

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

На правах рукописи



ЗАР НИ АУНГ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ
ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО
СТРОЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОГРУППЫ**

2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2023

Работа выполнена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»

Научный руководитель:

д.т.н., профессор,
Денисюк Анатолий Петрович

профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

д.т.н., профессор,
Гусев Сергей Алексеевич

заместитель генерального директора по опытно-конструкторским работам
Федеральный центр двойных технологий “Союз”

д.т.н., профессор,
Павловец Георгий Яковлевич

старший научный сотрудник,
«Военная академия ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого»

д.х.н., профессор,
Синдицкий Валерий Петрович

декан инженерного химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Защита состоится «7» сентября 2023 г. в 11:00 часов.

на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале в аудитории 443.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

и на сайте: <http://muctr.ru>

адрес сайта, на котором размещены диссертация, автореферат и аннотация

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» июля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.02



д.х.н., профессор,
Козловский Роман Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Широкое применение баллиститных порохов (БП) в качестве твердых ракетных топлив стало возможным за счёт введения в их состав катализаторов, которые не только увеличивают скорость их горения (U), но, главное, значительно уменьшают её зависимость от давления (p) и от начальной температуры заряда (T_0). Использование таких топлив значительно улучшило характеристики ракетных систем. Поэтому понятно почему изучению закономерностей и механизма влияния катализаторов на горение топлив посвящены многочисленные исследования, в которых предлагались различные точки зрения по механизму катализа горения, особенно по ключевому вопросу – в какой зоне горения действуют катализаторы, в результате чего изменяются скорость горения и зависимость её от давления.

В РХТУ им. Менделеева на кафедре ХТВМС установлено, что катализ горения БП происходит лишь при выполнении двух условий: первое – образование на поверхности горения развитого углеродного каркаса, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора без их агломерации; и второе – коэффициент теплопроводности этого каркаса ($\lambda_{\text{каркас}}$) должен быть значительно (в ~ 2 и более раз) выше, чем для газовой зоны ($\lambda_{\text{газ}}$) над поверхностью горения порохов без катализаторов. Только в этом случае происходит увеличение теплового потока из зоны каркаса в конденсированную фазу (к-фазу), приводящее к росту скорости горения. С увеличением давления возможности формирования каркаса уменьшаются и, соответственно, уменьшается эффективность действия катализатора, что приводит к снижению значения коэффициента „ v ” в законе скорости горения ($U = Vp^v$).

Можно полагать, что катализаторы горения БП должны аналогично влиять на горение большинства энергонасыщенных материалов (ЭМ), содержащих нитрогруппы (NO_2), несмотря на то, что по многим свойствам они значительно могут отличаться от основных компонентов БП, являющимися нитроэфирами, по скорости горения и термическому разложению. Результаты этих исследований могут показать, что катализ горения большинства ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, происходит по такому же механизму, как для БП, т.е. является единым. Это позволит более целенаправленно решать вопрос о регулировании скорости горения различных ЭМ.

Степень разработанности темы

Ранее в работах Глазковой А. П. было показано, что целый ряд добавок увеличивают скорость горения различных ВВ (в том числе ароматических нитросоединений и нитраминов). Механизм катализа горения экспериментально не исследовался, а лишь высказывались отдельные предположения общего характера о катализе химических реакций. При горении ВВ не изучался ключевой вопрос о роли сажи в катализе горения, а также влияние катализаторов на параметры волны горения ВВ, что не позволяло определить тепловой баланс к-фазы и ведущую зону горения катализированных ВВ. Позднее в работах ИХК и ГСО АН СССР показано, что при горении диэтанолнитраминдинитрата (ДИНА) с катализаторами при атмосферном давлении на поверхности горения формируются конденсированные образования, на которых идут экзотермические реакции, в результате чего они имеют высокую температуру (1273 – 1473 К). Скорость горения увеличивается за счёт дополнительного теплового потока от этих образований. Это важный результат, но он получен в особых условиях исследования. Скорость горения определялась на образцах, помещенных в стеклянные трубки диаметром 18 мм, на воздухе. В этом случае распространение горения ДИНА во многом обусловлено теплопередачей через стенки трубки, прогретые ниже поверхности горения до высокой температуры ($\geq 200^\circ\text{C}$). ДИНА не горит даже в трубках диаметром 50 мм, помещенных в воду. Поэтому такие эксперименты могут только предположительно говорить о ведущей стадии горения и механизме действия катализаторов. Тем более, что коэффициент теплопроводности образований не определялся и тепловой баланс к-фазы не рассчитывался. Таким образом, в целом, не были сформулированы условия, при которых может происходить горение различных ЭМ.

Цель и задачи работы

Целью работы явилось выяснение принципиального вопроса о применимости механизма катализа горения, предложенного для БП, к горению различных ЭМ, содержащих нитрогруппы. Для этого были проведены следующие исследования:

1. Влияние высокоэффективных катализаторов горения БП в индивидуальном виде и в сочетании с сажой и углеродными нанотрубками на скорость горения различных ВВ;
2. Влияние катализаторов на температурный профиль в волне горения ароматических нитросоединений;
3. Изучение структуры и элементного состава каркаса на поверхности погашенных образцов ароматических нитросоединений;

4. Влияние катализаторов на температуру вспышки, время её задержки и термическое разложение ароматических нитросоединений.

Объекты исследования

Ароматические нитросоединения: тринитробензол (ТНБ), тринитротолуол (ТНТ), тринитрофенол (ТНФ), тринитрорезорцин (ТНР)), динитрофенол (ДНФ), нитрамины: нитрогуанидин (НГУ), октоген (НМХ), и нитроэфиры: тетранитропентаэритрит (ТЭН), нитроцеллюлоза (коллоксилин и пироксилин №1), которые существенно различаются между собой по термической устойчивости, по скорости и температуре горения. Использовали высокоэффективные катализаторы горения баллистических топлив: салицилаты никеля (СН) и меди (СМ), а также фталат меди-свинца (ФМС). В качестве углеродных материалов применяли сажу (УМ-76) и углеродные нанотрубки марки Т-МД.

Методология и методы исследования

Скорость горения определяли на бронированных образцах диаметром 7,5 мм и высотой ~ 14 мм, полученные глухим прессованием при давлении 450 МПа, в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения по сигналу датчика давления. Температурный профиль в волне горения образцов определяли с использованием вольфрам-рениевых ленточных микротермопар толщиной ~ 5 мкм. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным анализатором «INCA – energy 450». Параметры разложения ВВ определяли с использованием калориметра DSC 822e /500 фирмы «Mettler–Toledo». Температуру вспышки ВВ и время её задержки изучали в термостате с использованием таблеток диаметром 7,5 мм и высотой 0,07 мм (масса = 50 мг), которые расплавлялись в пробирке. Влияние катализаторов на химическую стойкость ВВ определяли в приборе со стеклянным манометром типа Бурдона.

Научная новизна

Впервые систематически изучено влияние высокоэффективных катализаторов БП на горение десяти индивидуальных соединений, содержащих группы $-\text{NO}_2$, существенно отличающихся по термической устойчивости, по скорости и температуре горения. Показано, что закономерности влияния катализаторов на горение этих ВВ качественно не отличаются от таковых для БП:

- катализаторы без сажи и УНТ влияют на горение только некоторых ВВ, при этом эффективность их действия невелика ($Z_2 = 1,2 - 1,4$), которая значительно (в 1,5 – 3 раза) повышается при введении сажи и, особенно, УНТ.

- для высокоэнергетических ВВ с повышенной скоростью и температурой горения влияние катализаторов, как и для БП, проявляется только при введении их совместно с сажей и, особенно, с УНТ. В этом случае эффективность действия комбинированного катализатора определяется их соотношением: зависимость Z (% углеродных материалов) проходит через максимум, как и для БП.
- как и для БП, значение Z в интервале давления 2 – 18 МПа уменьшается, в результате чего значение „ v ” снижается в 1,5 – 4 раза. В области более низкого давления (меньше $P \leq 2$ МПа) для некоторых ВВ значение Z может увеличиваться с ростом давления, т.е. зависимость $Z(p)$ проходит через максимум, поэтому в этой области величина „ v ” значительно выше, чем для образцов без катализаторов.

