материалов на закономерности горения смесевой композиции // Успехи в химии и химической технологии 2018. Т. XXXII. №10. – С.130-131.

58. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения // Москва. Химия. – 1977. – 320 с.
59. Шидловский А.А. Термическое разложение и горение нитрата аммония с добавками при атмосферном давлении: Известия вузов // Химия и химическая технология. – 1958. – № 3. – С. 105-110.
60. Андреев, К. К., Глазкова А.П. Влияние некоторых добавок на горение нитрата аммония. – М.: Высшая школа. – 1967. – С. 314-321.
61. Kondrikov V. N., Annikov V. E., DeLuca L. T. Combustion of Ammonium Nitrate-based Compositions // 29th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany. –1998 – p. 163/1.
62. Е Зо Тве. Закономерности и механизм горения композиций на основе нитроцеллюлозы: диссертация на соискание учёной степени д.т.н. – М.: РХТУ. – 2015. – 330 с.
63. Е Зо Тве. Закономерности горения композиций на основе активного связующего и нитрата аммония: диссертация на соискание учёной степени к.т.н. – М.: РХТУ. – 2007. – 136 с.
64. Sinditskii V.P., Egorshv V. Y. Combustion mechanism of ammonium-nitrate-based propellants // Journal of propulsion and power. – 2008. – Vol 24. – No. 5. – P.1068-1078.
65. Kohga M., Okamoto K. Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of ammonium nitrate/polytetrahydrofuran/glycerin composite propellant // Combustion and Flame. – 2011. – 158, 3. – P. 573-582.
66. Kohga M., Tomoki N., Okamoto K. Burning Characteristics of Ammonium-Nitrate-Based Composite Propellants with a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene/Polytetrahydrofuran Blend Binder // International Journal of Aerospace Engineering. – 2012. – 6, p. 1-9.
67. Hussain G., Rees G. J. Combustion of Black Powder. Part 1: Thermo-analytical studies // Propellant, Explosive, Pyrotechnics. – 1990. – 15. P. 43-47.

68. Brown M. E., Rugunanan R. A., A Temperature-Profile Study of the Combustion of Black Powder and its Constituent Binary Mixtures // Propellant, Explosive, Pyrotechnics. – 1989. – 14. – P. 69-75.
69. Лейпунский О.И. О зависимости от давления скорости горения черного пороха // ЖФХ. – 1960. – Т. 34. – №1. – С. 177-181.
70. Hussain G., Rees G. J. A study on combustion behaviour of carbon-sulphur-sodium nitrate mixtures // Journal of Thermal Analysis and calorimetry. –1991. – 37(4). – P. 757–762.
71. Фогельзанг Е.А. [и др.] Горение пожаротушащих составов на основе нитрата калия // Эффективные системы пожаротушения на основе порохов и специальных твердых топлив. – М.: НПО «ИнформТЭИ». – 1991. – С. 30-31.
72. Жуков Б.П., Денисюк А.П., Русин Д.Л. и др. Твердые топлива для высокоэффективных пожаротушащих средств // Конверсия. –1994. – вып.11/94.
73. Жуков Б.П., Денисюк А.П., Русин Д.Л., Шепелев Ю.Г., Балоян Б.М., Высокоэффективное пожаротушащее топливо // XXI международный пиротехнический семинар. М.: ИХФ РАН. – 1995.
74. Жуков Б.П. [и др.] Влияние нитрата калия на горение баллиститных порохов // ДАН. – 2000. – Т. 373. – № 4. – С. 498-501.
75. Жуков Б.П., Денисюк А.П., Русин Д.Л., Шепелев Ю.Г., Дмитриев С.В. Малотоксичные и пожаровзрывобезопасные пожаротушащие топлива // Двойные технологии. – 1999. – №2 – С. 32-35.
76. Нгуен Д.Л., Гусев П.М., Денисюк А.П., Русин Д.Л. Влияние содержания нитрата калия в составе пожаротушащих топлив на скорость их горения и огнетушащую способность // Успехи в химии и химической технологии. – 2006. – XX, 4. – С. 29-32.
77. Денисюк А.П., Русин Д.Л., Нгуен Дык Лонг. Механизм горения пожаротушащих топлив на основе нитрата калия // ДАН. – 2007. – Т 414. – № 1. – С. 63-66.

