

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

На правах рукописи

Гулаков Михаил Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИЗА ГОРЕНИЯ
СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЯ**

2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор
Денисюк Анатолий Петрович

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	11
1.1. Механизм горения смесевых топлив.....	11
1.2. Факторы, влияющие на скорость горения.....	14
1.3. Регулирование скорости горения смесевых ТРТ.....	16
1.4. Влияние углеродных материалов на закономерности горения смесевых систем.....	17
1.5. Горение нитрата аммония.....	21
1.6 Горение топлив на основе нитрата аммония.....	25
2. Методическая часть.....	31
2.1. Характеристики используемых веществ.....	31
2.2. Методика приготовления образцов.....	36
2.3. Определение скорости горения в приборе постоянного давления....	37
2.4. Определение скорости горения в манометрической бомбе.....	38
2.5. Определение чувствительности к удару на копре К-44-II.....	38
2.6. Определение внешнего трения.....	38
2.7. Определение прочности на срез.....	39
2.8. Определение температурного профиля волны горения.....	40
2.9. Электронно-микроскопические исследования погашенных образцов.....	40
3. Экспериментальная часть.....	44
3.1. Влияние углеродных материалов на катализ горения смесевых систем на основе ПХА с $\alpha=0,54$	44
3.2. Влияние углеродных материалов на катализ горения образца на основе ПХА с $\alpha=0,99$	57

3.3. Влияние добавок на параметры волны горения образца с $\alpha=0,54$	64
3.4. Электронно-микроскопические исследования поверхности горения погашенных образцов с $\alpha=0,54$	72
3.5. Влияние катализаторов на скорость горения топлива на основе нитрата аммония.....	92
3.6. Влияние катализаторов горения на высоконаполненных топлив на основе нитрата аммония.....	103
3.7. Влияние октогена и металлического горючего на катализ горения топлива на основе нитрата аммония.....	110
3.8. Малотоксичный катализатор для топлива на основе нитрата аммония.....	117
4. Обсуждение результатов.....	130
Катализ горения топлива на основе перхлората аммония.....	130
Разработка топлива на основе нитрата аммония.....	134
5. Выводы.....	137
Список литературы.....	139

Введение

Актуальность темы

Пороха и ТРТ являются энергетической основой всех видов вооружения, а также многих устройств, применяемых в гражданских целях (в газогенераторах, подушках безопасности автомобилей, пожаротушающих системах, противогоревых и геофизических ракетах и др.).

Одной из важнейших характеристик порохов и топлив, определяющих конструктивные особенности различных систем и эффективность их действия, является скорость горения и ее зависимость от давления и начальной температуры заряда.

Для баллистических ракетных топлив (БРТ) регулирование этих характеристик, в основном, достигается за счет введения в их состав катализаторов горения. Эту проблему решали в РХТУ им. Менделеева, ФЦДТ «Союз», «ЦНИИХМ» и др. организациях. Практически во всех БРТ содержатся катализаторы, обеспечивающие необходимые закономерности их горения.

Возможности целенаправленного регулирования баллистических характеристик топлив существенно увеличились в результате установленных в работах РХТУ условий, обеспечивающих высокую эффективность действия катализаторов:

- 1) На поверхности горения должен образовываться сажистый каркас, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора.
- 2) Коэффициент теплопроводности этого каркаса должен быть (в ~ 3 и более раз) выше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны над поверхностью горения.

В этом случае основное количество тепла, необходимое для распространения горения, поступает в конденсированную фазу (к-фаза) из зоны каркаса, которая становится ведущей. Очевидно, что для снижения значения v в законе горения

($U=BP^v$) эффективность влияния катализатора с ростом давления значительно уменьшается.

При решении этого вопроса можно сделать вывод о единых условиях катализа горения энергонасыщенных систем, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций. Это позволит более целенаправленно регулировать скорость их горения.

Степень разработанности темы

В недавних работах РХТУ было показано, что катализ горения различных нитросоединений происходит при таких же условиях, как и для баллистических порохов. Поэтому естественно возникает вопрос: может ли проявляться катализ горения и для смесевых систем на основе различных окислителей при таких же условиях.

В работах Синдицкого В.П. с сотрудниками лишь предполагается, что катализ горения систем на основе перхлората аммония (ПХА) может происходить также, как для БРТ. Такие же результаты были показаны в единичных работах РХТУ, но экспериментальные исследования в этом плане не проводились.

Относительно топлив, используемых для гражданских целей, необходимо отметить, что они должны иметь низкую чувствительность к различным воздействиям и в продуктах их горения не должны содержаться экологически вредные вещества. Также важно, чтобы они имели низкую стоимость. Очевидно, что для этих топлив необходима возможность регулировать скорость их горения. В этом плане несомненный интерес представляют топлива на основе нитрата аммония. Ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева было показано, что это можно осуществить с помощью комбинированного катализатора, состоящего из карбоната никеля и бихромата калия, особенно, в сочетании с сажей, но при их горении образуются токсичные продукты (Cr_2O_3 и Ni). Также не исследовано влияние комбинированных катализаторов в сочетании с углеродными нанотрубками (УНТ), и чувствительность топлив к механическому воздействию.

Цель и задачи исследования

Целью данной работы явилось:

1. Экспериментально выяснить применимость условий катализа горения БП и нитросоединений к катализу горения смесевых систем на основе ПХА.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

- Установление роли углеродных материалов в катализе горения смесевых образцов с различным коэффициентом избытка окислителя ($\alpha=0,54$; $\alpha=0,99$).
- Исследование влияние катализатора горения и УНТ (без катализатора) на параметры волны горения смесевых топлив на основе перхлората аммония.
- Исследование структуры и состава поверхности горения погашенных топлив на основе перхлората аммония.

2. Другой целью работы явилось разработка топлива с высоким содержанием нитрата аммония, для использования его в гражданских целях.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

- Изучение влияния углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения топлива на основе нитрата аммония.
- Изучить возможности снижения чувствительности к механическому воздействию (удару и трению) топлива на основе нитрата аммония.
- Исследовать влияние добавок на закономерности горения топлива на основе нитрата аммония, содержащего взрывчатые вещества и металлическое горючее.

Объекты исследования

1) Модельные топлива на основе неактивного связующего (поливинилбутираля, пластифицированного дибутилфталатом (ДБФ)) и перхлората аммония с различным содержанием ПХА (70% и 86%), с размером частиц 23-25 мкм. В топливе содержатся политетрафторэтилен (1,4%), индустриальное масло (0,3%) и стеарат кальция (0,3%).

2) Топливо, состоящее из 30% активной связки (нитроцеллюлозы (НЦ), пластифицированной динитратом диэтиленгликоля, динитротолуолом и ДБФ (с соотношением НЦ к пластификаторам $\sim 1,8$)) и 70% нитрата аммония (НА),

индустриального масла (1%), централита №2 (1,6%) и политетрафторэтилена (1,5%).

Методология и методы исследования

Образцы изготавливали вальцеванием и проходным прессованием. Скорость горения определяли на бронированных образцах диаметром 6 мм и высотой ~15 мм в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения по сигналу датчика, а также в манометрической бомбе методами угловых точек и Вьеля. Температурный профиль в волне горения образцов определяли с использованием вольфрам-рениевых термопар толщиной ~5 мкм. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным анализатором «INCA-energy 450». Чувствительность к механическому воздействию определяли на копке К-44-II по ГОСТ -4545-88.

Научная новизна

- Впервые показано, что для исследованных модельных образцов также, как и для БРТ, эффективность действия катализаторов зависит от энергетики и скорости горения базового состава. Чем выше эти параметры, тем меньше влияние катализаторов и меньше диапазон давления, в котором проявляется их действие.
- Впервые экспериментально установлено, что катализ горения топлив на основе ПХА происходит при таких же условиях, как для БРТ, т.е. на поверхности горения образуется сажистый слой, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора, которые ускоряют взаимодействие продуктов распада окислителя и горючего и повышают его коэффициент теплопроводности. Горение катализированного образца происходит по газофазной модели также, как и горение образца без катализатора.
- Впервые показано, что добавка оксида меди оказывает двойное влияние: при низком давлении оксид меди является катализатором горения, а с увеличением давления – теплопроводящим элементом.
- Впервые исследованы закономерности катализа горения топлива на основе НА в широком диапазоне давления (0,1-200 МПа).

- Впервые показано, что салицилат железа¹ является наиболее эффективным катализатором среди изученных экологически безопасных добавок (снижает ν от 0,92 до 0,43).

- Впервые показано, что при введении в топливо 20% октогена ($T_r = 2559$ К) за счет уменьшения количества НА увеличивается скорость горения топлива, что приводит к снижению ν от 0,92 до 0,32. Напротив, металлическое горючее (АСД-4 или АМД-10) снижает эффективность действия комбинированного катализатора.

- Показано, что на катализ высокоэнергетического топлива ($T_r = 3298$ К) с 15% металлического горючего и 20% октогена (за счет уменьшения нитрата аммония) катализаторы оказывают слабое влияние из-за ухудшения возможностей образования углеродного слоя. Это происходит вследствие высокой температуры и повышенной скорости горения, а также накопления алюминия на поверхности горения, который затрудняет доступ реагирующих молекул к катализатору.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в том, что на основании ранее полученных данных по катализу горения баллиститных порохов, различных индивидуальных нитросоединений и данных этой работы по катализу горения смесевых образцов на основе перхлората и нитрата аммония можно полагать, что условия, необходимые для катализа горения энергетических материалов, являются едиными. Исходя из этого вывода, можно прогнозировать возможность катализа систем или индивидуальных веществ. Так, например, катализаторы не оказывают влияние на скорость горения нитрогуанидина, так как в его составе всего 11,5% углерода. Добавление к катализатору УНТ позволяет увеличить скорость горения в ~ 4 раза.

Также этот вывод имеет практическую значимость, так как понимание единого механизма катализа горения энергетических материалов позволяет целенаправленно и с меньшими затратами решать вопросы по регулированию

¹ Салицилат железа получен на кафедре ХТВМС Сизовым В.А.

скорости горения составов и снижать зависимость ее от давления для самых различных систем.

На основе полученных данных о комплексе различных характеристик топлив на основе нитрата аммония получен патент на составы с регулируемой скоростью горения и пониженной ее зависимостью от давления, с низкой чувствительностью к механическому воздействию и с экологически чистыми продуктами горения для использования их в различных газогенераторах и ракетах гражданского применения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты по влиянию катализаторов горения в индивидуальном виде и в сочетании с сажей и углеродными нанотрубками на скорость горения топлив на основе нитрата и перхлората аммония.
2. Результаты по влиянию УНТ на закономерности горения смесевых топлив на основе ПХА и НА с различной энергетикой.
3. Результаты по влиянию катализатора и углеродных нанотрубок на параметры волны горения смесевого топлива на основе перхлората аммония.
4. Результаты по тепловому балансу смесевого топлива на основе перхлората аммония.
5. Результаты по разработке топлива на основе нитрата аммония с экологически безопасными продуктами горения и низкой чувствительностью к механическому воздействию.

Достоверность результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследований с проведением параллельных опытов, 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 проведены экспериментальные исследования и всесторонняя их обработка, анализ, обобщение полученных результатов и их подготовка для публикаций.

Апробация работы. Основные положения и результаты представлены на следующих конференциях: XV, XVI, XVII, XVIII, XIX Международный конгресс по химии и химической технологии (МКХТ-2019, МКХТ-2020, МКХТ-2021, МКХТ-2022, МКХТ-2023), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов-2021» и «Ломоносов-2022»), Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» г. Самара, Россия, 19-21 мая 2021 и 19-21 мая 2022; «Высокоэнергетические материалы: новые подходы к созданию и применению», Москва, 29-30 ноября 2021 и 20 декабря 2022; Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН, Москва, 10-12 февраля 2021 и 7-9 февраля 2024.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 в журнале, индексируемом в международной базе данных Scopus, 1 патент.

Структура и объем работы. диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 86 рисунков, 46 таблиц и 99 библиографических ссылок.

Автор выражает благодарность и признательность профессору, д.т.н. Денисюку А.П. за руководство научной работой. Автор также благодарит главного специалиста, к.т.н. Демидову Л.А., преподавателей и сотрудников кафедр ХТВМС и ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева за консультации и помощь в проведении исследований. Автор благодарит академика РАН, д.т.н., профессора Милехина Ю.М. за ценные советы при обсуждении работы.

1. Литературный обзор

1.1. Механизм горения смесевых топлив

По горению конденсированных гетерогенных систем, в частности СТТ, имеется значительное количество работ [1-25]. Механизм горения смесевых топлив является более сложным, чем механизм горения индивидуальных ВВ и баллиститных порохов. Если для последних окислитель и горючее – одна молекула, то скорость горения определяется только кинетическими факторами. Напротив, смесевые системы сильно гетерогенны и поэтому их горение многостадийно и зависит как от кинетических, так и диффузионных факторов, а скорость протекания процессов выше. Достаточно отметить, что зона между максимальной температурой и поверхностью горения для смесового топлива составляет 0,1 мм при 4 МПа, а для баллиститного пороха «Н» - 4 мм [26].

По аналогии с баллиститными порохами при горении гетерогенных систем в макроскопическом масштабе можно выделить по крайней мере прогретый слой, зону разложения к-фазы и зону пламени.

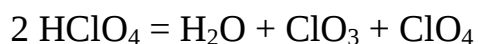
Физико-химические процессы, протекающие в к-фаз при горении топлива, сводятся к пиролизическим превращениям компонентов с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов распада в местах их контакта, в результате которых происходит выделение тепла, а также первичных продуктов их взаимодействия.[16-19, 23, 27]

Температура поверхности при горении смесевых топлив выше, чем для баллиститных топлив и составляет в рабочем диапазоне давлений 400-600°C [3, 10, 11, 17].

Зенин [2] на основании термопарных исследований отмечает неопределенность понятия температуры поверхности для СТТ, у которых разные компоненты имеют разную T_n .

Вопрос о химизме процессов, протекающих в к-фазе, является сложным и малоизученным. Большинство исследователей считает, что сначала на поверхности кристаллов ПХА происходит эндотермическая диссоциация (путем протонного

перехода) на аммиак и хлорную кислоту [1, 4, 6], причем значение энергии активации процесса лежит в пределах 27-34 ккал/моль. В связи с тем, что реакция ускоряется хлорной кислотой и тормозится аммиаком, предполагается [32], что разложение при низких температурах протекает посредством бимолекулярной реакции между адсорбированными на поверхности ПХА молекулами хлорной кислоты:



За которой следуют быстрые разложения нестабильных окислов хлора. Они дают атомы кислорода и радикалы ClO .