Впервые показано, что влияние катализаторов на параметры волны горения ТНТ, ТНФ и ТНР такое же, как для БП: катализатор повышает градиент температуры и скорость тепловыделения в зоне каркаса, но только это не может увеличить теплоподвод из зоны каркаса ($q_{\lambda} = (\lambda/\rho U) \cdot dT/dx$) в к-фазу, так как скорость горения увеличивается в большей степени, чем dT/dx .

Впервые показано что, как и для БП, на поверхности погашенных образцов ТНФ и ТНР имеется сажистый каркас, на котором произошло значительное накопление частиц катализатора, в результате чего его коэффициент теплопроводности в $\sim 2,4$ раза для ТНФ и в ~ 7 раз для ТНР выше, чем зоны над поверхностью горения образцов без катализаторов.

Впервые показано, что для исследованных образцов при относительно небольшом количестве катализаторов (до 4%), также как и для БП, нет взаимосвязи между их влиянием на скорость горения и на термическое разложение. Это подтверждает, что катализ при их горении происходит на каркасе, а не в к-фазе.

На примере ТНР показано, что на способность к горению ЭМ оказывает значительное влияние не только диаметр заряда, но и величина воспламенительного импульса.

Теоретическая и практическая значимость работы

На основании результатов данной работы и ранее полученных данных для БП различного состава можно полагать, что катализ горения для всех ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, будет протекать по единому механизму: на поверхности горения должен образоваться сажистый

Примечание: Эффективность действия катализатора оценивали величиной $Z_p = U_{кат}/U_0$, где p – давление, при котором рассчитано значение Z , $U_{кат}$ и U_0 – скорость горения образца с катализатором и без него, соответственно).

каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, которые повышают скорость тепловыделения, а также обеспечивают более высокую (в 2 и более раз) его теплопроводность по сравнению с газовой зоной. Возможность образования каркаса и, следовательно, эффективность влияния катализаторов зависят от температуры, скорости горения ЭМ и от давления, при котором происходит горение.

Предложенный механизм катализа горения позволяет более целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления и начальной температуры заряда. Например, в данной работе показана реальная возможность разработки безнитроглицериновых топлив, содержащих ~ 30% ТНТ, (в том числе партий ВВ, предназначенных для утилизации) для газогенераторов и ракетных систем, предназначенных для хозяйственных целей. Эти составы имеют низкую зависимость скорости горения от давления ($v = 0,36 - 0,33$) и низкую себестоимость. Заряды из этих топлив можно получить с использованием вальцевания и проходного прессования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты по влиянию катализаторов горения БП в индивидуальном виде и в сочетании с сажей и углеродными нанотрубками на скорость горения различных ВВ.
2. Роль углеродных материалов на катализ горения различных ВВ.
3. Результаты по влиянию катализатора на параметры волны горения ароматических нитросоединений.
4. Установление взаимосвязи между влиянием катализаторов на горение и термическое разложение.

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 и их анализе для литературного обзора диссертации. Автором проведена основная часть экспериментальных исследований и тщательная и всесторонняя их обработка, - анализ и обобщение полученных результатов, и подготовка их к публикациям.

Апробация работы: Полученные результаты исследований докладывались и обсуждались на международных конференциях и конгрессах: «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2018, 2019, 2021, 2022, РХТУ им. Менделеева, Москва, Россия), Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва

ИХФ-РАН (Москва, 2020 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» памяти академика РАРАН В.В. Калашникова» (Самара, 2020 г.), IV Международная научно-практическая конференция ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ (Тамбов, 2021 г.), V-Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (Москва, 2022 г.), «II-Всероссийский конкурс студентов, аспирантов и молодых ученых на тему: «Высокоэнергетические материалы: новые подходы к созданию и применению» (Москва, 2022 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 статьи в международном журнале из списка Web of Science, 3 статьи в журнале из списка ВАК, 8 статей и тезисов докладов в сборниках, представленных на всероссийских и международных 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 155 страницах, содержит 92 рисунка и 72 таблицы. Список литературы включает 82 источника.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности и перспективности темы работы.

В первой главе проведен анализ научных данных по теме диссертации. Рассмотрены закономерности горения БП и различных ВВ. Проанализировано влияние различных катализаторов на скорость горения баллистических топлив, их компонентов и различных нитросоединений, а также рассмотрен механизм катализа горения.

Во второй главе охарактеризованы свойства выбранных ВВ и методы исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования и их обсуждение.

1. Горение взрывчатых веществ без катализаторов. Показано, что исследованные ВВ существенно отличаются по различным свойствам:

– Наибольшую расчётную температуру горения имеют ТЭН (3203 К) и НМХ (3195 К), а наименьшую – НГУ (1836 К) и ДНФ (1514 К).

– По минимальному давлению, с которого начинается горение (P_{\min}) вещества отличаются очень существенно до 40 раз. Так, для пироксилина №1 $P_{\min} = 0,1$ МПа, для коллоксилина, НМХ и ТНР – 0,5 МПа, для ТНФ и ТНТ – 1 МПа, для ТНБ и ТЭН – 1,8 МПа, для НГУ – 2 МПа и для ДНФ – 4 МПа.

– С наибольшей скоростью горят ВВ с высокой расчётной температурой горения: пироксилин №1 ($U_2 \sim 7$ мм/с), НМХ ($U_2 \sim 4$ мм/с), а с наименьшей – НГУ ($U_2 \sim 0,7$ мм/с) и ДНФ ($U_4 \sim 0,5$ мм/с), т.е. отличаются до 10 раз, а при 18 МПа – в 5,5 раз. Это обусловлено тем, что данные вещества имеют различные значения „ ν ” в законе скорости горения ($U = V\rho^\nu$).

Полученные скорости горения для исследованных ВВ, кроме ТНР, практически совпадают с результатами других работ. По данным полученным Б. Н. Кондриковым и Е. М. Свиридовым ТНР начинает гореть при давлении 19 МПа, а в нашей работе – с 0,5 МПа. В данной работе установлено, что горение ТНР при давлении <19 МПа не происходило из-за низкого воспламенительного импульса: при воспламенении зарядов ТНР накаливаемой П-образной нихромовой проволокой толщиной 0,3 мм на поверхности горения при давлении от 2 до 15 МПа возникали отдельные очаги, которые затухали, а двумя скрученными проволоками устойчивое горение возникало, начиная с 0,5 МПа.

2. Влияние катализаторов без углеродных материалов на скорость горения исследованных ВВ. Показано, что использованные катализаторы в количестве 3% без углеродных материалов влияют на горение только некоторых ВВ, при этом в основном незначительно – $Z_2 \leq 1,2$. Так, СН влияет только на 2 вещества из 10; ТНБ ($Z_2 = 1,29$) и ТНТ ($Z_2 = 1,24$). На скорость горения ТНР этот катализатор оказывает отрицательное влияние ($Z_2 = 0,76$) (рис. 1 – 2). Вероятно, это происходит за счёт затрат тепла в к-фазе на его нагрев и разложение (по данным ТГА при атмосферном давлении интенсивное разложение СН начинается при температуре ~ 623 К). Для всех веществ, на горение которых влияют катализаторы, происходит уменьшение значения „ ν ” в $\sim 1,3 – 1,5$ раза.

3. Влияние сажи и УНТ на эффективность действия катализаторов. Основные результаты заключаются в следующем:

Сажа и, особенно УНТ, увеличивают эффективность действия катализаторов, которые без них незначительно повышали скорость горения некоторых ВВ, но главное, что в их присутствии происходит катализ горения всех исследованных ВВ, на горение которых

катализаторы без них не влияли. При одинаковом количестве комбинированного катализатора (3%кат + 1%УНТ) наибольшее влияние на скорость горения большинства ВВ проявляет СН совместно с УНТ, например, для ТНР ($Z_2 = 4,26$) (Рис. 1 – 2). С увеличением давления значение Z уменьшается, в результате этого значение „ v ” в интервале давления 0,5 – 18 МПа снижается с 0,84 до 0,25. Близкое влияние этот катализатор оказывает и в сочетании с сажей ($Z_2 = 3,73$), и значение „ v ” уменьшается с 0,84 до 0,28.