78. Harihar Singh, R. Bhaskara Rao. Temperature Sensitivity of Magnesium-Sodium Nitrate Propellants // Propellants, Explosives. Pyrotechnics. – 1990. – 15. – P. 250-253.
79. Silin N. A., Kashporov L. Ya., Sheludyak Yu. E., Asmatullov Z. E., Raspopin A. G., Grineeva R. A. Combustion rate functional dependence on various variables for the Mg + NaNO<sub>3</sub> mixture // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1992. – 28. – P. 474-481.
80. Kashporov, L. Ya., Klyachko L. A., Silin N. A., Shakhidzhanov E. S. Burning of mixtures of magnesium with sodium nitrate. I. Burning velocity of two-component mixtures of magnesium with sodium nitrate // Combustion, Explosion and Shock Wave. – 1994. – 30. 5. – P. 608-616.
81. Ward J. Richard, Leon J. Decker, Austin W. Barrows. Burning Rates of Pressed Strands of a Stoichiometric Magnesium-Sodium Nitrate Mix // Combustion and Flame, 1983. – 51. – P. 121-123.
82. Singh H., Rao R.B. Effect of particle Size on Combustion of Magnesium- Sodium nitrate Propellants // Combustion Science and Technology. –1992 – 81. 4-6. – P. 233-242.
83. Singh H., Somayajulu M. R., Rao R. B., Meghasyam K. R. Influence of carbon on combustion characteristics of Magnesium-Sodium Nitrate Propellant // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1991. – 16(3). – P. 115–118.
84. Rao R. B., Harihar Singh, Nageswara P. A Combustion Study of Metal Powders in Contact with Sodium Nitrate // Combustion Science and Technology. – 1995. – 110-111. – P. 185-195.
85. Tuukkanen I. M., Charsley E.L., Laye P.G., Rooney J.J., Griffiths T.T., Lemmetyinen H. Pyrotechnic and Thermal Studies on the Magnesium-Strontium Nitrate Pyrotechnic System // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2006 – 31, 2. – P. 110-115.
86. Klyachko L. A., Shakhidzhanov E. S. Combustion of magnesium-sodium nitrate mixtures. II. Burning rates of three-component magnesium-sodium nitrate-

- organic fuel mixtures // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1994 – 30. P. 796-799.
87. Ouyang Di-hua. Effect of Different Binders on the Combustion Characteristics of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}$ -containing Pyrotechnic Mixtures // *Central European Journal of Energetic Materials*. – 2013. – 10(2) – P. 209-215.
88. Nacu S. Experimental Study on the Pyrotechnic Composition Signalling Red and Green Using DTA // *Rev. Chim.* – 2011. – 62, 2 – P. 240-244.
89. Zhu Chen-guang, Wang Jun, Xie Wan-xin, Zheng Ting-ting, Lv Chunxu. Improving Strontium Nitrate-Based Extinguishing Aerosol by Magnesium // *Fire Technology*. – 2015 – 51. – P. 97–107.
90. Brower K. R., Oxley J. C., Tewari M. P. Evidence for Homolytic Decomposition of Ammonium Nitrate at High Temperature // *J. Phys. Chem.* – 1989. – 93(10), 4029.
91. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Levshenko, A. I., Serushkin V. V. Ammonium Nitrate: Combustion Mechanism and the Role of Additives // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2005. – Vol. 30. – No. 4. – P. 269-280.
92. Oxley J. C., Smith J. L., Rogers E., Yu Ming Ammonium Nitrate: Thermal Stability and Explosivity Modifiers // *Thermochimica Acta*. – 2002. – 384. – P. 23-45.
93. Patil D. G., Jain S. R., Brill T. B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 56. On the Fast Thermolysis Mechanism of Ammonium Nitrate and its Mixtures with Magnesium and Carbon // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1992. – 17. – P. 99-105.
94. Силин Н.А., Кашпоров Л.Я., Гладун В.В. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем. – М.: Машиностроение. – 1982. – 232 с.
95. Hosseini S. G., Eslami, A. Thermoanalytical investigation of relative reactivity of some nitrate oxidants in tin-fueled pyrotechnic systems // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – 101(3). – P. 1111–1119.