Газовая фаза состоит из двух зон. Первой является зона пламени предварительно перемешанных компонентов, обусловленной тепловым эффектом разложения ПХА, ее называют «буферным» пламенем [1]. Горение этой предварительно перемешанной смеси аммиака и хлорной кислоты характеризуется избытком окислителя и протекает в непосредственной близости к поверхности. В этой зоне горючее, и в том числе аммиак, реагирует с хлорной кислотой и продуктами ее разложения, особенно с ClO [1, 24] твердого ПХА.

По мере повышения температуры десорбция молекул аммиака и хлорной кислоты, а также продуктов их распада в газовую фазу происходит легче, чем реакция между ними на поверхности.

Полное разложение хлорной кислоты, горючего и взаимодействие продуктов их распада происходит в зоне диффузионного пламени, более удаленной от поверхности [16]. В этой зоне выделяется 40-50% тепла от общей энергии, заключенной в составе [16].

Существуют различные модели горения смесевых топлив, с помощью которых различные авторы пытаются объяснить влияние давления, температуры и размера частиц на скорость горения.

В общем случае, как отмечалось ранее, скорость горения смесевых систем определяется как кинетическими, так и диффузионными факторами. Однако роль факторов меняется из-за условий. Например, кинетические факторы оказывают существенное влияние на скорость горения при низком давлении [1], потому что

продукты пиролиза могут легко диффундировать и до начала реакции перемешиваться с аммиаком и хлорной кислотой.

С повышением давления скорость реакции увеличивается, а смешение замедляется, поэтому наступает диффузионный режим горения.

Лейпунский [13] считает, что для случая, когда один компонент, легко газифицирующийся, увлекает крупинки трудно газифицируемого компонента в газовую зону и горение происходит на поверхности крупинок, скорость горения в диффузионном режиме пропорциональна $1/3$, а в кинетической – степени 1.

Саммерфильдом с коллегами [15] предлагалась модель «гранулярно-диффузионного или квази-устойчивого пламени»

Согласно этой теории, химическая реакция между горючим и окислителем протекает в газовой фазе. Подповерхностные и гетерофазные реакции между горючим и окислителем исключены.

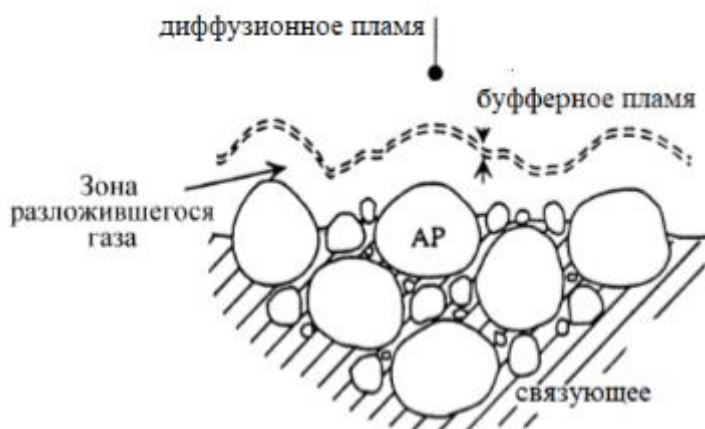


Рис. 1.1 - Механизм горения смесевых топлив на основе ПХА [16]

Закономерности горения гетерогенных систем достаточно полно и точно объясняются моделью горения, предложенная Бахманом Н.Н. Согласно этой модели, «скорость горения при любом размере частиц окислителя определяется реакциями, протекающими в узкой зоне, примыкающей к поверхности горения, которую называют «зоной влияния». Реакции в этой зоне также зависят от кинетических и от диффузионных факторов» [1].

Рассмотрим кратко факторы, от которых зависит скорость горения гетерогенных смесевых топлив.

1.2. Факторы, влияющие на скорость горения

На закономерности горения смесевых систем существенно влияют:

- соотношение окислителя и горючего; [1, 13, 25]
- физико-химические свойства горючего и продуктов его распада; [1, 28, 29]
- дисперсность окислителя; [1, 25, 29]
- дисперсность и количество металла. [1, 30, 31]

1.2.1. Соотношение окислителя и горючего

На скорость горения гетерогенных конденсированных смесей в значительной мере влияет коэффициент избытка окислителя (α). Он определяется соотношением горючих и окислительных компонентов системы. Стехиометрическая смесь горючего и окислителя ($\alpha_{\text{стех}}=1$) позволяет получить максимальную скорость для смесевых топлив. Как показывает эксперимент [25], для топлив с высоким α закономерности горения определяются во много газофазными реакциями, в том время как для систем с низким α реакции в конденсированной фазе играют существенную роль.

Отклонения от стехиометрии как в большую ($\alpha > 1$), так и в меньшую стороны ($\alpha < 1$) приводят к снижению уровня скорости горения системы. На практике же значение коэффициента избытка окислителя смесевых ракетных топлив фиксировано, то есть регулирование скорости горения за счёт α не реализуется.

1.2.2. Влияние физико-химических свойств связующего

В настоящее время в смесевых топливах применяют полимерное горючее связующее (ПГС). Связующее может быть активным (в составе полимера или пластификатора имеются эксплозифорные группы) или неактивным. Применение активных связок предпочтительнее, так как их введение повышает энергетические характеристики топлива, а также позволяет снизить степень наполнения смесевых композиций порошкообразным окислителем. Это способствует улучшению реологических и физико-механических характеристик.

На скорость горения смесевых систем влияет реакционная способность газообразных продуктов разложения горючего связующего. При этом скорость газификации полимерного связующего не может повлиять на тепловыделение в зоне реакции, то есть скорость газификации горючего не влияет на уровень скорости горения СТРТ.

1.2.3. Дисперсность окислителя

Зависимость скорости горения смесевых систем от размеров кристаллов окислителя представляет большой теоретический и практический интерес. Так, изменение дисперсности и гранулометрического состава окислителя делает возможным регулирование U смесевого ракетного топлива, не изменяя при этом его компонентный состав, то есть с сохранением требуемого удельного импульса ($I_{уд}$). Помимо этого, зависимость $U(d_{ок})$ хорошо отражает влияние диффузионных факторов на закономерности горения гетерогенных конденсированных систем.

На практике для СТРТ различного назначения применяется перхлорат аммония с дисперсностью от 1 до 1000 мкм. При увеличении размеров кристаллов NH_4ClO_4 в данном диапазоне горение смесевых топлив на его основе происходит в 1,5-2 раза быстрее. Преимущественно используется немонотонный ПХА, а смесь 2 или 3х фракций. Это позволяет обеспечить заданные энергетические, физико-механические, а также реологические свойства композиции.

Зависимость скорости горения от дисперсности окислителя носит довольно сложный характер и описывается S-образной кривой. Для мелких кристаллов NH_4ClO_4 наблюдается слабая зависимость $U(d)$, при дальнейшем увеличении размера частиц окислителя скорость горения падает, после чего достигает примерно постоянного значения.

Дисперсность ПХА влияет на скорость горения смесевых топлив в большей мере при относительно высоких давлениях, так как с ростом давления усиливается влияние диффузии.

1.2.4. Дисперсность и количество металлического горючего

Улучшения энергетических характеристик композиции (удельного импульса, теплоты сгорания) обеспечивается за счёт введения в её состав металлического горючего (Al, Mg, их сплавов).

Ввод высокодисперсных металлических порошков с размером частиц около 5-10 мкм приводит к повышению уровня скорости горения практически в 2 раза. С увеличением размера частиц металла увеличивается время, необходимое для прогрева частиц до температуры их воспламенения. Следовательно, крупные частицы металлического горючего (>40 мкм) не оказывают существенного влияния на скорость горения смесевых композиций. В настоящее время [30] исследуют влияния ультрадисперсных и нанодисперсных порошков алюминия, которые за счет высокой удельной поверхности и высокой химической активности увеличивают скорость горения, создавая дополнительное тепловыделение в реакционном слое.

Для композиций со слабой зависимостью скорости горения от давления ввод высокодисперсного металлического горючего усиливает зависимость $U(p)$, для СТРТ с сильной зависимостью ($v > 0,5$) – приводит к противоположному эффекту, то есть зависимость $U(p)$ ослабевает [31].

1.3. Регулирование скорости горения смесевых ТРТ

Наиболее распространенным и эффективным способом регулирования скорости горения смесевых ТРТ является метод изменения дисперсности окислителя. Для большинства смесевых топлив скорость горения можно увеличить в 2-3 раза при замене в составе крупной фракции ПХА на мелкую.

Следует отметить, что регулирование скорости горения путем изменения фракции окислителя резко отражается на литьевых свойствах топливных масс. Наиболее доступным способом регулирования скорости горения СТТ является введение в их состав небольшого количества каталитических и ингибирующих добавок. Эффективность добавок зависит от состава топлива (соотношения

компонентов, дисперсности окислителя, природы связующего), давления и температуры заряда. Наибольшей каталитической активностью обладают окиси железа, меди, кобальта, ванадий, никеля, цинка, кремния, хроматы и хромиты меди [1, 2, 12, 24, 32, 33], ферроцен и его производные [34-39]. В качестве ингибирующих добавок используют фтористый литий и аммония [28].

В отношении механизма действия катализаторов много неясных моментов.

Ряд исследователей считает, что катализаторы действуют в зоне, примыкающей к поверхности и зоне пламени, участвуя в химических превращениях компонентов и продуктов их распада [1, 32].

Так влияние окисей меди, никеля, цинка, хрома, кобальта на скорость горения смесевых ТРТ связывается с ускорением разложения ПХА [32].

В пламенной зоне катализаторы интенсифицируют пиролиз продуктов неполного горения, а также диспергированных частиц компонентов топлива [24, 40].

Соединения ванадия, кобальта, хроматы, ферроцен и его производные оказывают существенное влияние на пиролиз полибутадиенных связующих [40]. Добавки изменяют соотношение между газообразными продуктами пиролиза и увеличивают декарбоксилирование и дегидрирование.

На основании изложенного можно сделать вывод, что многие исследователи пришли к убеждению, что при умеренно-повышенных давлениях катализаторы влияют на реакции в зоне «влияния» или в пламенной зоне.

1.4. Влияние углеродных материалов на закономерности горения смесевых систем

О роли сажи в катализе горения топлив баллистического типа было впервые упомянуто в работе [41]. За счёт ввода в состав углеродных материалов, либо за счёт образования в процессе горения углеродистых нитей нитроцеллюлозы или сажистых продуктов распада инертных компонентов (ДБФ, ДНТ) на поверхности топлива образуется сажистый каркас – структура, которая препятствует процессу агломерации частиц катализатора и на которой происходит его накопление. В

работе [42] установлено, что коэффициент теплопроводности каркаса (λ_k) $\sim$ в 2-15 раз больше коэффициента теплопроводности газовой зоны над поверхностью. Расчёт теплового баланса с этим значением коэффициента теплопроводности, показал, что зона каркаса является ведущей зоной горения. Напротив, у пороха без катализатора ведущая зона – реакционный слой к-фазы.

В работе [43] изучено влияние различного количества сажи на скорость горения высококалорийного баллиститного топлива. При введении 0,1-1,5%, сажи наблюдается увеличение скорости горения в 1,1-1,2 раза. Авторы объясняют это тем, что сажа может катализировать окислительные реакции с оксидом азота (II) и взаимодействовать с угарным газом и водой. При введении 5% сажи, напротив, наблюдается падение скорости горения относительного базового образца примерно на 20%. Снижение скорости горения обусловлено преобладанием негативных эффектов разбавления системы: снижением концентрации окислителя и дополнительными затратами тепла на прогрев сажи.

Фуллерены, углеродные волокна и углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными материалами для использования в порохах, ТРТ и других энергонасыщенных материалах [44]. На данный момент существует несколько основных направлений использования УНТ в ТРТ.

УНТ могут использоваться, как сшивающие агенты для повышения физико-механических характеристик полимерного связующего. Например, недавно было получено энергетическое связующее на основе глицидилазидного полимера (ГАП) с использованием гидроксिलированных нанотрубок (УНТ-ОН) в качестве сшивающего агента и толуолдиизоцианата в качестве отвердителя [45] При введении 1% трубок прочность на разрыв (σ_r) увеличилась до 7,2 МПа. Кроме того, повышена термическая стабильность связующего, а его температура стеклования (T_g) снижена до уровня ниже -40°C .

Изначально [46] УНТ были введены в Al для повышения его механической прочности благодаря большой σ_r УНТ (150 ГПа). Впоследствии оказалось, что включение УНТ в металлическое горючее имеет намного большие перспективы. Во-первых, УНТ препятствуют агломерации Al во время измельчения в шаровой

мельнице и, как следствие, способствуют получению наночастиц алюминия с УНТ, гомогенно распределенными внутри матрицы металла. Во-вторых, было обнаружено, что при введении УНТ значительно изменяются тепловые свойства Al (энтальпия сгорания). За счёт высокой теплопроводности и энтальпии сгорания УНТ значительно увеличивают скорость и снижают температуру окисления алюминия.

УНТ можно использовать в качестве катализаторов горения ТРТ [47-52]. Для улучшения активной поверхности гетерогенных катализаторов, поверхность должна иметь пористую или наноструктуру. Катализаторы горения ракетных топлив, с одной стороны, должны поддерживать свою активность в процессе производства ракетных топлив (катализатор должен быть химически совместим со всеми компонентами), а, с другой стороны, размер частиц катализаторов должен быть как можно меньше с поверхностной структурой, которая могла бы быть равномерно распределена в матрице топлива. Существуют перспективы использования комбинации нано-катализаторов с УНТ. В работе [47] методом восстановительного осаждения был получен катализатор на основе наномеди с использованием УНТ в качестве носителя. Исследование каталитической активности Cu/УНТ при термическом разложении и горении топлива на основе ПХА и НТРВ в качестве связующего показало, что Cu/УНТ может значительно снижать температуру разложения ПХА, тем самым повышая его теплоту разложения, а также увеличивать скорость горения и эффективно снижать зависимость скорости горения от давления.

В работе [48] смоделирована реакция и тепловой поток в системе наночастиц циркония Zr, прикрепленных к УНТ. В результате получено, что УНТ увеличивают скорость горения в направлении длины нанотрубки почти в 10 раз по сравнению с системой, содержащей только Zr.