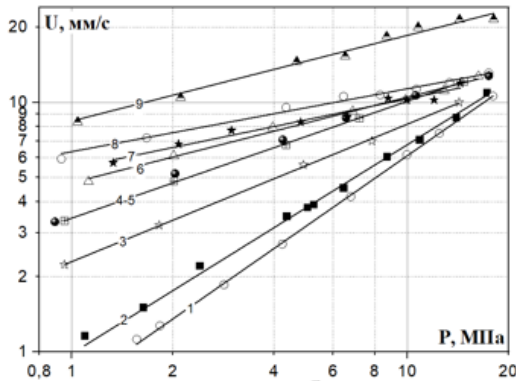


Рисунок 1 – Влияние добавок на скорость горения ТНР:

- 1 – 3%СН; 2 – без добавок; 3 – 3%ФМС;
 4 – 3%СМ+1%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 6 – 3%ФМС+1%УНТ; 7 – 3%СН+1%УМ-76;
 8 – 3%СН+1%УНТ; 9 – 6%СН+2%УНТ.

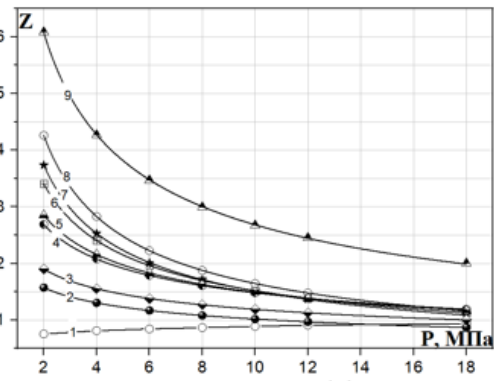


Рисунок 2 – Зависимость $Z(p)$ при горении ТНР:

- 1 – 3%СН; 2 – 3%СМ; 3 – 3%ФМС;
 4 – 3%СМ+1%УНТ;
 5 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 6 – 3%ФМС+1%УНТ; 7 – 3%СН+1%УМ-76;
 8 – 3%СН+1%УНТ; 9 – 6%СН+2%УНТ.

Аналогичная картина качественно наблюдается для всех ВВ. Так, для ТНБ ($Z_2 = 3$) (рис. 3) и значение „ v ” снижается с 0,99 до 0,30. Для ТНФ ($Z_2 = 2,24$) v снижает с 0,73 до 0,46 и для ТНТ ($Z_2 = 1,85$) – с 0,78 до 0,55.

Особое влияние катализаторов оказывают на горение НГУ (рис. 4): СН и ФМС в

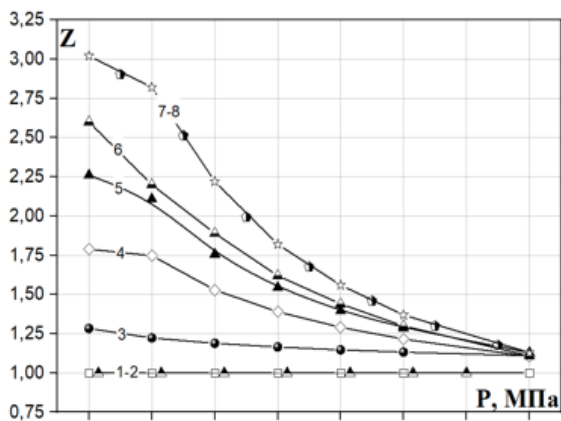


Рисунок 3 – Зависимость $Z(p)$ при горении ТНБ:

- 1 – 3%СМ; 2 – 3%ФМС; 3 – 3%СН;
 4 – 3%СМ+1%УНТ; 5 – 3%ФМС+1%УНТ;
 6 – 3%СН+1%УМ-76;
 7 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
 8 – 3%СН+1%УНТ.

индивидуальном виде не влияют на скорость горения. Это обусловлено небольшим количеством углерода в его составе, и, следовательно, при горении нет возможности образования каркаса. СН совместно с УНТ даже несколько снижает её ($Z = 0,83$). Возможно это связано с тем, что катализатор уменьшает расчетную температуру горения на ~ 165 К), а также с низким содержанием СО и NO в продуктах его распада, взаимодействие которых катализируют оксиды и соли никеля. В отличие от этого 3%ФМС с 1%УНТ значительно

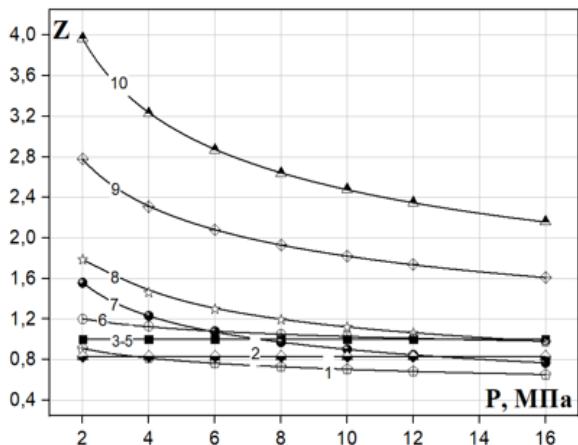


Рисунок 4 – Зависимость $Z(p)$ при горении НГУ и ТЭН:

- 1 - ТЭН+3%СМ+1%УНТ;
- 2 - НГУ+3%СН+1%УНТ; 3 - НГУ+3%СН;
- 4 - НГУ+3%ФМС; 5 - ТЭН+3%СН+1%УНТ;
- 6 - ТЭН+3%ФМС; 7 - ТЭН+3%ФМС+1%УНТ;
- 8 - ТЭН+0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
- 9 - НГУ+6%ФМС+2%УНТ;
- 10 - НГУ+3%ФМС+1%УНТ.

НГУ меньше ($\nu = 0,56 - 0,53$), чем для исходного ($\nu = 0,82$).

На горение НМХ и ТЭН, имеющих высокую температуру и скорость горения, катализаторы оказывают необычное влияние. Так, ФМС без УНТ уменьшает скорость горения НМХ во всем интервале давления ($Z_2 = 0,87$), а совместно с УНТ $Z_2 = 1,6$. Катализатор (СМ + УНТ) при давлении выше 2 МПа снижает скорость горения, а ниже – увеличивает её (например, $Z_{0,5} = 1,8$) (рис. 5), в результате чего значение „ ν ” уменьшилось с 0,82 до 0,43. Для ТЭН катализатор (СМ + УНТ) снижает скорость горения во всем интервале давления, а катализатор (ФМС + УНТ) до давления 7 МПа повышает скорость

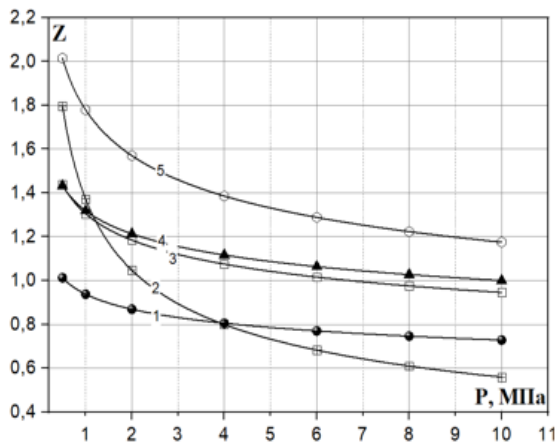


Рисунок 5 – Зависимость $Z(p)$ при горении НМХ:

- 1 – 3%ФМС; 2 – 3%СМ+2,5%УНТ;
- 3 – 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ;
- 4 – 3%СН+2,5%УНТ; 5 – 3%ФМС+2,5%УНТ.

увеличивают скорость горения НГУ ($Z_2 = 4$). Это можно объяснить известным фактом, что в присутствии соединений свинца (PbO , PbO_2) в продуктах распада НЦ и НГЦ образуется повышенное количество CO_2 . При двукратном повышенном содержании этого комбинированного катализатора (6%ФМС + 2%УНТ) при том же соотношении его компонентов (3:1) эффективность его действия уменьшается ($Z_2 = 2,8$). Вероятно, это происходит в результате более значительного (на ~ 268 К) снижения температуры горения. Как и для остальных исследованных ВВ, значение „ ν ” для катализированного образца

НГУ меньше ($\nu = 0,56 - 0,53$), чем для исходного ($\nu = 0,82$).