96. Freeman E.S. The kinetics of the thermal decomposition of potassium nitrate and of the reaction between potassium nitrite and oxygen // *J Am Chem Soc.* 1957. – 79. 4. 838-842.
97. Rugunanan R.A., Brown M.E. Reactions of powdered silicon with some pyrotechnic oxidants // *J Therm Anal Calorim.* – 1991. – 37:1193-211.
98. Turcotte R, Fouchard R.C., Turcotte A.M., Jones D.E.G. Thermal analysis of black powder // *J Therm Anal Calorim.* – 2003. – 73:105-18.
99. Shimizu, T. Fireworks. The art science and technique // USA: Pyrotechnica Publications. – 1981.
100. Pouretedal H.R., R. Ebadpour. Application of Non-isothermal Thermogravimetric Method to Interpret the Decomposition Kinetics of  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , and  $\text{KClO}_4$  // *International Journal of Thermophysics.* – 2014. – 35, 5. - P. 942-951.
101. Kramer C. M., Munir Z. A. Thermal Decomposition of  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{KNO}_3$  // *Proceedings of the 2nd International Symposium on Molten Salts.* – 1981. – 9. – 494.
102. Freeman E.S. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and of the Reaction between Sodium Nitrite and Oxygen // *J Am Chem Soc.* – 1956. – 60. – 11. – 1487-1493.
103. De Klerk WPC, Krabbendam-LaHaye ELM, Berger B, Brechbuhl H, Popescu C. Thermal studies to determine the accelerated ageing of flares // *J Therm Anal Calorim.* – 2005. – 80:529-36.
104. Kosanke KB, Kubota N, Sturman B, Jennings-White C. Pyrotechnic chemistry // *Pyrotechnic reference series №.4.* USA: Journal of pyrotechnics, Inc. – 2004.
105. Ellern H. Military and civilian pyrotechnic // New York: Chemical Publishing Company Inc. – 1968.
106. McLain J.H. Pyrotechnics from the viewpoint of solid state chemistry // Philadelphia, Penna: The Franklin Institute Press. – 1980.
107. Pouretedal H. R., Loh Mousavi, S. Study of the ratio of fuel to oxidant on the kinetic of ignition reaction of  $\text{Mg/Ba(NO}_3)_2$  and  $\text{Mg/Sr(NO}_3)_2$  pyrotechnics by

- non-isothermal TG/DSC technique // Journal of Thermal Analysis and calorimetry. –2018. –132(2). – P.1307-1315.
108. Pouretedal H. R., Ravanbod M. Kinetic study of ignition of MgNaNO<sub>3</sub> pyrotechnic using non-isothermal TGDSC technique // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – 119(3), 2281–2288.
109. Babar Z., Malik A. Thermal. Decomposition, ignition and kinetic evaluation of magnesium and aluminium fuelled pyrotechnic compositions // Centr Eur J Energ Mater. – 2015 – 12:579–92.
110. Stern Kurt H. High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1972. - Volume 1. – Issue 3. – P.747-772.
111. Стулов Ю.И., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан. Механизм горения пожаротушающих топлив на основе пластифицированной фенолформальдегидной смолы и нитрата калия // успехи в химии и химической технологии. – 2015. – XXIX, 8 – С.21-24.
112. Арш М.М. Твердое топливо пиротехнического типа для ПВРД. – Казань: КГТУ. – 1968.
113. Русин, Д.Л. Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева – 2008. – 222 с.
114. ГОСТ 19790-74. Селитра калиевая техническая (калий азотнокислый технический). Технические условия.
115. Щелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. – Москва. – 1992. – 184 с.
116. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева. Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: КолосС. – 2014. – 480 с.
117. Кнунянц И. Л. и другие. Химическая энциклопедия. Том 3. – Москва. Большая Российская Энциклопедия. – 1992, – 639 с.