В работе [49] обнаружено, что углеродные нанотрубки в значительной большей мере, чем сажа, усиливают каталитический эффект 3 % карбоната никеля в диапазоне давлений до 120 атм за счет создания высокоразвитого сажистого каркаса на горячей поверхности низкоэнергетического баллистического топлива.

В работе [49] исследовано влияние углеродных материалов совместно с катализаторами на закономерности горения баллиститного топлива низкой энергетики. При введении в состав топлива углеродных нанотрубок наблюдается высокий каталитический эффект. По мнению авторов, это связано с высоким коэффициентом теплопроводности УНТ, превышающую более чем в 7000 раз коэффициент сажи [53, 54].

Проведенные работы [50] по синтезу функциональных материалов: декорированных графеном с металлическими наночастицами, показали сильное каталитическое действие в составе смесового твердого топлива. Было замечено, что такие графены могут повышать скорость горения в 2-3 раза больше, чем другие нанокатализаторы. Обнаружено, что самые высокие скорости горения проявляются в топливах, где графен декорирован катализатором и инкапсулирован в мелкодисперсный перхлорат аммония.

В работе [51] показано, что добавление чистого графена к топливу, будь то физически смешанный или инкапсулированный, не увеличивало скорость горения пороха. Графен, со включенным в него оксидом железа, вызывал изменение скорости горения. И инкапсулированный, и физически смешанный варианты приводили к значительному, более 25%, увеличению скорости горения по сравнению с базовым порохом, а в некоторых случаях увеличение составляло почти 100%. Топливо с декорированным графеном обладает видимым каталитическим эффектом, однако скорость горения у него ниже, чем у пороха с чистым оксидом железа, инкапсулированным в порох. Хотя оксид железа может быть не самым подходящим катализатором, декорирование графена и его инкапсуляция в окислитель могут оказаться полезными в качестве катализатора твердого ракетного топлива.

При нанесении наночастиц оксида меди (CuO) на поверхность углеродных трубок наблюдался превосходный каталитический эффект при разложении перхлората аммония. Высокая удельная поверхность УНТ/ CuO указывает на то, что углеродные нанотрубки могут эффективно предотвращать агрегацию CuONP , что приводит к каталитическому действию. Исследование каталитической активности

УНТ/ CuO методом дифференциального термического анализа (ДТА) показало, что чистый ПХА имеет три пика термического разложения. При добавлении смеси CuO к УНТ два экзотермических пика сливаются в один и температура второго снижается на 135°C . Высокое содержание катализаторов способствует дальнейшему уменьшению температуры второго пика при разложении перхлората аммония, что говорит о возможности его дальнейшего использования как катализатора твердого топлива [52].

В [35] предположили, что механизм катализа смесевых систем на основе ПХА идентичен механизму катализа баллиститных порохов и отдельных его компонентов, т.е. на поверхности горения образуется сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора. Однако в [35] экспериментально этого не было показано. Поэтому ключевой вопрос заключается в том, применим ли такой механизм катализа горения к смесевым системам на основе ПХА и какую роль в этом играют углеродные материалы, в частности УНТ, которые значительно усиливают действие катализаторов горения баллиститных порохов?

1.5. Горение нитрата аммония

Нитрат аммония (НА) широко исследован во многих работах. А.П. Глазкова и К.К. Андреев были одни из первых [55-58]. По данным Глазковой А.П., «чистый нитрат аммония в стеклянных трубках диаметром 30 мм не горит при давлении 100 МПа» [32]. Согласно [59], в манометрической бомбе образцы с техническим нитратом аммония, помещенные в металлический стакан диаметром 16 мм и высотой 70 мм, устойчиво горят при давлении 40 МПа. Синдицкий В.П. с соавторами [60] показал, что расплавленный нитрат аммония в трубках диаметром 7 мм способен гореть при атмосферном давлении.

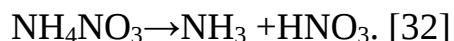
Необходимо рассмотреть влияние добавок на распад нитрата аммония, чтобы понять, как влияют катализаторы на скорость его горения.

Влияние большого количества добавок на распад НА было изучено Робертсоном [61]. Автор показал, что «добавление 2-5% оксидов кальция,

кобальта, железа (III), свинца, марганца, никеля и урана слабо влияют на распад – его скорость увеличивается на 20-60% при температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$. Однако, добавление 2-5% молибденовой кислоты, молибдата аммония, хлорида натрия, сульфата натрия, персульфата натрия, сульфата аммония, тиоцианата натрия увеличивают скорость распада в 3-4 раза» [61]. Робертсон также отметил, что различные соединения хрома (хроматы, бихроматы, соли хрома и Cr_2O_3) значительно влияют на скорость разложения, увеличивая ее в сотни раз.

В кандидатской диссертации Филатовой Л.Б. [62], посвященной распаду нитрата аммония в различных агрегатных состояниях, в широком интервале температур $140-300^{\circ}\text{C}$ манометрическим методом, показано, что распад значительно зависит от условий его протекания. Как видно из работы, в ходе распада происходит накопление азотной кислоты, причем чем ниже температура и больше m/V , тем выше ее содержание. Концентрированная (93%) азотная кислота ускоряет распад, причем чем больше ее количество, тем выше её влияние. Кислота крепостью 48% слабее влияет на распад по сравнению с концентрированной, а действие 5% кислоты аналогично влиянию воды: в малых количествах кислота ускоряла распад, а в больших – замедляла. Также в этой работе определена энергия активации распада в жидком состоянии ($140-160^{\circ}\text{C}$) – 32 ккал/моль, а в твердом – 55 ккал/моль. Аммиак и фторид аммония замедляют распад НА.

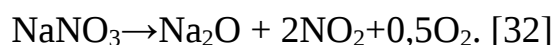
Глазкова А.П. [32] предложила следующий механизм влияния хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Первой степенью распада является диссоциация, причем расплав селитры будет кислый из-за лучшей растворимости азотной кислоты:



Так как хлориды хорошо растворимы в расплаве нитрата аммония, то в к-фазе будет протекать следующая реакция:



Нитрат натрия быстрее окисляет аммиак, чем азотная кислота. Он может распадаться по следующей реакции:



Катализатор восстанавливается по следующей реакции:



Образующая двуокись азота впоследствии взаимодействует с аммиаком, причем Глазкова А.П. отмечает, что очень важно, чтобы в ходе реакции образовывалась двуокись или закись азота, так как они значительно легче окисляют аммиак.

Таким образом, роль катализатора при термическом распаде заключается в ускорении реакции окисления аммиака.

Горение нитрата аммония с добавками изучено в большом количестве работ [32, 60, 63-66]. Добавление даже незначительного количества органических и неорганических добавок существенно увеличивает способность НА к горению. Причем большинство органических веществ слабо влияют на минимальное давление, при котором начинается горение. Древесный уголь и мука, а также сажа значительно повышают способность к горению нитрата аммония [60]. Наиболее эффективными катализаторами [32] являются комбинации галогенидов щелочных металлов, бихромат и хромат калия. Указано, что для НА с хлоридами щелочных металлов в области давления до 20-25 МПа имеется сильная зависимость от давления, а ведущими являются газофазные реакции второго порядка. Другие авторы [63, 64] также указывали на ведущую роль реакций в газовой фазе. Они показали, что НА начинает газифицироваться при 600 К из-за эндотермической реакции с образованием NH_3 и HNO_3 . Эти газообразные продукты подвергаются экзотермическим окислительно-восстановительным реакциям вблизи поверхности, с образованием адиабатического пламени с температурой около 1250 К, которое управляет газификацией и пиролизом связующего. В [63] предположили, что катализаторы горения могут влиять на горение НА из-за гетерогенного взаимодействия в газовой фазе. Модель Кондрикова Б.Н. с соавторами [65] противоположна: ведущая реакция протекает в конденсированной фазе до давления сотни атмосфер. Поэтому невозможно горения НА и смесей на его основе при низких давлениях: из-за образования в результате разложения нитрата аммония большого количества воды в реакционном слое, которая «снижает

скорость разложения и температуру поверхности. При этом роль катализаторов по влиянию на скорость горения заключается в удалении воды из реакционной смеси» [65]. Однако, это предположение не согласуется с данными [63] о высокой температуре поверхности при газификации топлив на основе нитрата аммония. Позже в [66], Егоршевым В.Ю. показано, что 15-22% воды в составе взрывчатки на основе НА не препятствует горению.

Синдицкий В.П. с коллегами [60] исследовали структуру пламени тонкими вольфрам-рениевыми термопарами. Авторами показано, что температура поверхности определяется реакцией диссоциации нитрата аммония на аммиак и азотную кислоту. Согласно их данным, лимитирующая реакция происходит в конденсированной фазе. Невозможность горения чистого НА при низких давлениях обусловлено недостаточным нагревом конденсированной фазы до температуры диссоциации. В [60] установлено, что небольшое количество хлоридов, бромидов, йодидов щелочных металлов, взаимодействуя с продуктами разложения нитрата аммония, увеличивают тепловой эффект к-фазы, стабилизируют процесс горения, а также увеличивают скорость разложения, что приводит к увеличению скорости горения. В противоположность этому фториды ингибируют разложение НА. Причина этого заключается в том, что HF более слабая кислота, чем HNO_3 , поэтому она уменьшает разложение последней, так как образуется стабильный NO_3^- .

Влияние горючего на нитрат аммония различно. Смесь НА с 8,6% древесного угля имеет высокую способность к горению по сравнению с чистым НА, так как энергия активации, рассчитанная из к-фазной модели горения, значительно ниже (29 ккал/моль) [60]. Древесный уголь, добавленный к нитрату аммония, полностью исключает аммиак из газовой фазы. Также и у Глазковой А.П. [32], показано, что, для смесей нитрата аммония с древесным углем и галогенидами, аммиак окисляется первым в таких системах. Роль сажи/угля [60] в механизме распада заключается в реакции присоединения азотной кислоты по ненасыщенным связям древесного угля с образованием нитрита, который взаимодействует с аммиаком с образованием спирта и NH_2NO по следующей схеме на (рисунок 1.2):

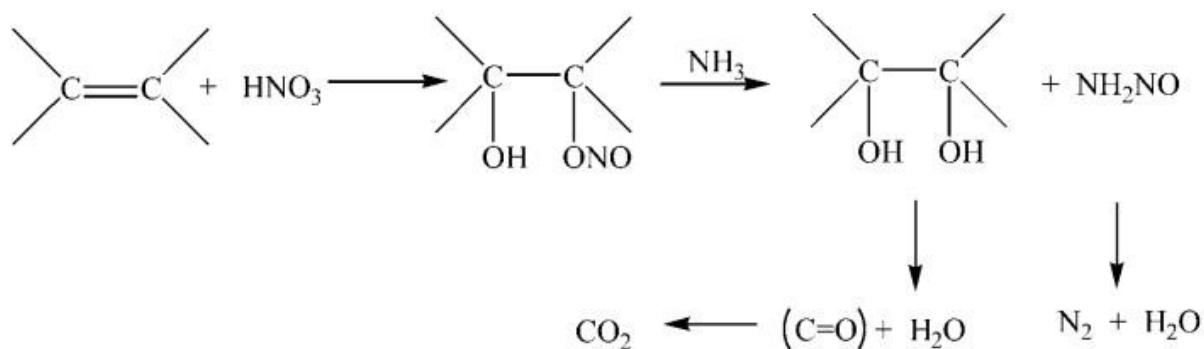


Рисунок 1.2 Схема взаимодействия угля с продуктами распада нитрата аммония

Окисленные фрагменты угля, пиролизуясь, в итоге образуют диоксид углерода и воду. Авторы считают, что на поверхности угля гидроксильные группы «ловят» оксид азота, которые в последствии образуют нитрит, который взаимодействует с аммиаком.

1.6 Горение топлив на основе нитрата аммония

В настоящее время существует большое количество работ по изучению закономерностей горения как смесевых топлив, так и баллиститных на основе нитрата аммония.

В работе [67] изучено влияние нитрата аммония (от 20 до 73%) на закономерности горения порохов различной калорийности. Показано, что при горении высококалорийных порохов НА не участвует в экзотермических реакциях в к-фазе, так как является более термостойким, чем компоненты баллиститного пороха (нитроцеллюлоза и нитроглицерин), тем самым является разбавителем, который требует тепло на свой нагрев и разложение. В результате НА слабо влияет на скорость горения. Для низкокалорийных порохов в зоне над поверхностью горения содержится большое количество углеродных частиц, которые активно окисляются продуктами распада нитрата аммония.

В работе [68] был изучен механизм горения баллиститных порохов с высоким содержанием НА (до 70%). Введение 70% нитрата аммония в низкокалорийный образец (на основе тройного пластификатора ДНДЭГ/ДНТ/ДБФ) приводит к относительно небольшому повышению скорости горения в 1,2-1,3 раза, в отличие

от высококалорийного образца (с высоким содержанием НГЦ), где даже меньшее количество (50%) нитрата аммония значительно снижает скорость горения. Результаты электронной микроскопии сколов образцов показали [69], что структура образцов неоднородна: частицы НА различного размера (5-10 мкм, 20-40 мкм и 50-100 мкм) разделены друг от друга прослойками пороха. Этим авторы объяснили разброс профилей в к-фазе. В ходе работы было установлено, что механизм горения таких порохов происходит по к-фазной модели. На поверхности горения имеется расплав нитрата аммония, толщина которого зависит от давления. Под ним происходит тепловыделение из-за разложения связующего и нитрата аммония. «Образовавшиеся газы проходят сквозь расплав, ускоряя его разложение, при температуре несколько меньшей или близкой к температуре диссоциации нитрата аммония» [69].

Работа [70] посвящена изучению влияния дисперсности нитрата аммония на скорость горения неотвержденных модельных топлив на основе СКУ-90, пластифицированного различными пластификаторами. Для низкоскоростной связки горение происходит как единой системы. С мелкодисперсным нитратом аммония скорость горения выше, чем самого связующего. Частицы среднего размера почти не влияют на скорость горения связующего. Крупнодисперсные частицы снижают скорость горения, при этом образец начинает гореть только с 14 МПа. Совершенно другое влияние оказывает нитрат аммония на горение системы с высокоскоростным связующим. Добавление нитрата аммония любой дисперсности увеличивает давление, с которого начинают гореть образцы, снижает скорость горения, по сравнению с чистым связующим. При этом механизм горения с крупнодисперсным НА отличается от мелкодисперсного, который также горит как единое целое. Горение этих образцов происходит по прослойкам связующего, также как предположили авторы [71] для быстрогорящих составов с крупным октогеном. В этой статье показано, что для таких топлив необходимы катализаторы горения, так как они имеют высокую зависимость скорости горения от давления – параметр ν равен 0,87.