увеличивают скорость горения НГУ ($Z_2 = 4$). Это можно объяснить известным фактом, что в присутствии соединений свинца (PbO , PbO_2) в продуктах распада НЦ и НГЦ образуется повышенное количество CO_2 . При двукратном повышенном содержании этого комбинированного катализатора (6%ФМС + 2%УНТ) при том же соотношении его компонентов (3:1) эффективность его действия уменьшается ($Z_2 = 2,8$). Вероятно, это происходит в результате более значительного (на ~ 268 К) снижения температуры горения. Как и для остальных исследованных ВВ, значение „ ν ” для катализированного образца

увеличивают скорость горения НГУ ($Z_2 = 4$). Это можно объяснить известным фактом, что в присутствии соединений свинца (PbO , PbO_2) в продуктах распада НЦ и НГЦ образуется повышенное количество CO_2 . При двукратном повышенном содержании этого комбинированного катализатора (6%ФМС + 2%УНТ) при том же соотношении его компонентов (3:1) эффективность его действия уменьшается ($Z_2 = 2,8$). Вероятно, это происходит в результате более значительного (на ~ 268 К) снижения температуры горения. Как и для остальных исследованных ВВ, значение „ ν ” для катализированного образца

К при давлении 2 МПа) все катализаторы в индивидуальном виде и в сочетании с УНТ оказывают слабое влияние ($Z_2 = 1,2$); для коллоксилина $Z_2 = 1,3$; на горение ДНФ ($U_4 = 0,5$ мм/с) катализатор (3%СН + 1%УНТ) влияет несколько больше ($Z_4 = 1,6$), поэтому для этих веществ значение „ v ” снижается незначительно ($v \sim 1,2$ раза).

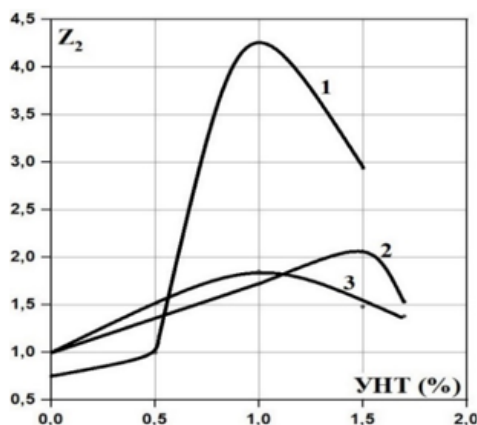


Рисунок 6 – Эффективность действия катализаторов (3%) при различном соотношении с УНТ на скорость горения ВВ при давлении 2 МПа:
1 – ТНР+3%СН; 2 – ТНФ+0,9%СМ+2,1%СН;
3 – ТЭН+3%СН.

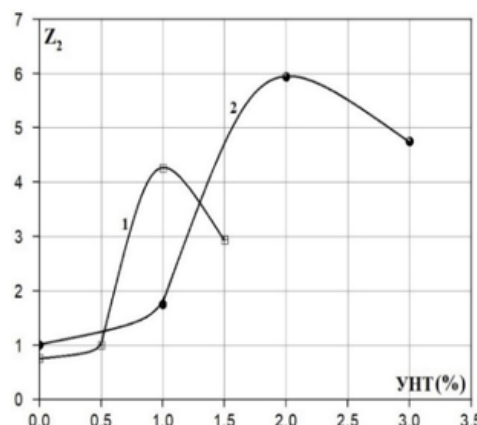


Рисунок 7 – Эффективность действия СН при различном его соотношении с УНТ на скорость горения ТНР при давлении 2 МПа:
1 – 3%СН; 2 – 6%СН.

Для всех ВВ эффективность действия катализаторов зависит от их соотношения с сажей или УНТ (рис. 6 - 7), при этом зависимость Z (%УНТ) проходит через максимум, для некоторых ВВ резко выраженным, а для других – слабо.

Наиболее четко это проявляется для ТНР с катализатором (СН + УНТ) (рис. 6). Без УНТ катализатор не влияет, при добавлении УНТ значение Z резко повышается, а затем после 1% также интенсивно снижается, т.е. Z_{\max} достигается при соотношении 3:1. При двукратном увеличении количества комбинированного катализатора значение Z_{\max} достигается при таком же соотношении 3:1, а значение Z становится выше ($Z_2 \sim 6$) (рис. 7). При таком же соотношении Z_{\max} достигается для ТЭН, а для ТНФ с другим катализатором при соотношении 3:1,5 (рис. 6).

Существование Z_{\max} обусловлено следующими причинами. При уменьшении количества углеродного компонента образующийся каркас не способен удержать большое количество частиц катализатора, а при избытке углеродного материала затрудняется доступ реагирующих молекул к частицам катализатора.

4. Влияние 3%СН+1%УНТ на параметры волны горения ТНР, ТНФ и ТНТ. Типичные осциллограммы $T(x)$ и параметры волны горения образцов ТНР и ТНФ показаны на рис. 8 – 9 и в табл. 1. Отметим, что параметры волны горения ТНР + 0,3% сажи и ТНФ + 0,5%

сажи почти не отличаются от параметров, полученных для образцов без сажи. Основные результаты исследований заключаются в следующем:

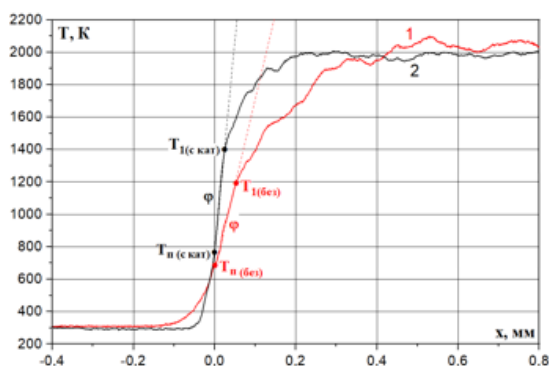


Рисунок 8 – Распределение температуры в волне горения образцов ТНР при 2 МПа; 1 – 0,3% сажи; 2 – 3%СН+1%УНТ.

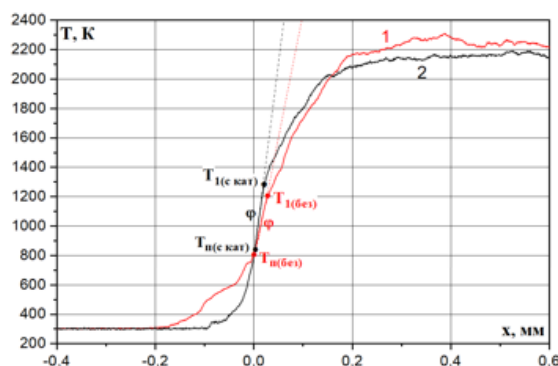


Рисунок 9 – Распределение температуры в волне горения образцов ТНФ при 2 МПа; 1 – 0,5% сажи; 2 – 3%СН+1%УНТ.

Таблица 1 – Влияние комбинированного катализатора на температурный профиль волны горения образцов ТНР, ТНФ и ТНТ при давлении 2 МПа

	ТНТ		ТНФ		ТНР	
	Без сажи	3%СН+1%УНТ	0,5 % сажи	3%СН+1%УНТ	0,3 % сажи	3%СН+1%УНТ
U_2 , мм/с	1,4	2,6	1,6	3,6	1,8	7,6
Z_2	-	1,9	1	2,2	1	4,3
$T_{кип}$, К	823		810		789	
T_{II} , К	800	800	815	825	683	748
$\varphi \cdot 10^4$, К/см	15,2	19,6	16,6	23,0	8,5	23,3
T_{NO} , К	1032	1016	1045	1030	1060	1047
l_{NO} , мм	0,013	0,011	0,013	0,011	0,026	0,015
$\tau_{NO} \cdot 10^{-3}$, с	5,4	2,5	4,4	1,8	7,5	1
T_r (рас.), К	2016	1912	2496	2267	2708	2472
T_r (экс.), К	2053	1900	2187	2125	1993	2020
$\chi \cdot 10^{-3}$, см ² /с	1,40	1,56	1,25	1,20	1,20	1,28

Наименьшее значение T_{II} имеют образцы ТНР: для образца без добавок $T_{II} \sim 683$ К, которая на 106 К меньше расчётной температуры кипения ($T_{кип}$). Катализатор повышает T_{II} до 748 К (на 65 К), которая также меньше $T_{кип}$. Правильность определения T_{II} подтверждается тем, что при этих температурах степень разложения ТНР в реакционном слое к-фазы без катализатора равна 17%, а с катализатором – 19% и это обеспечивает его диспергирование продуктами разложения. Степень разложения (η) вещества в этом слое определяли по формуле: $\eta = 1 - e^{-K\tau}$, где K – константа начальной скорости распада при T_{II} ; использовали константу полученную А. А. Кубасовым ($K = 10^{17,4} \exp(-202300/RT)$ с⁻¹ (Е, Дж/моль)); τ – время реакции (время существования реакционного слоя), которое равно его ширине ($l_{p,c}$), деленной на скорость горения ($\tau = l_{p,c} / U$, с); ширина $l_{p,c}$ обычно принимается $0,1 \cdot \chi/U$, где; χ/U = ширина прогретого слоя, χ = коэффициент температуропроводности к-

фазы (табл. 1). Более высокая $T_{п}$ для образца с катализатором обусловлена тем, что значение τ для образца с катализатором значительно (в ~ 19 раз) меньше, чем без катализатора.