118. ГОСТ 828-77. Натрий азотнокислый технический. Технические условия.
119. ГОСТ 1713-79. Барий азотнокислый технический. Технические условия.
120. ГОСТ 2820-73. Стронций азотнокислый. Технические условия.
121. ТУ 6-09-437-83. Цезий азотнокислый химически чистый, чистый (цезий нитрат). Технические условия.
122. ГОСТ 4236-77. Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия.
123. ГОСТ 18694-2017 Смолы фенолоформальдегидные твердые. Технические условия.
124. ГОСТ 8728-88 Пластификаторы. Технические условия.
125. Тиниус К. Пластификаторы. – М. Химия. – 1964. – 916 с.
126. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. – М. – 1982.
127. ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия (с Изменениями N 1, 2).
128. Кнунянц И. Л. и другие. Химическая энциклопедия. Том 4. – Москва. Большая Российская Энциклопедия. – 1995. – 639 с.
129. David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. - 89th Edition. - Taylor and Francis Group, LLC. – 2008-2009.
130. Белов Г.В. Программный комплекс "REAL" для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления. – МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Москва. – 2003.
131. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г. «Определение баллистических характеристик и параметров горения порохов и ТРТ»: лабораторный практикум: Учебное пособие. – М.: РХТУ. – 2009. – 136 с.
132. Синдицкий В.П. [и др.] Методы исследования горения энергетических материалов. – М.: РХТУ. – 2010. – 104 с.

133. Denhisyk A. P., Zar Ni Aung, Shepelev Yu G. Energetic Materials Combustion Catalysis: Necessary Conditions for Implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2021. Vol 46. №1. p. 90-98.
134. Денисюк А. П., Е Зо Тве. Особенности профиля температуры в волне горения низкокалорийных порохов // Физика горения и взрыва. – 2011. – №2. – С. 66-73.
135. G. P. Dukhanin, S. I. Lopatin - Mass-spectrometric examination of vaporization of sodium nitrite and sodium and potassium nitrates // Physicochemical Studies of Systems and Processes. – 2011. – 84. p. 184-189.
136. Jriri, T., Rogez, J., Bergman, C., & Mathieu, J. C. Thermodynamic study of the condensed phases of  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  and  $\text{CsNO}_3$  and their transitions. Thermochemica Acta. - 1995. – 266. p. 147–161.
137. Прохоров А. М. [и др.] Российский энциклопедический словарь. – М.: «Большая российская энциклопедия». – 2000. – Книга 2.
138. В.А. Портола [и др.] Расчет процессов горения и взрыва. – Издательство Томского политехнического университета. – 2012. – 108 с.
139. Лурье Б. А., Смирнов С.П. Закономерности горения сажи с нитратами калия и свинца // Физика процессов горения и взрыва. Матер. 12 симп. По горению и взрыву. – 2000. -Ч.3. – С. 98-100.
140. Denhisyk A. P., Nguyen Duy Tuan, Sizov V. A. Combustion Behavior of the Inorganic Nitrates-Based Compositions Part I // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2020. Vol 45. №9. p. 1382-1387.
141. Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П. Полнота горения композиций на основе нитратов различных металлов при атмосферном давлении // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – №8. – С. 84-89.
142. Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П. Закономерности горения композиций на основе нитратов металлов I и II групп // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – №2 – С. 17-22.

143. Малинин В. И., Серебренников С. Ю., Бербек А. М. Анализ особенностей горения порошков металлов в смесях с воздухом, водой и диоксидом углерода // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – № 4. – С. 12-17.
144. Zhang S. M., Hu C. B., Xia S. Y., Li L., Wei X. G. Ignition and Combustion of Magnesium Particles in Carbon Dioxide // Applied Mechanics and Materials. – 2012. – Vol. 152-154. – P. 220–225.
145. Yuasa S., Isoda H. Ignition and combustion of metals in a carbon dioxide stream // Symposium (International) on Combustion. – 1989. – 22(1). – P. 1635–1641.
146. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – Москва: Наука. – 1972. – 294 с.
147. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г. Взаимодействие углеродных материалов с пороховыми газами // Физика горения и взрыва. – 1989. – №4. – С. 25-32.