В работе [72] исследовано влияние нитрата аммония на закономерности горения модельных баллистических топлив различной калорийности. Авторы предположили, что НА увеличивает скорость горения низкокалорийных составов, так как взаимодействует с продуктами горения, содержащими углерод, который является согласно Глазковой А.П. [32] наиболее эффективным горючим для НА. Для высококалорийных составов, при горении которых почти не образуются углеродные продукты, нитрат аммония не оказывает и даже снижает скорость горения. Температурный профиль горения низкокалорийного топлива подтверждает вышесказанное предположение.

В работе [73] изучен целый комплекс характеристик: закономерности горения, термическая стабильность, механические и технологические параметры высоконаполненных топлив на основе нитрата аммония, которые сравнили с характеристиками топлив с использованием фазостабилизированного нитрата аммония (ФСНА) [74], т.е. сокристаллизат нитрата аммония и нитратом калия в соотношении 85/15, у которого нет фазовые переходы. В этой работе показано, что топлива с ФСНА имеют меньший удельный импульс, при этом согласно термодинамическому расчету имеются конденсированные продукты горения. Баллистические характеристики образца с ФСНА хуже, чем для образца с нефазостабилизированным нитратом аммония: скорость горения ниже, а ее зависимость от давления выше. Кроме того, было установлено, что фазовые переходы нитрата аммония не оказывают влияния на скорость горения в широком диапазоне температур.

В работе [75] приведены результаты влияния нитрата аммония на скорость горения порохов различного состава. В зависимости от калорийности базового пороха влияние нитрата аммония различно и аналогично, установленному в [72]. Авторы отмечают, что для разработки реальных порохов на НА необходимо в состав вводить 1-2% модификатора политетрафторэтилена (Ф-4), чтобы обеспечить приемлемые значения прочности, деформации и коэффициента технологичности. При этом, Ф-4 для пороха с 70% нитрата аммония заметно влияет

на скорость горения: вначале повышает, а с ростом давления снижает её, что приводит к снижению параметра v (от 1,27 до 0,81).

Также в работе [75] показано влияние двух групп катализаторов на скорость горения различных по калорийности и содержанию нитрата аммония порохов. Первая группа катализаторов – это добавки, которые оказывают влияние на термическое разложение нитрата аммония: бихроматы калия (БХК) и аммония (БХА), хлориды калия и натрия, причем наиболее эффективными оказывались именно бихроматы. Вторая группа – это добавки, оказывающие влияние на горение баллиститного пороха: фталат меди-свинца (ФМС) в сочетании с сажей для высококалорийной связки и NiCO_3 в сочетании с сажей для низкокалорийной связки. Авторами этой работы показано, что сажа может оказывать влияние на скорость горения и без катализаторов. Для высококалорийного пороха с содержанием 20% НА она снижает скорость горения на 5-15%. С увеличением количества нитрата аммония до 40% сажа несколько снижает параметр v от 0,88 до 0,7. Причем с увеличением содержания сажи ее эффективность снижается. Для другого образца на основе низкокалорийного пороха с 30% НА эффективность действия сажи проявляется сильнее – v снижается от 0,8 до 0,63. С увеличением нитрата до 70% сажа оказывает только положительный эффект, который растет с увеличением ее содержания. Влияние 3% БХК в сочетании с 1% сажи для высококалорийного пороха слабо оказывают влияние на скорость горения. Введение 20% нитрата аммония не изменило характер действия и эффективность катализаторов. При увеличении содержания НА до 40% каталитический эффект существенно увеличился. Авторы предполагают, что это произошло из-за оптимального соотношения между нитратом аммония и бихроматом калия, и скорость горения увеличивается из-за влияния последнего на распад НА. Совершенно по-другому оказывают влияние на горение высококалорийного пороха комбинированные катализаторы ФМС и сажи. Для пороха без нитрата аммония 3% ФМС и 1% сажи оказывают значительное влияние на скорость горения, особенно при пониженном давлении, увеличивая ее в 2,2 раза. Эффективность действия катализатора с ростом давления снижается, что приводит

к существенному снижению параметра v от 0,82 до 0,44. Добавление в состав 20% нитрата аммония приводит к резкому снижению влияния катализатора. Авторы показали, что это связано с тем, что поверхность горения пороха с нитратом аммония покрыта слоем расплавленного нитрата без сажистых образований, в то время как поверхность горения пороха без нитрата аммония покрыта густым сажистым каркасом.

Влияние комбинированных катализаторов на горение низкокалорийного пороха оказалось более существенным. 3% NiCO_3 и 1,5% сажи увеличивают скорость горения базового образца без нитрата в 4,3 раза при давлении 2 МПа. При введении 30% НА в состав эффективность действия катализатора снизилась. Однако при введении в состав катализатора 1,58% БХК эффективность действия сильно возросла ($Z = 4,5$ при $p = 2$ МПа). С ростом давления эффективность действия тройной добавки снижается, что приводит к значительному снижению v от 0,72 до 0,43. Для образца с 70% нитрата аммония наблюдается аналогичная картина: наиболее эффективное влияние оказывает тройной катализатор.

В настоящее время известен ряд смесевых топлив на основе нитрата аммония [76-78].

Композиция [76] представляет собой смесевое твердое топливо, состоящее из метилполивинилтетразола, пластифицированного смесью триазолов, нанодисперсного порошка алюминия ALEX, CL-20, отвердителя и фазастабилизованного нитрата аммония. Данное топливо обладает высоким удельным импульсом (254- 255,1 с) и низким значением параметра v (0,4-0,45).

Композиция [77] также является смесевым твердым топливом, где в качестве связующего используется метилполивинилтетразол, пластифицированный смесью нитроэфиров: нитроглицерина и динитратадиэтиленгликоля. В систему добавлены металлические порошки алюминия АСД-6 и ALEX и энергетическая добавка CL-20. Топливо также имеет высокие значения удельного импульса (253-254 с).

В американском патенте [78] предложено топливо на основе нитрата аммония, которое имеет гарантийный срок хранения более 20 лет, который

достигается за счет использования фазастабилизованного нитрата аммония. Указан метод производства такого топлива.

Видно, что разработка топлив на основе экологически безопасного окислителя нитрата аммония представляет большой интерес. Закономерности горения таких топлив широко изучены, однако все еще имеется ряд вопросов, которые не были изучены в достаточной мере:

1) Горение топлив на основе нитрата аммония в области высоких давлений (<20 МПа) и закономерности катализа их горения;

2) недостаточно изучено влияние экологически безопасных катализаторов на скорость горения топлив с нитратом аммония.

3) Так как топлива на основе нитрата аммония преимущественно используются в гражданских целях, возникает вопрос о стабильности таких топлив, и их чувствительности к различным воздействиям.

2. Методическая часть²

2.1. Характеристики используемых веществ

1. Нитрат аммония (аммиачная селитра, НА) марки «ЧДА» (чистый для анализа), NH_4NO_3 . Твердое кристаллическое, гигроскопичное вещество белого цвета, имеющее пять кристаллических модификаций: модификация I (кубическая, существует от +169,6 до +125,8 °С, плотность не определяется); модификация II (тетрагональная, существует от +125,8 до +84,1 °С, плотность 1,690 г/см³); модификация III (ромбическая, существует от +84,1 до +32,3 °С, плотность 1,660 г/см³); модификация IV (ромбическая бипирамидальная, существует от +32,1 до -17 °С, плотность 1,725 г/см³); модификация V (тетрагональная, существует ниже -17 °С, плотность 1,725 г/см³). Имеет ещё и метастабильные формы, возникающие под влиянием внешних факторов (давление, содержание влаги, термическая обработка). Температура плавления ($T_{пл}$) равна 169,6 °С. Температура кипения ($T_{кип}$) при пониженном давлении равна 235 °С. Температура разложения ($T_{разл}$) ~ 210 °С. Температурой самовоспламенения ($T_{самовоспл}$) составляет ~ 350 °С. Является слабым окислителем, способен к взрывчатому превращению (горению и взрыву) в определенных условиях. Растворимость в воде при 25 °С составляет 212 г на 100 г растворителя. Растворяется также в жидком аммиаке, метаноле, этаноле и пиридине. Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет 10,0 мг/м³.

2. Перхлорат аммония (ПХА, NH_4ClO_4) марок К-50-2 и РА-7 – бесцветные кристаллы, при нормальных условиях кристаллизуется в ромбоэдрической форме. Плотность 1,95 г/см³. Выше 125°С устойчива кубическая модификация. Хорошо

² В работе описаны стандартные методики проведения эксперимента и оборудование, которое использовалось также в научной группе проф. А.П. Денисюка при подготовке диссертаций Зар Ни Аунг. Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы. дис... канд. тех. наук: 2.6.12/ Зар Ни Аунг. – 2023. - 155 с. [94], Нгуен Зюи Туан. Изучение закономерностей и механизма горения энергонасыщенных систем на основе нитратов различных металлов: 05.17.07 дисс. кан. тех. наук / Нгуен Зюи Туан, 2021. – 152 с. [97], Нгуен Дык Лонг. Исследование реологических свойств и закономерностей горения аэрозольных пожаротушающих топлив на основе фенолформальдегидной смолы: дис...канд.техн.наук: 05.17.07/ Нгуен Дык Лонг. –2006. – 150 с. [98].

растворим в воде — 20 г в 100 г воды при 25°C. При нагревании свыше 150°C начинается разложение по автокаталитическому механизму. Реакция завершается после распада примерно 30 % вещества, оставшаяся часть теряет способность к автокаталитическому разложению. Для восстановления свойств разложения остаток нужно перекристаллизовать. При нагреве свыше 600°C разложение происходит до конца и не автокаталитически.

3. Коллоксилин (промышленный тип нитроцеллюлозы, НЦ), $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. Твердое волокнистое (хлопьевидное) вещество белого цвета. Является взрывчатым веществом. Нерастворим в воде и ограниченно растворим (набухает) в органических растворителях (полностью растворяется в спиртоэфирной смеси). Плотность (ρ) равна 1,58-1,65 г/см³. Токсического действия на организм человека не оказывает.

4. Поливинилбутираль ($C_8H_{14}O_2$) – твёрдый продукт взаимодействия поливинилового спирта с масляным альдегидом. Плотность 1,11 г/см³. Выше 160 °C разлагается. Растворяется в спиртах, кетонах, сложных эфирах. Оптически прозрачен, обладает хорошей адгезией к различным материалам.

5. Динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ, ДЭГДН), $O(C_2H_4ONO_2)_2$. Бризантное взрывчатое вещество, бесцветная жидкость с плотностью (ρ) равной 1,385 г/см³ (при 20 °C). Плохо растворяется в воде (4 г/л при 20 °C), этаноле, CCl_4 , CS_2 . Хорошо растворяется в метаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, нитроглицерине, $CHCl_3$. Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет 2,0 мг/м³; ПДК в воде составляет 1,0 мг/л.

6. Динитротолуол (2,4-динитротолуол, 2,4-ДНТ, ДНТ), $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$. Горючее вещество, желтое кристаллическое вещество с плотностью (ρ), равной 1,32 г/см³ при 71 °C (жидкость) и 1,52 г/см³ при 15 °C (твердое вещество). Плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях – ацетоне, пиридине, бензоле, диэтиловый эфире, хлороформе и др. Имеет значительные включения маслянистых примесей, которые придают светло-коричневый оттенок. Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет 1,0 мг/м³.

7. Дибутилфталат (ДБФ), $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$. Бесцветная маслянистая жидкость с температурой кипения $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением); плотностью (ρ) равной $1,047\text{ г/см}^3$ (при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне. Плохо растворяется в воде (растворимость в воде $\sim 0,1\text{ }\%$). Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет $0,5\text{ мг/м}^3$; ПДК в воде составляет $0,2\text{ мг/л}$.

8. Централит II (централит № 2, диметилдифенилкарбамид), $C_{15}H_{16}ON_2$. Однородный порошок или чешуйки от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Является горючим веществом с плотностью (ρ) равной $1,16\text{ г/см}^3$ (при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Применяется в качестве стабилизатора термо-, атмосферо- и химической стойкости нитратов целлюлозы.

9. Политетрафторэтилен (фторопласт-4, Ф-4), $(-C_2F_4-)_n$. Белое, в тонком слое прозрачное вещество с плотностью (ρ) в пределах $2,18\text{--}2,21\text{ г/см}^3$. Обладает очень низким поверхностным натяжением и адгезией. Не смачивается ни водой, ни большей частью органических растворителей. Устойчив к кислотам, щелочам, нефтепродуктам, водяному пару, климатическим и бактериальным воздействиям. Обладает высокой морозо- и теплоустойчивостью, отличными диэлектрическими, антифрикционными и антиадгезионными свойствами, остаётся гибким и пластичным при температурах от -70 до $+270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рабочий интервал длительной эксплуатации изделий из Ф-4 от -269 до $+260\text{ }^{\circ}\text{C}$. При попадании в организм человека безвреден, однако ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений не должна превышать 30 мг/м^3 .

10. Стеарат кальция ($Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$) – бесцветное вещество, не растворимое в воде и этаноле. $T_{пл} = 180^{\circ}\text{C}$. Плотность $1,08\text{ г/см}^3$.

11. Индустриальное масло (ИМ), $C_{15}H_{32}$. Горючее вещество, маслянистая жидкость желтого цвета с: плотностью (ρ), равной $0,85\text{--}0,89\text{ г/см}^3$ (при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$); динамической вязкостью (η), равной $2,80\text{--}3,85\text{ мПа}\cdot\text{с}$ (при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$); температурой воспламенения ($T_{воспл}$), равной $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; температурой застывания ($T_{заст}$) не ниже $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$; температурой вспышки ($T_{всп}$) не ниже $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в закрытом тигле). Растворимо в бензоле и диэтиловом эфире. Малотоксично: ПДК в воздухе составляет $5,0\text{ мг/м}^3$.

12. 1,1-Диэтилферроцен (ДАФ-2) – вязкая жидкость красно-бурого цвета с сильным запахом камфоры. Хорошо растворим в органических растворителях, не растворим в воде. Плотность $1,184 \text{ г/см}^3$. $T_{\text{всп}}=132^\circ\text{C}$. ДАФ-2 относится к 3 классу умеренно опасных веществ.

13. Октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан, циклотетраметилентетранитрамин, НМХ) марки Е, $(\text{CH}_2)_4\text{N}_4(\text{NO}_2)_4$. Бризантное взрывчатое вещество, белое кристаллическое вещество, существующее в четырех кристаллических модификациях: β -октоген (моноклинная кристаллическая решетка, стабилен при комнатной температуре и существует до 115°C , плотность $1,92 \text{ г/см}^3$); α -октоген (орторомбическая кристаллическая решетка, метастабилен при комнатной температуре и существует от 115 до 156°C , плотность $1,87 \text{ г/см}^3$); γ -октоген (моноклинная кристаллическая решетка, метастабилен при комнатной температуре и существует при $\sim 156^\circ\text{C}$, плотность $1,82 \text{ г/см}^3$); σ -октоген (гексагональная кристаллическая решетка, нестабилен при комнатной температуре и существует от 156°C до температуры плавления, плотность $1,76 \text{ г/см}^3$). Температура плавления ($T_{\text{пл}}$) лежит в интервале $278,5\text{--}280^\circ\text{C}$ (плавится с разложением). Температура вспышки ($T_{\text{всп}}$) составляет 337°C . Почти нерастворим в воде, метаноле, этаноле, бензоле, диэтиловом эфире. Малорастворим в ацетоне ($2,1 \text{ масс. \%}$ при 22°C). Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет $1,0 \text{ мг/м}^3$.

14. Алюминий марки АСД-4 (алюминий сферический дисперсный), Al. Порошок серого цвета с металлическим блеском. Сферические частицы с размером $(d) < 15 \text{ мкм}$. Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) частиц составляет $0,34\text{--}0,38 \text{ м}^2/\text{г}$. Истинная плотность (ρ) равна $2,70 \text{ г/см}^3$. Влажность (водная) $< 0,2 \text{ \%}$. Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$.

15. Сплав алюминиево-магниевый марки АМД-10 (алюминий-магний дисперсный с содержанием магния $10 \text{ \%}$), Al–Mg. Порошок серого цвета с металлическим блеском. Сферические частицы с размером $(d) < 50 \text{ мкм}$. Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) частиц около $0,093 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность (ρ) равна $2,55 \text{ г/см}^3$. Содержания Mg + MgO составляет $10 \pm 0,5 \text{ масс. \%}$. Малотоксичный: ПДК в воздухе составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$.

16. Салицилат никеля (II) (никелевая соль салициловой кислоты, SalNi , CH), $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ni}$. Горючее вещество, твердое вещество зеленого цвета с плотностью (ρ) равной $2,6 \text{ г/см}^3$. Высокотоксичный и канцерогенный: ПДК в воздухе составляет $0,05 \text{ мг/м}^3$ (по никелю).

17. Бихромат калия (дихромат калия, калиевая соль дихромовой кислоты, БХК), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Кристаллическое вещество оранжевого цвета с плотностью (ρ) $2,68\text{--}2,72 \text{ г/см}^3$ проявляет сильные окислительные свойства. Растворимость в воде при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $15,1 \text{ г}$ на 100 г растворителя. В этаноле растворяется незначительно. Высокотоксичный и канцерогенный: ПДК в воздухе составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$ (в пересчете на хромовый ангидрид).

18. Фталат меди-свинца (ФМС), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Pb}_{1/2}$. Горючее вещество, кристаллическое вещество серого цвета с плотностью (ρ) около 3 г/см^3 . В воде и органических растворителях не растворяется. Растворяется в азотной и уксусной кислоте. Умеренно-токсичный и канцерогенный: ПДК в воздухе составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$ (по свинцу).

19. Оксид кадмия (II) (окись кадмия), CdO . Бесцветное аморфное (α -форма) или красно-коричневое кристаллическое вещество (β -форма) с плотностью (ρ), равной $8,15 \text{ г/см}^3$; температурой плавления ($T_{\text{пл}}$) около $900\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$; температурой кипения ($T_{\text{кип}}$), равной $1559 \text{ }^\circ\text{C}$. Легко взаимодействует с кислотами, поглощает CO_2 из воздуха. Высокотоксичный и канцерогенный: ПДК в воздухе составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$.

20. Оксид железа (III) (окись железа (III)), Fe_2O_3 . Красно-коричневые кристаллическое вещество с (для α -формы) плотностью (ρ) равной $5,24 \text{ г/см}^3$. Может быть в двух кристаллических модификациях: α -форма и γ -форма. Не растворяется в воде. Медленно реагирует с кислотами и щелочами. Нетоксичный, однако ПДК в воздухе по железу составляет $0,04 \text{ мг/м}^3$.

21. Оксид висмута (III) (окись висмута (III)), Bi_2O_3 . Порошок лимонно-желтого цвета с различными оттенками, не растворима в воде, растворима в кислотах, светочувствительна. Окись висмута не ядовита, не огнеопасна и не взрывоопасна. Плотность $8,90 \text{ г/см}^3$.

22. Технический углерод (техуглерод, сажа) марки УМ-76. Глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур. Имеет высокую структурность и развитую удельную поверхность. Размер частиц (d) находится в интервале 13-120 нм. Удельная поверхность ($S_{уд}$) составляет 160-190 м²/г. Истинная плотность (ρ) равна 1,76-1,90 г/см³.

23. Углеродные нанотрубки (УНТ) марки Таунит – М (Т-М), С. Квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. Аллотропная модификация углерода. Внешний диаметр составляет 10-30 нм. Внутренний диаметр составляет 5-15 нм. Длина ≥ 2 мкм. Удельная поверхность ($S_{уд}$) ≥ 270 м²/г. Насыпная плотность ($\rho_{нас}$) находится в диапазоне 0,025-0,06 г/см³. Термостабильны до 600 °С.

2.2.Методика приготовления образцов³

Изготовление пороховой массы осуществляется путем смешения всех ее компонентов в водной среде. В 3-х литровую банку засыпается навеска коллоксилина (с учетом его влажности), заливается 2/3 суммарного объема воды (модуль «варки» – 1:10). Затем вводится рассчитанное количество индустриального масла. Далее готовится смесь пластификаторов (ДНДЭГ/ДНТ/ДБФ) с учетом растворимости в воде и вводится в смесь рассчитанное количество стабилизатора химической стойкости (централит № 2), подогревая раствор на водяной бане при температуре 50 °С для полного растворения твердых компонентов в смеси. Полученная смесь вместе с оставшейся водой (1/3 суммарного объема воды) заливается в капельную воронку. При

³ В работе описаны стандартные методики проведения эксперимента и оборудование, которое использовалось также в научной группе проф. А.П. Денисюка при подготовке диссертаций Зар Ни Аунг. Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы. дис... канд. тех. наук: 2.6.12/ Зар Ни Аунг. – 2023. - 155 с. [94], Нгуен Зюи Туан. Изучение закономерностей и механизма горения энергонасыщенных систем на основе нитратов различных металлов: 05.17.07 дисс. кан. тех. наук / Нгуен Зюи Туан, 2021. – 152 с. [97], Нгуен Дык Лонг. Исследование реологических свойств и закономерностей горения аэрозольных пожаротушающих топлив на основе фенолформальдегидной смолы: дис...канд.техн.наук: 05.17.07/ Нгуен Дык Лонг. –2006. – 150 с. [98].

интенсивном перемешивании (с помощью барботера) всё содержимое тонкой струей выливается по каплям в варочный котел. Масса перемешивается в течение полутора часов при комнатной температуре («холодная варка») и также в течение полутора часов при 50 °С («горячая варка») для достижения требуемой пластификации и усреднения химического состава массы [99]. После этого масса оставляется без перемешивания несколько часов для перераспределения пластификатора и окончательного усреднения («созревание» массы). Затем проводится отжим полученного пороха на лабораторной центрифуге фильтрующего типа (до влажности ~ 30 %).

Изготовление смесового образца происходило на полиэтиленовой пленке путем смешения порошкообразных компонентов до однородного цвета. После добавлялись жидкие компоненты и происходило перемешивание смеси до состояния «мокрого песка». После приготовления полупродукта происходило его вальцевание.

Вальцевание производилось на лабораторных вальцах 200-100/100. Обогрев вальцмашины осуществляется с помощью ультратермостата UT-15 (теплоноситель – вода). Вальцевание проводили при температуре от 70°С до 90°С при межвалковом зазоре 0,5 мм. Для придания необходимых геометрических размеров вальцованное полотно подвергали прессованию.

Прессование производилось на универсальной машине ZD 10/90 методом проходного прессования. Прессование составов производилось во втулку $d = 6$ мм на матрице $D = 32,8$ мм. Температура прессования от 60°С до 80°С.

2.3. Определение скорости горения в приборе постоянного давления

Скорость горения образцов при давлениях до 20 МПа определяли в приборе постоянного давления (ППД). Требуемое давление создается подачей в ППД сжатого инертного газа – азота. Набор давления производится с помощью компрессорной установки. Система измерения давления состоит из

тензометрического датчика давления "Карат-ДИ", установленного в магистраль подачи инертного газа в ППД, и аналого-цифрового преобразователя (АЦП) В-480G, соединённого с персональной электронно-вычислительной машиной (ПЭВМ) по USB-каналу. На ПЭВМ установлена программа «PowerGraph 3.x Professional» для управления АЦП и вывода сигнала на экран ПЭВМ.

Эксперименты проводились на цилиндрических зарядах диаметром 6 мм и длиной 15 мм, которые забронированы по боковой поверхности в трубку из поливинилхлорида (ПВХ).

Погрешность метода угловых точек составляет $\pm 2 \%$ при доверительной вероятности 0,95.

2.4. Определение скорости горения в манометрической бомбе

Манометрическая бомба представляет собой сосуд высокого давления, способный выдерживать до 600 МПа. Скорость горения определялась методами Вьеля и угловых точек. Для этого используется пьезодатчик давления «Т-6000» (ДД), усилитель преобразователя сигналов «Нейва-2К» (УПС), цифровой осциллограф «С9-8» (ЦО), подключённые последовательно к персональному ЭВМ.

Подготовка образцов заключается в нарезке пороховых элементов одинаковых размеров, определении их точных размеров при помощи штангенциркуля и микрометра, определении массы образцов. Скорость горения определяли методами угловых точек и методом Вьеля. Погрешность метода Вьеля составляет $\pm 5\%$.

2.5. Определение чувствительности к удару на копре К-44-II

Чувствительность образцов топлива к удару проверяли на копре К-44 II по ГОСТ 4545-88. Опыты проводили на образцах массой 50 ± 5 мг, груз массой 10 кг падал с высоты 25 см.

2.6. Определение внешнего трения

Определение зависимости внешнего трения от скорости скольжения и температуры по различным подложкам осуществлялось с помощью трибометра ТР-6М согласно методике, описанной в [79].

В данной работе исследовались температурные и скоростные зависимости внешнего трения при нагрузке 100 кгс/см^2 . Исследовались образцы с диаметром 7 мм и длиной 6 мм. Термостат настраивается на определенную температуру (30-90°C). Образцы термостатируются 20 минут. Включается двигатель трибометра и образцы начинают совершать круговые движения по поверхности диска.

Усилия, возникающие при трении образцов на подложке, фиксируются с помощью тензодатчика и записываются в виде трибограммы на потенциометре, обработка которой позволяет рассчитать τ_{μ} при данных условиях испытания. С помощью линейки измеряется величина отклонений на ленте самописца от нулевой линии и рассчитывается τ_{μ} по формуле: $\tau_{\mu} = l \cdot k$, где $k = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}$. Ошибка опыта при измерении внешнего трения $\pm 5\%$.

2.7. Определение прочности на срез

Прочность образцов на срез (одна из характеристик внутреннего трения) определяется на срезающем устройстве ИУСД. С помощью этой установки исследуется зависимость прочности на срез от рецептурно-технологических факторов, а также влияние на прочность температуры и нагрузки, при которых проводятся испытания. Методика описана в [79].

Срезающее устройство состоит из электродвигателя, редуктора, срезающего механизма, самописца, индукционного датчика.

Термостатирование образцов проводится в течение 20 минут. Затем нажатием кнопки “ПУСК” включается двигатель прибора. Образец срезается по двум плоскостям на границе между втулками.

Усилие срезания фиксируется с помощью тензодатчика при скорости 0,21 мм/с. Величину прочности рассчитывают исходя из максимума отклонения кривой, выписываемой самописцем, от нулевой линии, используя формулу: $\sigma_{\text{ср}} \cdot l \cdot k$, где

l – расстояние от нулевой линии до максимума кривой, выписываемой на диаграммной ленте, мм; k – коэффициент, получаемый при тарировке прибора.

Испытания проводятся на унифицированных образцах диаметром 7 мм и длиной 20 мм.

2.8. Определение температурного профиля волны горения

Температурный профиль волны горения определяли с помощью микротермопар [94], состоящих из сплавов вольфрама и рения с содержанием последнего 5% и 20%. Спай термопары получали дуговой сваркой проволочки диаметром 25 мкм на металлической пластине с помощью вольфрамового стержня. Полученные термопары толщиной 25 мкм прокатывали на ручных вальцах, в результате чего получались ленточные термопары толщиной 5-7 мкм и шириной ~70 мкм для определения температурного профиля.

Образцы диаметром 7 мм бронировали в плексигласовые трубки. Для равномерного фронта горения и удаления пузырей воздуха между образцом и бронировкой заряды термостатировали и поджигались. После термостатирования образца охлаждались до комнатной температуры.

Сжигание зарядов проводили в приборе постоянного давления в атмосфере азота. Заряды воспламеняли нихромовой проволочкой диаметром 0,3 мм, на которую подавали напряжение 26 В от аккумулятора.

Регистрацию осциллограмм проводили при помощи АЦП В-480, подключенного к ПЭВМ по USB-каналу. В результате исследования получается осциллограмма зависимости термо-ЭДС (мВ) от времени (с), далее с помощью преобразований и формул получаем зависимость температуры горения заряда от расстояния [94].

2.9. Электронно-микроскопические исследования погашенных образцов

На кафедре ХТВМС для электронно-микроскопических исследований была разработана специальная методика подготовки образцов и проведения эксперимента. Для исследований использовали сканирующий микроскоп “Tescan”, оснащенный энергодисперсионным анализатором «INCA energy - 450» английской фирмы “Oxford Instruments” [94].