Для ТНФ и ТНТ температура поверхности горения определяется температурой их кипения, которые практически не отличаются (табл. 1). Для ТНФ значение $K = 10^{11,7} \cdot \exp(-161192/RT) \text{ с}^{-1}$ (Е, Дж/моль), а для ТНТ значение $K = K_1 + K_2 [\text{с}]$; $K_1 = 10^{12,9} \cdot \exp(-194686/RT) \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 10^{9,9} \cdot \exp(-148213/RT) \text{ с}^{-1}$ (Е, Дж/моль), c = концентрация вещества в растворе = 6,46 моль/л. При использовании этих значений (K) η равно 13% и 3% для ТНФ без катализаторов и с катализатором, соответственно, а для ТНТ без катализаторов – 8% и с катализатором – 3%.

ТНТ и ТНФ почти не отличаются по величине ϕ , так как значения $T_{п}$ и скорости их горения одинаковы. Катализатор в одинаковой степени повышает (1,3 – 1,4 раза) этот параметр. Для образца ТНР без добавок значение ϕ в $\sim 1,8$ раза меньше, чем для ТНФ и ТНТ, вероятно, за счет меньшей температуры поверхности ТНР, т.е. в зону над поверхностью горения поступают продукты его разложения с меньшей температурой, поэтому протяженность первого пламени (l_{NO}) для ТНР в ~ 3 раза выше, чем для ТНФ и ТНТ. Для ТНР комбинированный катализатор более значительно (в $\sim 2,7$ раза) повышает значение ϕ , которое становится таким же, как для ТНТ и ТНФ. Эффективность действия комбинированного катализатора можно оценить временем (τ_{NO}) достижения температуры от $T_{п}$ до T_{NO} . Оно равно расстоянию между $T_{п}$ и T_{NO} , деленной на среднюю скорость движения газов в этой зоне ($\tau_{NO} = l_{NO} / U_{г}$, с, где; l_{NO} = расстояние от $T_{п}$ до T_{NO} , $U_{г}$ = скорость движения газов). Значение $U_{г}$ определяется из закона сохранения массы: $U_{крк} = U_{г}\rho_{г}$, ρ - плотность, индекс „к” и „г” относятся к к-фазе и газовой зоне, соответственно.

Для ТНР с катализатором величина l_{NO} в $\sim 1,7$ раза меньше, чем для ТНР без добавок (табл. 2), а значение $U_{г}$ в $\sim 4,3$ раза выше, поэтому τ_{NO} в $\sim 7,5$ раз меньше. Для ТНФ и ТНТ с катализатором величина l_{NO} в $\sim 1,2$ раза меньше, чем для образца без добавок, а значение $U_{г}$ в ~ 2 и 1,8 раза, соответственно, выше, поэтому τ_{NO} в $\sim 2,4$ и 2,2 раза, соответственно, меньше. Таким образом, экспериментально установлено, что катализатор эффективно влияет на экзотермические реакции в зоне каркаса при горении ТНТ, ТНФ и ТНР.

5. Исследование структуры и элементного состава образцов ТНФ и ТНР. Показано, что поверхности погашенных образцов ТНФ и ТНР без добавок на 70 % (рис. 10а) и 40% (рис. 11а), соответственно, покрыты сажистыми образованиями высотой ~ 50 мкм, близкой к ширине зоны l_{NO} . Они имеют разветвленную структуру и состоят из С, N и О. Напротив, для катализированных образцов образовался плотный каркас высотой ~ 20 мкм,

покрывающий ~ 70% (рис. 10б) и 50% (рис. 11б) поверхности, на которой произошло накопление металлических частиц, содержание которых в 35 и 100 раз выше, чем в реакционном слое к-фазы исходного образца ТНФ и ТНР, соответственно. На основании данных по элементному составу каркасов с использованием методики, предложенной Дульневым Г.Н и Заричняком Ю.П., был рассчитан коэффициент теплопроводности (λ) каркасов для образцов с катализатором и без него. Оказалось, что для ТНФ с катализатором и УНТ коэффициент теплопроводности каркаса в ~ 2,4 раза выше, чем для образца без добавок, а для ТНР – в ~ 7 раз. Для образцов ТНТ использовали значения λ , рассчитанные для ТНФ, так как параметры их горения почти одинаковы (табл. 1).

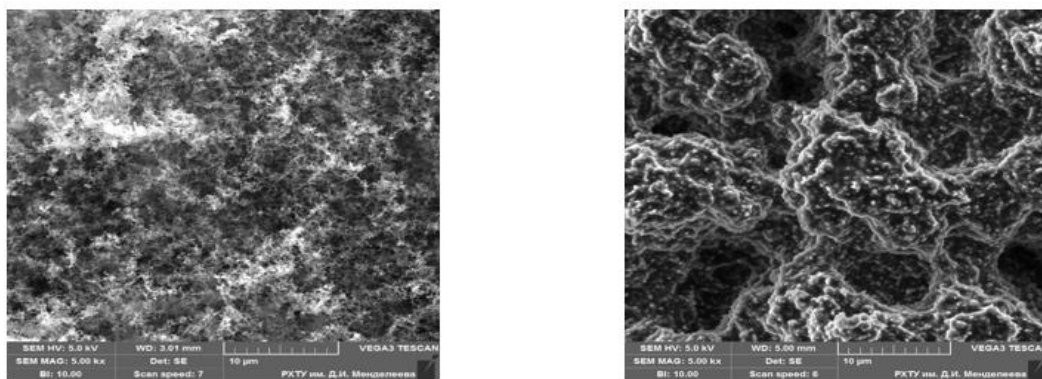


Рисунок 10 – Поверхность погашенного ТНФ без добавок (а) и с 3%СН+1%УНТ (б)

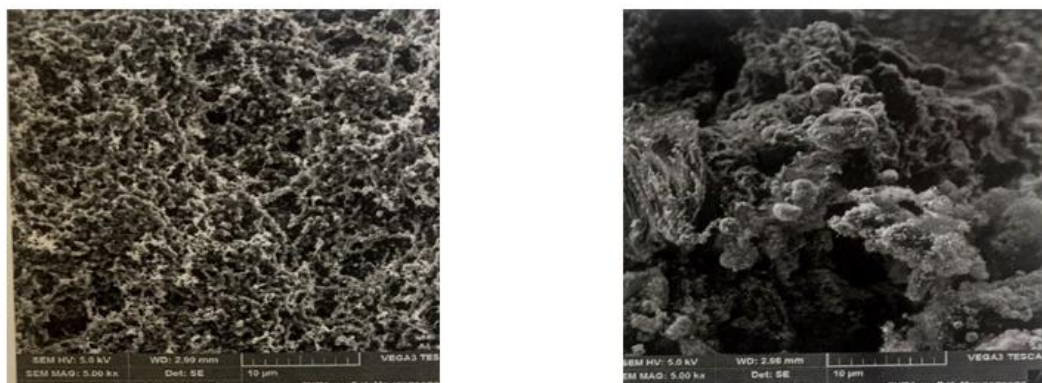


Рисунок 11 – Поверхность погашенного ТНР без добавок (а) и с 3%СН+1%УНТ (б)

С использованием полученных значений λ для образцов ТНТ, ТНФ и ТНР рассчитан тепловой баланс к-фазы по уравнению:

$$C_p (T_{\text{п}} - T_0) + Q_{\text{пл}} + (1 - \eta) Q_{\text{исп}} = q_{\lambda} + Q_{\text{к}}$$

где: C_p – теплоемкость; $T_{\text{п}}$ – температура поверхности; $Q_{\text{пл}}$ – теплота плавления; $Q_{\text{исп}}$ – теплота испарения; η – степень распада; ρ – плотность зарядов; U – скорость горения; $q_{\lambda} = (\lambda/\rho \cdot U) \cdot \phi$ – тепло, приходящее теплопроводностью из каркаса; $Q_{\text{к}}$ – тепло, выделяемое в к-фазе в результате химических реакций.

Таблица 2 – Тепловой баланс к-фазы образцов ТНТ, ТНФ и ТНР

	ТНТ		ТНФ		ТНР	
	без	С кат.	без	С кат.	без	С кат.
η , %	8 %	3 %	13 %	3 %	17 %	19 %
Q_{Σ} , Дж/г	1095	1113	985	1034	1083	1185
$Q_{к}$, Дж/г	452	46	397	162	824	22
Доля $Q_{к}$, %	41 %	4 %	40 %	16 %	76 %	2 %
q_{λ} , Дж/г	643	1067	588	872	259	1163
Доля q_{λ} , %	59 %	96 %	60 %	84 %	24 %	98 %

Из табл. 2 видно, что для ТНТ, ТНФ и ТНР с катализатором основное количество тепла ($\sim 96\%$, 84% и 98% , соответственно), необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса, который является ведущей зоной. Таким образом, на профиль волны горения и тепловой баланс ТНР, ТНФ и ТНТ катализаторы оказывают такое же влияние, как и на БП. Можно полагать, что этот вывод относится к катализу горения остальных веществ, изученных в работе. Для подтверждения указанного вывода проведены исследования по влиянию катализаторов на термическую устойчивость некоторых веществ, которая определяется процессами в к-фазе.

6. Влияние катализаторов на термическую устойчивость ТНР, ТНФ и ТНТ. Результаты термического разложения методами ДСК и ТГА показали, что катализатор (3%СН+1%УНТ) несколько замедляет разложение жидкого ТНР, смещая экзотермический пик в сторону увеличения температуры на ~ 10 К (рис. 12).

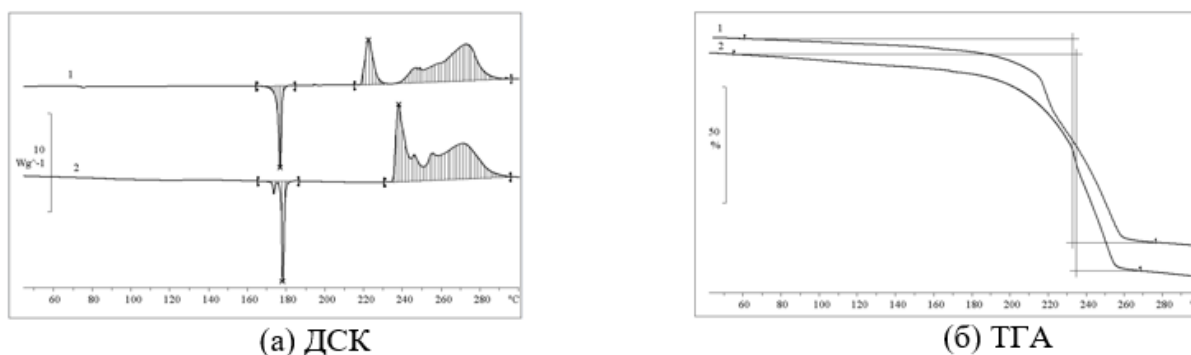


Рисунок 12 – Термограммы образцов ТНР:
1 - ТНР без добавок, 2 - ТНР+3%СН+1%УНТ

Из рис. 13 видно, что этот катализатор не влияет на скорость термического разложения ТНР и ТНТ при температуре 473 К, и на ТНФ при температуре 513 К. Из табл. 3 видно, что 3%СН + 1%УНТ почти не влияют на температуру ($T_{всп}$) вспышки ТНР ($\Delta T = - 2$ К), и даже понижают её при количестве 20% (соотношение 3:1) всего на 5 К. Подчеркнём, что 20%СН без УНТ снижают $T_{всп}$ более значительно (на 14 К), т.е. УНТ не усиливают влияние катализатора на термическое разложение ТНР в жидкой к-фазе. 3%СН + 1%УНТ слабо уменьшают $T_{всп}$ ТНТ ($\Delta T = - 3$ К) и ТНФ ($\Delta T = - 7$ К), но при повышенном количестве

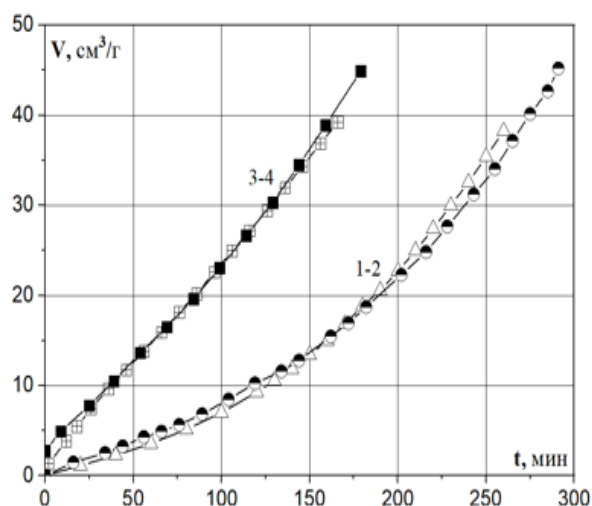


Рисунок 13 – Зависимость газовой выделенности от времени разложения образцов ТНТ и ТНР при 200°C, $m/v = 0,01 \text{ г/см}^3$ для составов:

1 – ТНТ без добавок; 2 – ТНТ+3%СН+1%УНТ;
3 – ТНР без добавок; 4 – ТНР+3%СН+1%УНТ.

уменьшать $T_{всп}$. Вероятно, такое же происходит при разложении ТНР и ТНТ.

Качественно такой же эффект, но в большей степени, наблюдается для ТНФ: 3%ФМС + 1%УНТ уменьшают $T_{всп}$ на 13 К, а 15%ФМС + 5%УНТ – на 60 К. Возможно это обусловлено более высокой $T_{всп}$ для ТНФ без добавок по сравнению с ТНР ($T_{всп}$ для ТНФ на 61 К выше, чем для ТНР), т.е. катализ протекает при более высокой температуре.

Из рис. 14 и табл. 4 видно, что комбинированный катализатор (3%СН + 1%УНТ) даже несколько увеличивает значение $\tau_{всп}$ ТНР. Это возможно из-за затрат тепла на нагрев и разложение СН. 20%СН без УНТ и 15%СН + 5%УНТ не снижают $\tau_{всп}$, несмотря на то, что на нагрев и разложение этого количества добавок требуется существенно большее

Таблица 3 – Влияние катализаторов на температуру вспышки ТНР, ТНФ и ТНТ

Образцы		$T_{всп}$	
		К	$\Delta T_{всп},$ К
ТНР	Без добавок	524	-
	3%СН+1%УНТ	522	- 2
	15%СН+5%УНТ	519	- 5
	20%СН	510	- 14
	3%ФМС+1%УНТ	512	- 12
	15%ФМС+5%УНТ	502	- 22
ТНФ	Без добавок	585	-
	3%СН+1%УНТ	578	- 7
	15%СН+5%УНТ	550	- 35
	3%ФМС+1%УНТ	572	- 13
	15%ФМС+5%УНТ	532	- 60
ТНТ	Без добавок	563	-
	3%СН+1%УНТ	560	- 3
	3%ФМС+1%УНТ	548	- 15

катализатора (15%СН + 5%УНТ) $T_{всп}$ для ТНФ уменьшалась значительно сильнее: – на 35 К.