При нагреве вольфрамового катода до высоких температур происходит эмиссия электронов. В нижней части микроскопа имеется кольцообразный анод. При подаче ускоряющие напряжения (2 – 40 кВ) между катодом и анодом возникает поток электронов, который с помощью линз и диафрагм преобразуется в электронный зонд диаметром ~ 10 нм. Образец помещается на столик, имеющий 5 независимых осей перемещения: две горизонтальные, вертикальная, вращение и наклон. В колонне прибора создается глубокий вакуум. В результате взаимодействия электронного зонда с поверхностным участком образца возникают многочисленные сигналы: вторичные электроны, обратно-рассеянные (отраженные) электроны, поглощенные электроны, Оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение (первичное), тормозное рентгеновское излучение, рентгеновское излучение вторичной флуоресценции, видимый свет, нагрев в зоне взаимодействия [94].

Объем зоны, который взаимодействует с пучком электронов, определяет пространственное разрешение и глубину, на которой можно выполнить анализ. Он составляет от 2 до 10 мкм в зависимости от плотности материала образца и ускоряющего напряжения.

Для изучения структуры поверхности горения ЭМ получали изображение во вторичных электронах, а для исследования состава поверхности горения использовали спектр характеристического рентгеновского излучения [94].

Вторичные электроны представляет собой электроны внешней оболочки атомов, которые имеют незначительную энергию до 50 эВ и могут выходить только из слоя глубиной 5 – 50 нм. Вторичные электроны оказывают максимальную по сравнению с другими сигналами разрешающую способность (~ 10 нм).

При взаимодействии электрона высокой энергии с атомом образца он выбивает один из электронов внутренней оболочки и атом переходит в ионизированное или возбужденное состояние. При возврате атома в исходное состояние он испускает характеристическое рентгеновское излучение. При этом в спектре возникают линии K, L и M – серий, которые зависят от перехода электронов между внутренними и внешними оболочками атома. По этим линиям делают выводы об элементах, содержащихся в образце. Измеряя их интенсивность, выполняют количественный анализ [94].

РЭМ создан на основании сравнения интенсивностей рентгеновских линий образца с соответствующими линиями в эталонном образце известного состава при равных условиях проведения эксперимента. Для учета различий в составах эталона и образца делают поправки на матричные эффекты.

Система энергодисперсионного микроанализа «INCA energy - 450» поставляется со встроенной базой данных, в которой описаны стандартные данные всех элементов. Она позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий. С помощью энергодисперсионного спектрометра можно сделать анализ одновременно всех элементов, возбуждаемых в образце, в широком диапазоне энергий.

Для проведения электронно-микроскопических исследований структуры и состава поверхности горения ЭМ проводят гашение при определенном давлении. Для эксперимента образец диаметром 7-10 мм и высотой ~12-15 мм прижимается на ~5 минут в тисках к тщательно отполированной медной подложке – столику. Гашение проводят при определённом давлении в приборе постоянного давления. Медный столик крепится к крышке ППД, чтобы уносимые газом частицы не попадали на загашенную поверхность, т.е. с оттоком газов вниз. Воспламеняли заряд тонкой нихромовой проволокой толщиной 0,1 мм, на которую подавали напряжение 26 В [94].

Для электронно-микроскопических исследований поверхность образца должна быть электропроводной. Для этого его поверхность покрывают проводящим слоем из металла (алюминий, медь, серебро, золото и др.) толщиной

до 10 – 20 нм. Без такого слоя из-за большого электрического сопротивления на поверхности ЭМ накапливают заряды электронов, которые искажают изображение на микроскопе. В качестве металлов нельзя использовать углерод и те металлы, которые входят в состав ЭМ. Напыление образцов ЭМ проводили в вакууме на установке ВУП-5.

При изучении структуры поверхности горения образцов ее предварительно просматривают поверхность при небольшом увеличении (150х – 300х). На одном из участков поверхности подбирают ускоряющее напряжение и ток электронного пучка так, чтобы не было вспучивания поверхности в результате разложения ЭМ даже при высоком увеличении ~10000х – 50000х. При использовании более низких ускоряющих напряжений электроны проникают не так глубоко в образец, что дает возможность достигать качественного изображения поверхности даже в случае очень чувствительных к внешнему воздействию ЭМ. Необходимые значения тока и напряжения зависит от состава ЭМ. Для более чувствительных к электронному зонду ЭМ необходимо более низкие значения энергии электронного пучка. Участок поверхности, на котором подбирают напряжение и ток электронного пучка, в дальнейшем не используют для анализа. Структуру одного или более характерного участка изучают при увеличении от 100х до ~50000х. При увеличении 1000х и более исследуют различные элементы этой структуры. Для определения элементного состава поверхности горения образца проводят как “точечный” РЭМ, когда диаметр электронного пучка составляет 1 мкм, так и РЭМ на участке прямоугольной формы любой площади. Для каждого выделенного участка регистрируется рентгеновский спектр. После обработки полученных результатов элементный состав поверхности горения образца представляется в массовых и атомных процентах [94].

3. Экспериментальная часть

3.1. Влияние углеродных материалов на катализ горения смесевых систем на основе ПХА с $\alpha=0,54$

Влияние катализатора на скорость горения изучено на модельном образце, содержащим 70% перхлората аммония ($d_{\text{ср}}$ частиц = 25-27 мкм), 12,2% поливинилбутираля (ПВБ), пластифицированного 15,8% дибутилфталатом (ДБФ), при их соотношении 1:1,3; значение $\alpha=0,54$. Для улучшения физико-механических и технологических характеристик в образец вводили 1,4% фторопласта-4, 0,3% стеарата кальция и 0,3% индустриального масла. В качестве катализатора горения использовали 1'-диэтилферроцен (ДАФ-2) в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными нанотрубками марки «Таунит М» и сажу марки УМ-76 ($S_{\text{уд}} = 160-190 \text{ м}^2/\text{г}$). Катализатор горения и УНТ вводились сверх 100%, т.е. за счет пропорционального уменьшения всех компонентов образца.

Термодинамические расчеты, проведенные в программе REAL [82], представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Влияние различных добавок на расчетную температуру горения образца при давлении 4 МПа

Добавка	α	$T_r, \text{ K}$	n^*
Без добавок	0,54	1868	-
2% ДАФ-2	0,51	1745	1,07
2% ДАФ-2 + 3% углерода**	0,47	1533	1,21
2% ДАФ-2 + 1% углерода	0,5	1673	1,12
1% углерода	0,52	1794	1,04
2% углерода	0,51	1720	1,09
3% углерода	0,5	1647	1,13
4% углерода	0,48	1576	1,19
5% углерода	0,47	1508	1,24

* $n = T_{\text{без добавок}} / T_{\text{с добавкой}}$; **При расчете энтальпия образования сажи и УНТ принималась равной 0

Очевидно, что чем больше добавок в образце, тем меньше его α и температура горения. Отметим, что ДАФ-2 снижает температуру горения и α лишь на 20 – 40 К меньше, чем углерод.

Влияние ДАФ-2 в индивидуальном виде и совместно с УНТ и сажей на скорость горения представлено в таблице 3.2 и на рисунках 3.1- 3.2.

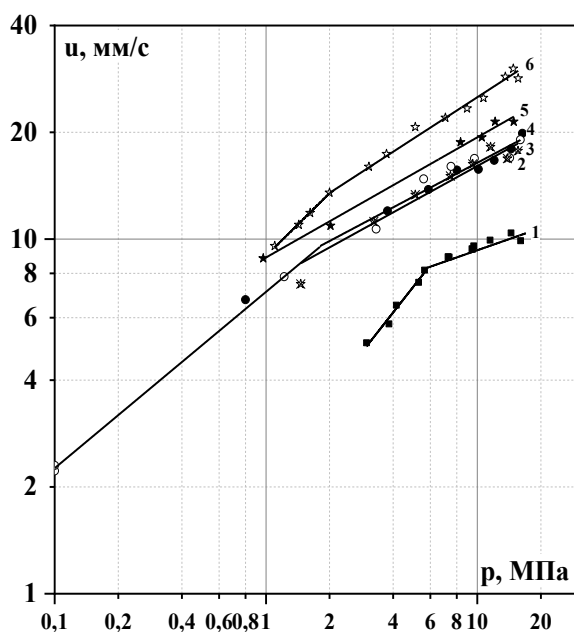


Рисунок 3.1 - Влияние 2% ДАФ-2 в индивидуальном виде и в сочетании с 3% сажи и с различным количеством УНТ на скорость горения базового образца №1: 1 – базовый образец №1; 2 – 3% сажи; 3 – 1% УНТ; 4 – без УНТ; 5 – 2% УНТ; 6 – 3% УНТ

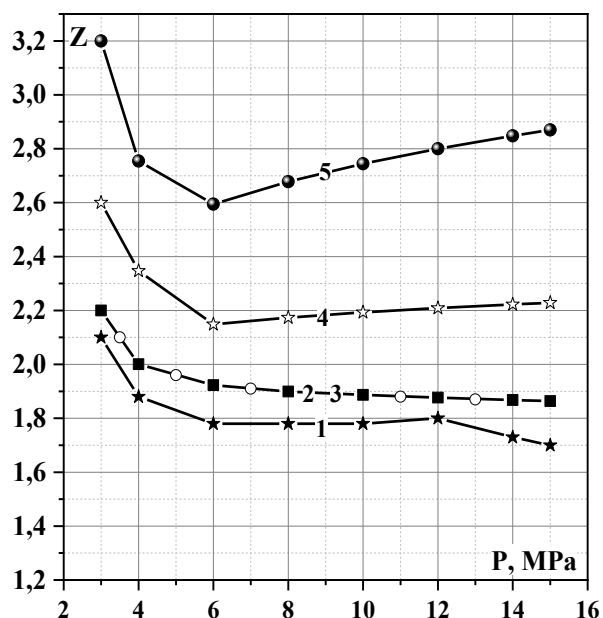


Рисунок 3.2 - Эффективность действия 2% ДАФ-2 в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными материалами: 1 – 2%ДАФ-2+3% сажи; 2 – 2% ДАФ-2; 3 – 2%ДАФ-2+1%УНТ; 4 – 2%ДАФ-2+ 2%УНТ; 5 – 2%ДАФ-2+3%УНТ

Таблица 3.2 - Влияние углеродных материалов на эффективность действия 2%ДАФ-2

Добавка	ν	Δp , МПа	p_{min} , МПа *	u_3 , мм/с	Z_3	Z_3^*	u_{10} , мм/с	Z_{10}	Z_{10}^*
Без добавок	0,8	3-5	3,0	5,0	-		9,0	-	
	0,3	5-16							
2% ДАФ-2	0,5	0,1 – 2	0,1	11,2	2,2	-	16,7	1,9	-
	0,3	2-15							
2% ДАФ-2 +1%УНТ	0,3	0,8-15	0,8	11,2	2,2	1,0	16,1	1,8	0,9
2% ДАФ-2 +2% УНТ	0,3	1 - 15	1,0	13,2	2,6	1,2	19,7	2,2	1,2
2%ДАФ-2 +3% УНТ	0,6	0,6-1	1,0	15,8	3,2	1,4	25,5	2,8	1,5
	0,4	1-15							
2% ДАФ-2 +3% сажи	0,3	1,3-15	1,3	10,5	2,1	0,9	16,6	1,8	1,0

* $P_{кр}$ – минимальное давление, с которого начинается горение образца;

$$Z^* = U_{кат+УНТ (сажа)} / U_{кат}$$

Из рисунка 3.1 и таблицы 3.2 видно, что для базового образца $p_{\min} = 3$ МПа (увеличение диаметра образца от 6 мм до 10,5 мм не уменьшает $p_{\min}$). На зависимости $u(p)$ этого образца имеется 2 участка: на первом (3 – 6,5 МПа) скорость сильно зависит от давления ($v = 0,8$), на втором – слабо ($v = 0,3$).

ДАФ-2 существенно изменяет закономерности горения базового образца: снижает значение $p_{\min}$ в 30 раз, значительно увеличивает скорость горения и понижает зависимость $u(p)$ на первом участке.

УНТ оказывают сложное влияние на эффективность действия ДАФ-2, которое зависит от количества УНТ и давления, при котором происходит горение:

- 1-3% УНТ с 2% ДАФ-2 увеличивают $p_{\min}$ в 8-10 раз (таблица 3.2).
- 1% УНТ не изменяет влияния ДАФ-2 ($Z_3^* = 1,0$).
- 2% УНТ несколько (в $\sim 1,2$ раз) увеличивают скорость горения без изменения значения v ($\sim 0,3$). Для образцов с катализатором в сочетании с 1-2% УНТ на зависимости $U(P)$ имеется только один участок.
- 3% УНТ повышают эффективность действия ДАФ-2 ($Z_3^* = 1.4$) и на зависимости $U(P)$ имеется 2 участка.

Для выяснения причин почему влияние УНТ на катализ горения зависит от их количества было изучено влияние УНТ (без ДАФ-2) на скорость горения базового состава. Результаты представлены в таблице 3.3 и на рисунках 3.3 и 3.4.