Более сильное влияние на этот параметр оказывает ФМС: 3%ФМС + 1%УНТ снижают $T_{всп}$ ТНР на 12 К, а ТНТ – на 15 К. При увеличении количества катализатора до 20% (15%ФМС + 5%УНТ) $T_{всп}$ ТНР снижается на 22 К. Это можно объяснить следующим образом. Известно, что соединения свинца при распаде НЦ увеличивают содержание CO_2 в продуктах распада, в результате чего повышается тепловыделение в к-фазе, и это должно

уменьшать $T_{всп}$. Вероятно, такое же происходит при разложении ТНР и ТНТ. Количество тепла, поэтому, вероятно, при таком количестве катализатора лишь несколько ускоряется тепловыделение в к-фазе, и, следовательно, при горении катализатор, в основном, влияет в зоне каркаса, а не в реакционном слое к-фазы. ФМС в отличие от СН уменьшает $\tau_{всп}$ ТНР: 3%ФМС + 1%УНТ – в 1,85 раза, а 15%ФМС + 5%УНТ – в 4,55 раз. Это может увеличить скорость горения в 1,36 и 2,1 раза, так как $U \sim \sqrt{\Phi} \sim \sqrt{1/\tau}$ (Φ – скорость тепловыделения). Экспериментальные значения Z_2 равны 3,4 и 6, соответственно, т.е. в

2,5 и 2,9 раза выше. Следовательно, основное влияние ФМС оказывает в зоне каркаса. ФМС в сочетании с УНТ более значительно ускоряет развитие вспышки ТНФ в интервале температуры 583 К – 598 К, и тем сильнее, чем выше его содержание (рис. 15). По полученным данным были рассчитаны кинетические константы скорости разложения ТНР и ТНФ. Оказалось, что для образцов ТНР значения энергии активации равно 92 ± 2 кДж/моль, а для образцов ТНФ – 116 ± 5 кДж/моль. Эти значения близки к энергии активации для реакций окисления органических веществ диоксидом азота.

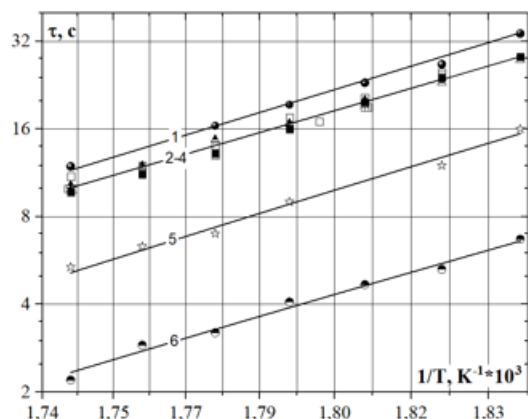


Рисунок 14 – Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНР:

1 – 3%СН+1% УНТ; 2 – Без добавок;
3 – 15%СН+5%УНТ; 4 – 20%СН;
5 – 3%ФМС+1%УНТ; 6 – 15%ФМС+5%УНТ.

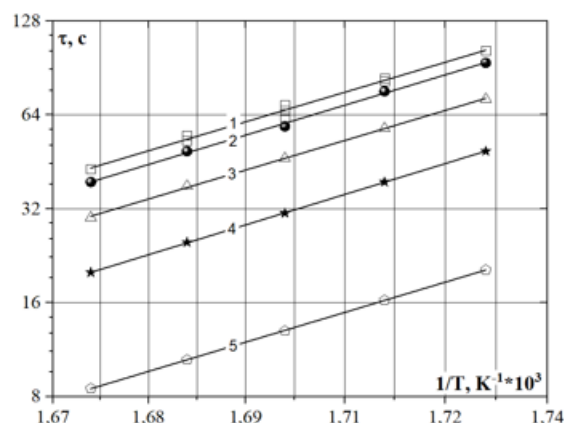


Рисунок 15 – Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНФ:

1 – Без добавок; 2 – 3%СН+1%УНТ;
3 – 15%СН+5%УНТ; 4 – 3%ФМС+1%УНТ;
5 – 15%ФМС+5%УНТ.

Таблица 4 – Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНР и ТНФ

Образцы	ТНР				ТНФ			
	$\tau_{всп, c}$ (при 573 К)	$\tau_{без} / \tau_{кат}$	K, c^{-1}	$Z = K_{кат} / K_{без}$	$\tau_{всп, c}$ (при 598 К)	$\tau_{без} / \tau_{кат}$	K, c^{-1}	$Z = K_{кат} / K_{без}$
Без добавок	10	-	2,2	-	43	-	15,5	-
СН	3%СН+1%УНТ	0,87	8,4	3,8	39	1,1	16,8	1,1
	15%СН+5%УНТ	1	9	4	30	1,4	14	0,9
	20% без УНТ	1	9	4	-	-	-	-
ФМС	3%ФМС+1%УНТ	1,85	17,5	8	20	2,2	50,4	3,3
	15%ФМС+5%УНТ	4,55	27,5	12,5	8,5	5	55,4	3,6

*Константа распада (K) для ТНР и ТНФ считали при температуре поверхности (T_p): для ТНР без добавок $T_p = 683$ К, а с катализаторами – 748 К; для ТНФ без добавок и с катализаторами $T_p = 820$ К.

Поэтому можно было ожидать, что повышенное количество ФМС без УНТ может существенно влиять на горение ТНФ, так как каркас может образовываться при разложении самого катализатора. Это подтверждается тем, что при вспышке всех веществ при большом количестве катализатора (15 – 20%) образуется чёрный дым. Из рис. 16 видно, что 25%ФМС без УНТ очень значительно повышают скорость горения в широком интервале давления ($Z_{18} = 14$, а $Z_{18} = 1,7$), при этом скорость горения не зависит от давления ($\nu = 0$). При $Z = 14$ значение $(\lambda \cdot \varphi)$ должно увеличиться в 196 раз ($U \sim \sqrt{\lambda \cdot \varphi}$). При давлении ниже 2 МПа

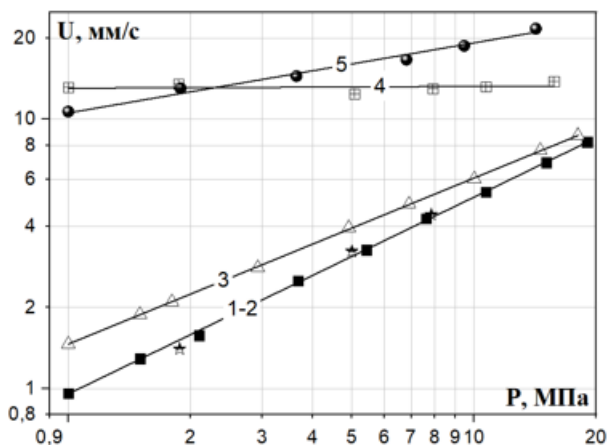


Рисунок 16 – Влияние добавок на скорость горения ТНФ:

- 1 – без добавок; 2 – 3%ФМС;
 3 – 3%ФМС+1%УНТ; 4 – 25%ФМС;
 5 – 15%ФМС+5%УНТ.

тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекает по единому механизму: формирование на поверхности горения углеродного каркаса, на котором происходит интенсивное накопление частиц катализатора, ускоряющих тепловыделение на каркасе, и которые обеспечивают повышенный коэффициент теплопроводности (λ) каркаса в 2 и более раз выше, чем λ зоны над поверхностью горения образцов без катализатора.

В заключение подчеркнем, что полученные результаты позволяют более целенаправленно компоновать ЭМ с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления и начальной температуры горения. Например, в работе скомпонованы безнитроглицериновые образцы с повышенной термической устойчивостью на основе

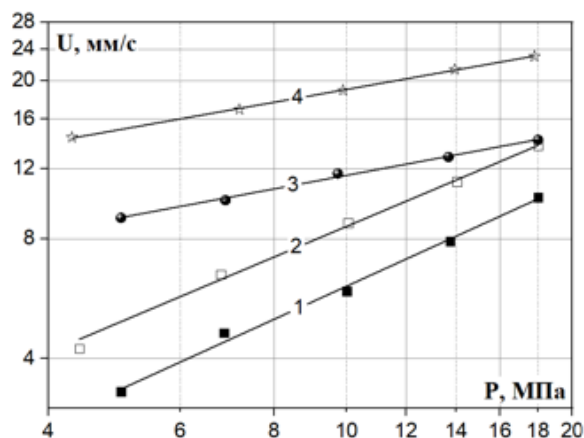


Рисунок 17 – Влияние катализатора на скорость горения модельных составов:

- 1 – Образец №1 без добавок;
 2 – Образец №2 без добавок;
 3 – Образец №1+3%СН+1%УНТ.
 4 – Образец №2+3%СН+1%УНТ

скорость горения образца с УНТ несколько меньше, чем для образца без него, а выше 2 МПа – несколько больше. Это обусловлено тем, что при 2 МПа нарушается оптимальное отношение между катализатором и УНТ, а при повышенном давлении УНТ способствуют образованию каркаса, поэтому значение Z для этого образца выше, чем для образца с катализатором, но без УНТ.

В целом, можно считать, что катализ горения различных ЭМ, при горении которых

широко доступных и дешёвых компонентов, которые могут применяться в газогенераторах и ракетах для хозяйственных целей. Они состоят из коллоксилина, пластификаторов (ДНТ и ДНДЭГ), 30% ТНТ и комбинированного катализатора. Заряды из этих образцов получали с использованием вальцевания и проходного прессования, что позволяет получать заряды различной формы и размера. Отметим, что в этих составах можно использовать ТНТ, предназначенный для утилизации.

Из рис. 17 видно, что катализатор (3%СН + 1%УНТ) значительно повышает скорость горения этих составов ($Z_5 \sim 2,7$ для образца №1 (50%К-н + 30%ТНТ+ 20%ДНТ), а $Z_5 \sim 3$ для образца №2 (50%К-н + 30%ТНТ+ 20%ДНДЭГ)) и главное – существенно (более чем в ~ 2 раза) снижает значение „ v ” (с 0,88 и 0,80 до 0,36 и 0,33).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние высокоэффективных катализаторов баллиститных топлив на горение 10 веществ, содержащих NO_2 группы: ТНБ, ТНТ, ТНФ, ТНР, ДНФ, ТЭН, НМХ, НГУ, коллоксилин и пироксилин №1. Показано, что катализаторы в индивидуальном виде (3%) либо не влияют на скорость горения ВВ (с высокой скоростью и температурой горения), либо эффективность их действия мала ($Z_2 = 1,2 - 1,4$).
2. Показано, что в катализе горения всех веществ особую роль играет сажа и, особенно, УНТ. В их присутствии катализ горения происходит для всех веществ и всех катализаторов. При введении 3% катализатора в сочетании с 1%УНТ для высокоэнергетических образцов (ТЭН, НМХ, коллоксилин и пироксилин №1) значение $Z_2 = 1,3 - 1,8$, а для остальных $Z_2 = 2 - 4,26$.
3. Показано, что для исследованных веществ зависимость эффективности действия катализаторов от соотношения их с сажей и УНТ имеет экстремальный характер.
4. Показано, что эффективность действия всех катализаторов уменьшается с ростом давления, что приводит к существенному снижению значения „ v ” в 1,5 – 4 раза.
5. Установлено, что комбинированный катализатор (3%СН+1%УНТ) повышает температуру поверхности горения ТНР на 65 К и не изменяет $T_{\text{п}}$ для ТНФ и ТНТ, так как для них $T_{\text{п}}$ определяется температурой их кипения. Этот катализатор повышает градиент температуры над поверхностью горения ТНР в $\sim 2,7$ раза, а для ТНФ и ТНТ – в $\sim 1,4$ раза.
6. Обнаружено, что при давлении 2 МПа в результате накопления частиц никеля и УНТ на каркасе коэффициент его теплопроводности ($\lambda_{\text{каркас}}$) для ТНФ и ТНР в 2,4 и 7 раз выше, чем λ зоны над поверхностью горения образцов без добавок. С использованием полученных результатов рассчитан тепловой баланс к-фазы при горении образцов ТНР, ТНФ и ТНТ, из которого следует, что основное количество тепла ($\geq 80\%$), необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса, т.е. эта зона является ведущей и определяет скорость горения.
7. Установлено, что даже 20%СН без УНТ и 15%СН + 5%УНТ не влияют на время задержки вспышки ($\tau_{\text{всп}}$), т.е. катализ горения происходит на каркасе. ФМС в сочетании с УНТ уменьшает значение $\tau_{\text{всп}}$ и тем сильнее, чем выше его содержание (при 4% – в 1,85

раза, и при 20% – в 4,55 раз). Однако, полученные увеличения скорости разложения не позволяют объяснить высокий рост скорости горения, что свидетельствует о том, что катализаторы основное влияние оказывают в зоне каркаса. Особенностью ФМС на горение ТНФ является то, что большое его количество (25%) без УНТ обладает высокой эффективностью действия ($Z_1 = 14$), что обусловлено его влиянием не только в зоне каркаса, но и в реакционном слое к-фазы.

8. На основании результатов данной работы и ранее полученных данных для БП различного состава можно полагать, что катализ горения для всех ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекает по единому механизму.
9. Предложенный механизм катализа горения позволяет целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления и начальной температуры заряда. Например, в данной работе показана реальная возможность разработки безнитроглицериновых топлив, содержащих ~ 30% ТНТ (в том числе партий ВВ, предназначенных для утилизации) для газогенераторов и ракетных систем, предназначенных для хозяйственных целей.

Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение механизма катализа горения смесевых композиций, при горении которых тепловыделение происходит за счёт положительной энтальпии их компонентов. В этом плане особое внимание необходимо уделить вопросам термического разложения этих компонентов в широком диапазоне температуры.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Anatoly P. Denisyuk, **Zar Ni Aung**, Yury G. Sheplev. Energetic Materials Combustion Catalysis Necessary Conditions for Implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, – 2021. Vol. 46, №1. – p. 90 - 98. (Web of Science) <https://doi.10.1002/prep.202000170>
2. Денисюк А.П., **Зар Ни Аунг**, Любутин В.А. Влияние катализаторов на скорость горения тринитробензола и его производных // Горение и Взрыв, – 2020. Т.13, №1. – С. 142 - 147.
3. **Зар Ни Аунг**, А. П. Денисюк, В. А. Сизов. Влияние катализаторов на зоны горения тринитрофенола // Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология», научный журнал. – Самара: СамГТУ, – 2021. – Вып. 14. Часть III. – С. 195 - 208.
4. Денисюк А.П., **Зар Ни Аунг**. Влияние катализатора на скорость горения и на термическое разложение тринитрорезорцина // Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые

вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология», научный журнал. – Самара: СамГТУ, 2022. – Вып. 15. Часть II. – С. 153 - 161.

5. Anatoly P. Denisyuk, **Zar Ni Aung**, Vladimir A. Sizov, Larisa A. Demidova, Alexey O. Merkushkin. Burning rate catalysts action on the trinitroresorcinol combustion wave parameters // Chemical Kinetics, – 2023. Vol. 55, №8. – p. 467 - 478. (Web of Science) <https://doi.org/10.1002/kin.21649>

Тезисы докладов на международных конференциях:

6. **Зар Ни Аунг**, Денисюк А.П., Сизов В.А., Крутилин А.В. Влияние катализаторов на экспериментальную температуру горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии, – 2018. Т.32, №10. – С. 112 - 114.
7. **Зар Ни Аунг**, Любутин В.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на закономерности горения ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии, – 2019. Т.33, №13. – С. 6 - 8.
8. **Зар Ни Аунг**, Денисюк А.П. Влияние катализаторов на температурный профиль волны горения тринитротолуола // Успехи в химии и химической технологии, – 2021. Т.35, №10. – С. 31 - 33.
9. Сизов В.А., Денисюк А.П., **Зар Ни Аунг**. Влияние различных углеродных материалов на эффективность действия катализаторов горения энергонасыщенных материалов и изделий // Сборник тезисов Международной научной конференции “Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии”, – 2021, – С. 84 - 85.
10. Сизов В.А., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан, **Зар Ни Аунг**. Углеродные нанотрубки – эффективный компонент комбинированного катализатора горения энергонасыщенных материалов // Сборник «Материалы IV-Международной научно-практической конференции “Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение (GRS-2021)», – 2021, – С. 215 - 219.
11. **Зар Ни Аунг**, Евграфов Г.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов горения на термическое разложение ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии, – 2022. Т.36, №10. – С. 120 - 123.
12. Сидорова П.Г., Сизов В.А., **Зар Ни Аунг**, Рукина А.М. Влияние малотоксичного катализатора на параметры горения высококалорийного баллиститного пороха // Сборник «V- Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, – 2022, – С. 91 - 94.
13. **Зар Ни Аунг**, Демидова Л.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на скорость горения ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии, – 2022. Т.36, №13. – С. 202 - 205.