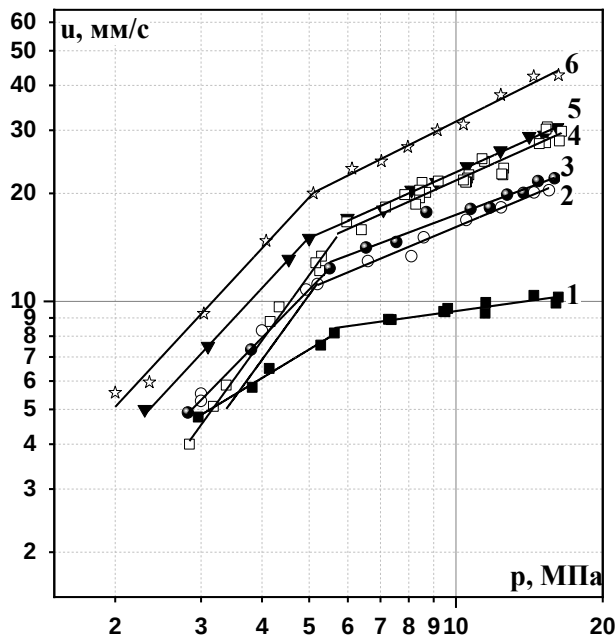


Рисунок 3.3 - Зависимость скорости горения от давления образцов с различным количеством УНТ:

1 – без УНТ; 2- 1% УНТ; 3 – 2% УНТ; 4 – 3%УНТ; 5 – 4% УНТ; 6 – 5% УНТ

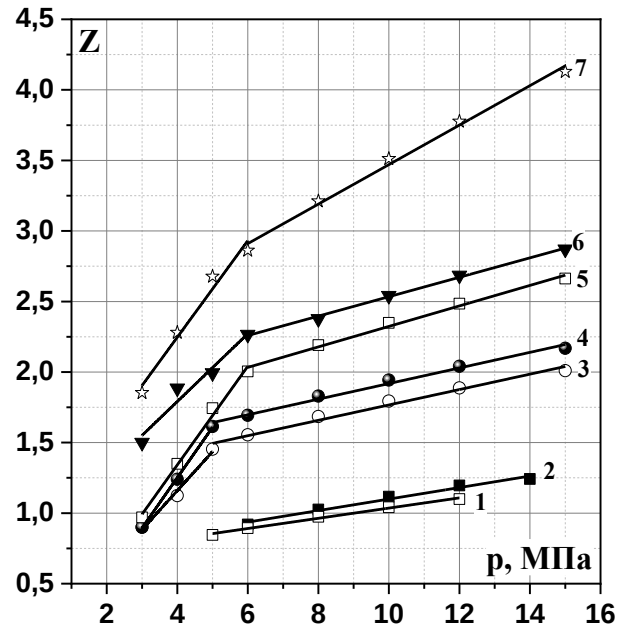


Рисунок 3.4 - Влияние количества УНТ (без ДАФ-2) на значение Z при различном давлении:

1 – 5% сажи; 2 – 3% сажи; 3 – 1% УНТ; 4 – 2% УНТ; 5 – 3% УНТ; 6 – 4% УНТ; 7 – 5% УНТ

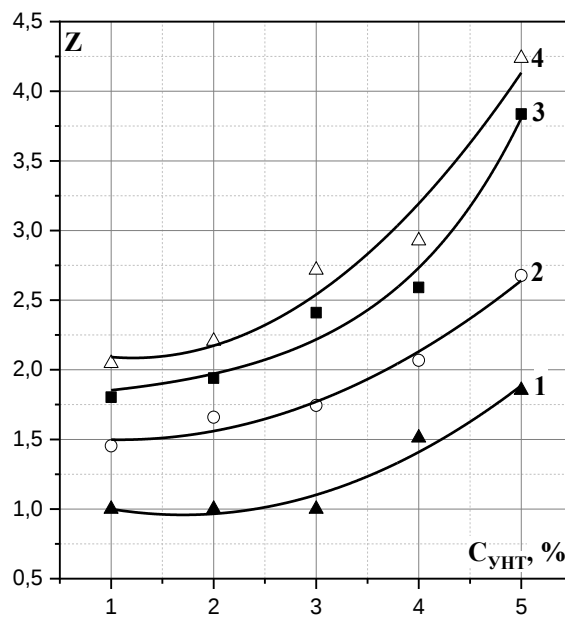


Рисунок 3.5 - Зависимость эффективности действия УНТ от их содержания при различном давлении:

1 – 3 МПа; 2 – 5 МПа; 3 – 20 МПа; 4 – 16 МПа

Таблица 3.3 - Влияние различного количества УНТ на характеристики горения образца

Добавка	v	Δp , МПа	p_{min} , МПа *	u_3 , мм/с	$Z_3^{УНТ}$	u_{10} , мм/с	$Z_{10}^{УНТ}$	$Z_{15}^{УНТ}$
Без добавок	0,8	3-5	3,0	5,0	-	9,0	-	-
	0,3	5-15						
1% УНТ	1,3	3,2-5	3,0	5,1	1,0	16,4	1,8	2,0
	0,6	5-15						
2% УНТ	1,3	2,8-4,5	2,8	5,1	1,0	17,8	1,9	2,2
	0,6	4,5-15						
3% УНТ	1,9	2,8-5,5	2,8	5,1	1,0	21,1	2,3	2,7
	0,6	5,5-15						
4% УНТ	1,5	2,3-6	2,3	7,5	1,5	22,8	2,5	2,9
	0,6	6-15						
5% УНТ	1,5	2-5	2,0	9,3	1,9	31,5	3,5	4,1
	0,7	5-15						
5% сажи	0,7	6-14	6,0	-	-	10,0	1,1	1,2
	0,06	14-15						

Из полученных результатов следует что:

1. УНТ в количестве до 3% не влияют на p_{min} ; а 4 и 5% УНТ снижают его до 2 МПа (рис.3.3). Напротив, 3% и 5% сажи увеличивают P_{min} ~в 2 раза. Это скорее всего связано с тем, что УНТ на поверхности горения образуют более плотный каркас и который имеет более высокий коэффициент теплопроводности, чем сажа [87].

2. Влияние УНТ на скорость горения базового образца существенно зависит от их количества и давления, при котором происходит горение. При 3 МПа 1 – 3% УНТ не влияют на скорость, а 4% и 5% увеличивают ее в 1,5 и в 1,9 раза соответственно. Отметим, что 2% ДАФ-2 + 2% УНТ и 2%ДАФ-2 +3% УНТ при 3 МПа повышают скорость горения в ~1,7 раза.

3. При повышении давления влияние УНТ резко возрастает: так при давлении 15 МПа уже 1% УНТ повышают скорость горения в 2 раза, а 5% УНТ в 4,1 раза. В целом, влияние УНТ на эффективность действия ДАФ-2 носит сложный характер (рис. 3.2); так как они, в отличие от сажи, увеличивают скорость горения базового образца и тем сильнее, чем выше давление. Это связано с тем, что с ростом давления газовая зона с максимальной температурой приближается к каркасу и главное, что теплопроводность каркаса, образованного нанотрубками, значительно выше, чем каркаса образца без УНТ и образцов с 3 и 5% сажи, которые почти не

вливают на скорость горения базового образца (рис. 3.4). Это отмечалось и при катализе горения баллистических порохов [81].

3.1.1. Влияние катализаторов на скорость топлива с мелким ПХА

Оценим влияние УНТ на эффективность действия порошкообразных катализаторов (оксид никеля(III) (~10 мкм), оксид меди (<1 мкм) и фталат меди-свинца (~1 мкм)) и ДАФ-2 на горение топлива с более дисперсным ПХА (7-11 мкм). Результаты представлены на рисунках 3.6 и 3.7, и в таблице 3.4.

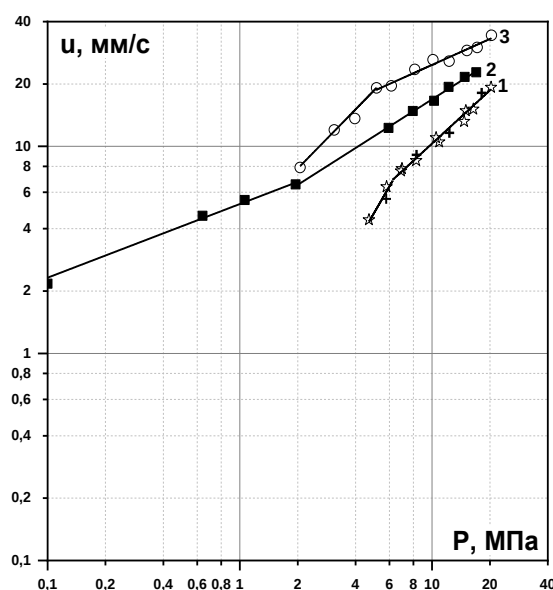


Рисунок 3.6 - Влияние добавок на скорость горения образца на мелком ПХА:
1 – без добавок; 2 – 2% ДАФ-2;
3 – 2% ДАФ-2+3% УНТ

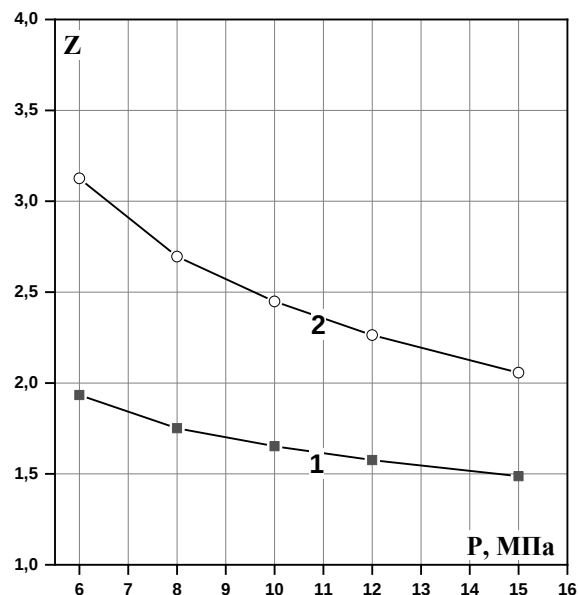


Рисунок 3.7 - Влияние УНТ на эффективность действия ДАФ-2:
1 – 2% ДАФ-2; 2 – 2% ДАФ-2+3% УНТ

Таблица 3.4 - Влияние УНТ на эффективность действия ДАФ-2

Добавка	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	Z_6^*	U_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	1,6	5-6,5	6,4	-	-	10,2	-
	0,9	7-20					
2% ДАФ-2	0,4	0,1-2	12,5	2,0	-	16,8	1,6
	0,6	2-15					
2% ДАФ-2 + 3% УНТ	1,0	2-5	20,1	3,1	1,6	25,0	2,5
	0,4	5-20					

Из рисунка 3.6 видно, что базовый образец начинает гореть с 4,5 МПа, что на 1,5 МПа выше, чем образец с более крупным ПХА (рисунок 3.1). Увеличение диаметра образца до 18 мм не приводит к снижению $P_{\min}$. (Крестиками обозначены параллельные опыты для базового образца на рисунке 3.6)

На зависимости $U(p)$ для обоих образцов имеется два участка: для образца на мелком ПХА на первом участке скорость горения сильно зависит от давления ($v=1,6$), на втором участке значение v снижается в ~ 2 раза ($v=0,85$). На первом участке скорость горения образца на крупном ПХА выше, так как наиболее мелкие частицы окислителя диспергируются из k -фазы в высокотемпературную зону. С ростом давления процесс диспергирования уменьшается, и концентрация частиц над поверхностью горения увеличивается и увеличивается поток в k -фазу.

ДАФ-2 так же, как и для образца на более крупном ПХА, оказывает значительное влияние на горение образца на мелком ПХА: горение начинается с атмосферного давления, увеличивает скорость горения при 6 МПа в 2 раза, и значительно снижает параметр v на первом участке в $\sim 4,5$ раза и в $\sim 1,5$ раза на втором.

Также, как и для образца на крупном ПХА, 3% УНТ усиливают действие ДАФ-2 ($Z_6^*=1,6$). Эффективность действия комбинированного катализатора снижается с ростом давления, что приводит к снижению v на обоих участках.

Рассмотрим влияние сажи и УНТ на эффективность действия оксида никеля (III). Результаты представлены на рисунках 3.8-3.9 и в таблице 3.5.

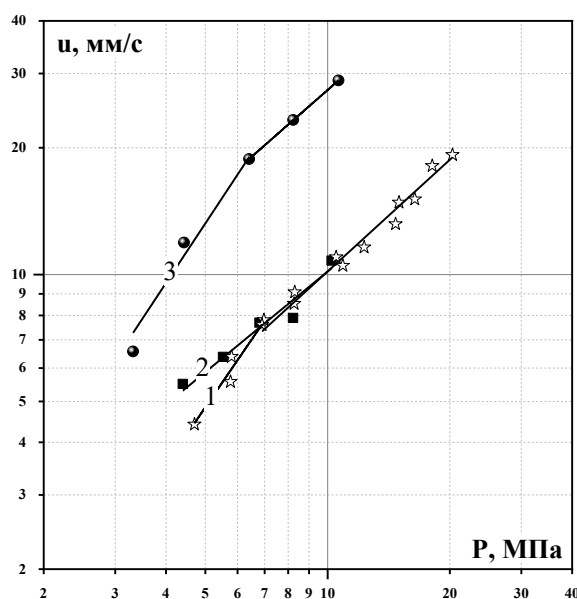


Рисунок 3.8 - Влияние комбинированных катализаторов на скорость горения базового образца:

1 – без добавок; 2 – 2% Ni_2O_3 ;
3 – 2% Ni_2O_3 + 3% УНТ

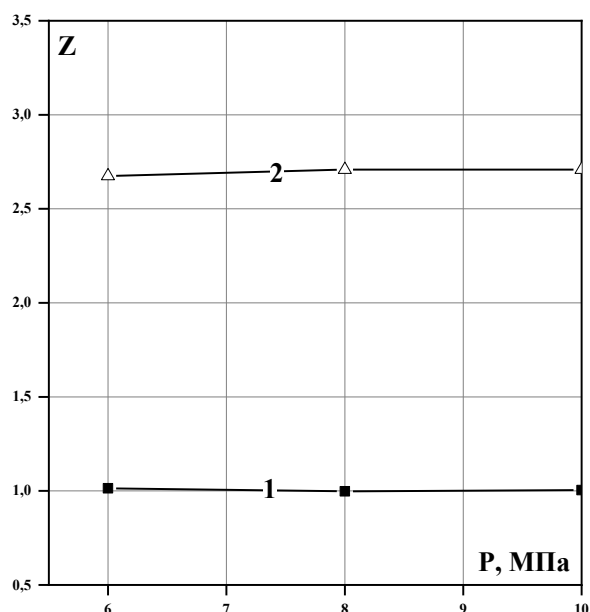


Рисунок 3.9 - Зависимость эффективности действия комбинированных катализаторов от давления:

1 – 2% Ni_2O_3 ;
2 – 2% Ni_2O_3 + 3% УНТ

Таблица 3.5 - Влияние углеродных материалов на эффективность действия оксида никеля (III)

Добавка	P_{min} , МПа	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	U_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	4,5	1,6	5-6,5	6,4	-	10,2	-
		0,9	7-20				
2% Ni_2O_3	4,2	0,8	4,5-10	6,9	1,1	10,2	1,0
2% Ni_2O_3 + 3% УНТ	3,2	1,5	3,2-6,2	17,2	2,7	27,6	2,7
		0,9	6,2-10				

Как видно из таблицы 3.5, 2% оксида никеля оказывает крайне слабое влияние ($Z_6 = 1,1$) на скорость горения базового образца только в узком диапазоне давления (от 4,5 до 7 МПа). Эффективность действия катализатора при 6 МПа увеличивается в 2,5 раза при добавлении к нему 3 % УНТ. 3% сажи, напротив, даже несколько снижают влияние Ni_2O_3 ($Z_6 = 0,6$).

Рассмотрим влияние УНТ на эффективность действия фталата меди-свинца. Результаты представлены на рисунке 3.10-3.11 и в таблице 3.6.

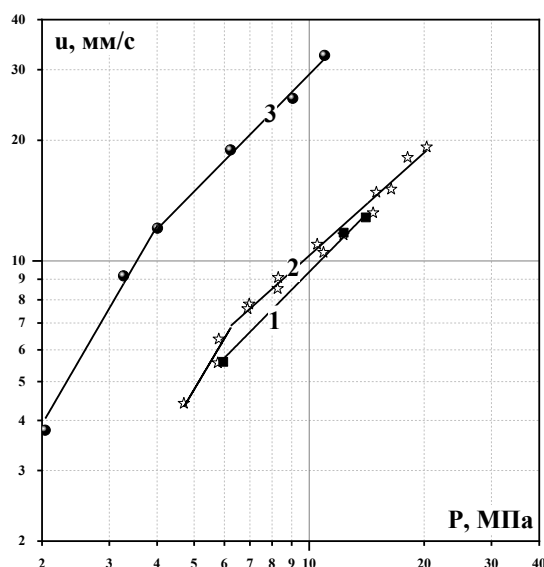


Рисунок 3.10 - Влияние УНТ на эффективность действия ФМС:
1 – 2% ФМС; 2 – без добавок; 3 – 2% ФМС+3% УНТ

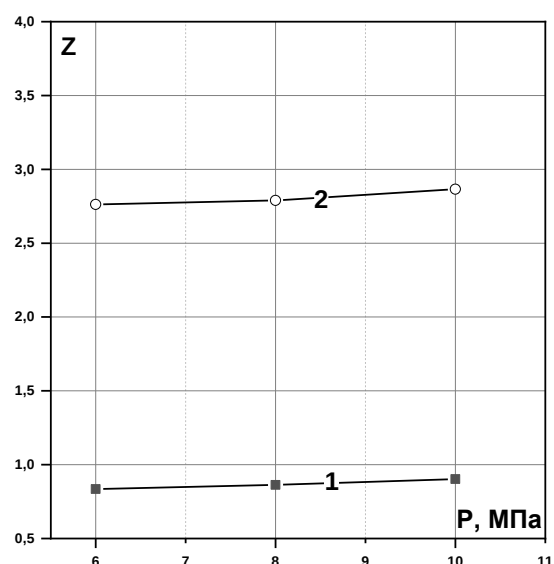


Рисунок 3.11 - Зависимость эффективности действия катализатора от давления для добавок:
1 – 2% ФМС; 2 – 2% ФМС+3% УНТ

Таблица 3.6 - Влияние 3% УНТ на эффективность действия 2% ФМС

Добавка	P_{min} , МПа	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	U_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	4,5	1,6	5-6,5	6,4	-	10,2	-
		0,9	7-20				
2% ФМС	6,0	1,0	6-15	5,8	0,9	9,4	0,9
2% ФМС + 3% УНТ	2,0	1,6	2-4	17,8	2,8	29,2	2,9
		1,0	4-10				

Как видно из таблицы 3.6, что 2% ФМС изменяет закономерность горения базового образца – на зависимости $u(P)$ имеется один участок с высоким значением $\nu = 1,0$. Катализатор не оказывает влияния на скорость горения на всем изученном диапазоне давления, даже несколько снижает ее значение ($Z = 0,9$). 3% УНТ существенно усиливают эффективность действия катализатора при давлении 6 МПа скорость горения возрастает в 2,8 раз, причем эффективность действия не снижается с ростом давления ($Z_{10} = 2,9$).

Рассмотрим влияние оксида меди и УНТ и их различное соотношение при общем содержании 5%. Результаты представлены на рисунках 3.12-3.13 и в таблице 3.7.

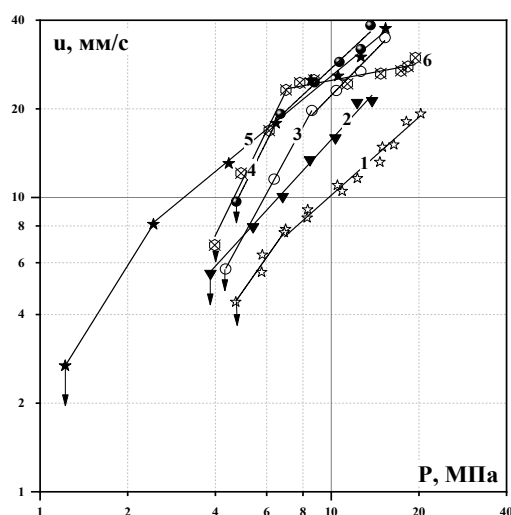


Рисунок 3.12 - Влияние соотношения оксида меди и УНТ на скорость горения базового образца:
 1 – без добавок; 2 – 5%CuO;
 3 – 4%CuO+1%УНТ; 4 – 3% CuO+2%УНТ;
 5 – 1%CuO+4%УНТ; 6 – 5%УНТ

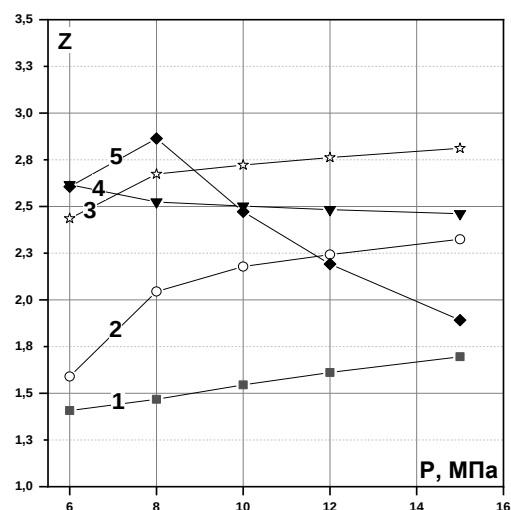


Рисунок 3.13 - Эффективность действия оксида меди от давления при различном ее соотношении с УНТ:
 1 – 5%CuO; 2 – 4%CuO+1%УНТ; 3 – 3%CuO+2%УНТ; 4 – 1%CuO+4%УНТ;
 5 – 5% УНТ

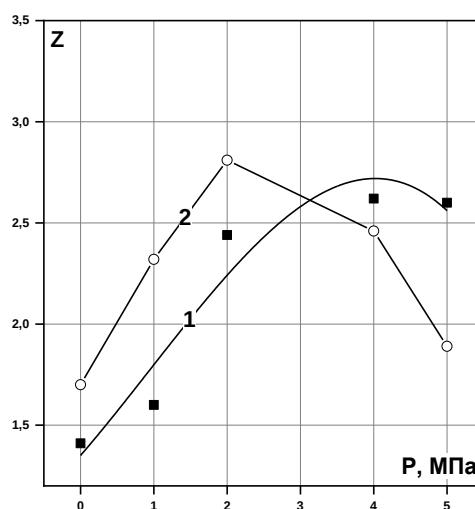


Рисунок 3.14 - Эффективность действия катализатора от содержания УНТ при различном давлении:
 1 – 6 МПа; 2 – 15 МПа

Таблица 3.7 - Влияние УНТ на эффективность действия оксида меди при различном их соотношении

Добавка	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	U_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	1,6	5-6,5	6,4	-	10,2	-
	0,9	7-20				
5% CuO	1,1	4-15	9,1	1,4	15,7	1,5
4%CuO+1%УНТ	1,8	4-8	10,2	1,6	22,2	2,2
	1,0	8-15				
3%CuO+2%УНТ	1,9	4,5-6	15,7	2,5	27,7	2,7
	0,9	6-15				
1%CuO+4%УНТ	1,6	1,5-2,4	16,9	2,6	25,5	2,5
	0,8	2,4-15				
5%УНТ	2,0	4-6,5	16,8	2,6	25,2	2,5
	0,2	6,5-20				

Из полученных данных следует:

- 5% CuO увеличивают скорость горения базового состава при 6 МПа в 1,4 раза, его влияние слабо усиливается с ростом давления ($Z_{10} = 1,5$).
- 5% УНТ значительно сильнее (в 2,6 раза при 6 МПа) увеличивают скорость горения, чем 5% меди. Однако, с ростом давления для этого образца эффективность действия снижается, что приводит к существенному уменьшению параметра ν на втором участке от 0,9 до 0,2.
- Влияние комбинированной добавки зависит от соотношения меди и УНТ (рисунок 3.62), а также давления, при котором происходит горение (рисунок 3.61). Максимум эффективности действия меди при 6 МПа наблюдается при соотношении ее с УНТ, как 1:4, а при 15 МПа при соотношении 3:2.

Рассмотрим влияние оксида меди в индивидуальном виде на скорость горения базового образца. Результаты представлены на рисунках 3.15-3.16 и в таблице 3.8.

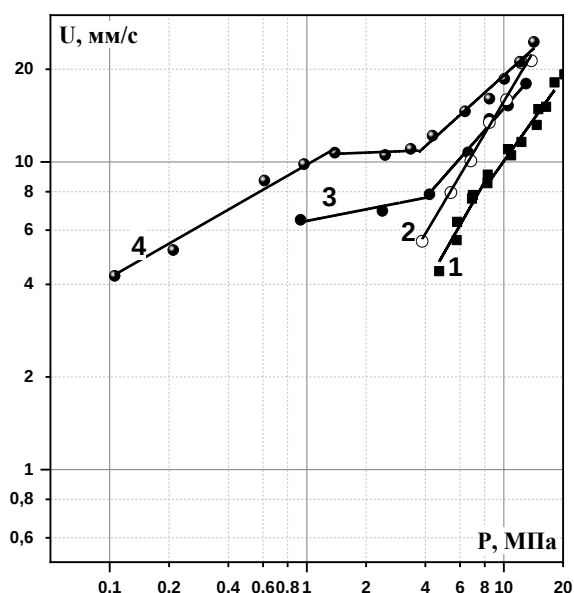


Рисунок 3.15 – Влияние количества меди на скорость горения базового образца:
1- без добавок; 2 – 5%CuO; 3 – 10% CuO; 4 – 20%CuO

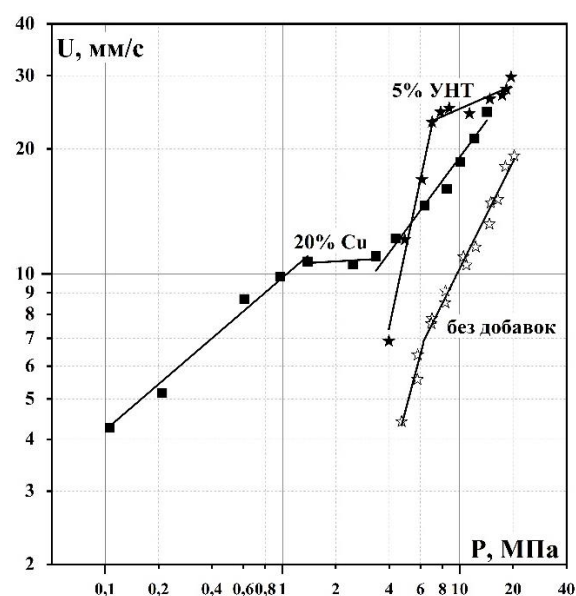


Рисунок 3.16 - Влияние добавок с высокой теплопроводностью на скорость горения базового образца

Таблица 3.8 - Влияние меди на скорость горения базового образца

Добавка	v	Δp , МПа	U_1 , мм/с	U_6 , мм/с	Z_6
Без добавок	1,61	5-6,5	-	6,4	-
	0,85	7-20			
5% CuO	1,08	4-15	-	9,1	1,4
10% CuO	0,12	0,9-4	6,4	10,3	1,6
	0,73	4-15			
20% CuO	0,36	0,1-1,5	9,8	13,8	2,2
	0,03	1,5-3,3			
	0,58	3,3-16			

Как видно из таблицы 3.8, влияние меди зависит от ее количества, чем выше содержание оксида меди в образце, тем сильнее эффект. При увеличении количества меди снижается минимальное давление, с которого начинает гореть образец: 5% CuO снижают $P_{\min}$ от 5 до 4 МПа, а 20% CuO до атмосферного. Отметим, что для образца с 20% оксида меди на кривой $U(p)$ наблюдаются 3 характерных участка: на первом участке ($P=0,1-1,5$ МПа) скорость горения слабо зависит от давления ($v=0,36$), на втором участке ($P=1,5-3,3$ МПа) практически не зависит от него, а на третьем ($P=3,3-16$ МПа) зависимость $U(p)$ сильнее, чем на первом ($v=0,58$). Такой характер кривой можно связать с тем, что на первом участке

медь, как катализатор, увеличивает скорость горения, однако с ростом давления ее эффективность снижается, что приводит к значительному снижению параметра v . С ростом давления зона с максимальной температурой приближается ближе к поверхности горения и медь уже за счет своей высокой теплопроводности, как и УНТ (рисунок 3.16), приводит к дальнейшему повышению скорости горения, причем, как и в случае с УНТ, параметр v увеличивается.

3.2. Влияние углеродных материалов на катализ горения образца на основе ПХА с $\alpha=0,99$

Коэффициент избытка окислителя увеличили от 0,54 до 0,99 за счет больше ввода перхлората аммония, снижая содержание связующего, технологические добавки остались в том же количестве.

Термодинамические расчеты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Влияние добавок на температуру горения при 4 МПа

Добавка	Т, К	α
Без добавок	2933	0,99
1%ДАФ-2	2949	0,95
2%ДАФ-2	2946	0,91
3%ДАФ-2	2927	0,87
5%ДАФ-2	2852	0,81
1% углерода*	2949	0,95
2% углерода	2944	0,91
3% углерода	2922	0,87
2%ДАФ-2+0,5% углерода	2938	0,89
2%ДАФ-2+1% углерода	2926	0,87
2%ДАФ-2+2% углерода	2890	0,84
2%ДАФ-2+3% углерода	2843	0,81
3%ДАФ-2+2% углерода	2846	0,81
2,5%ДАФ-2+2,5% углерода	2845	0,81

Из таблицы 3.9 видно, что добавки слабо влияют на изменение температуры.

Совершенно другая картина наблюдается при катализе горения образца №2 с $\alpha = 0,99$ (рисунки 3.17 – 3.18 и таблица 3.10).

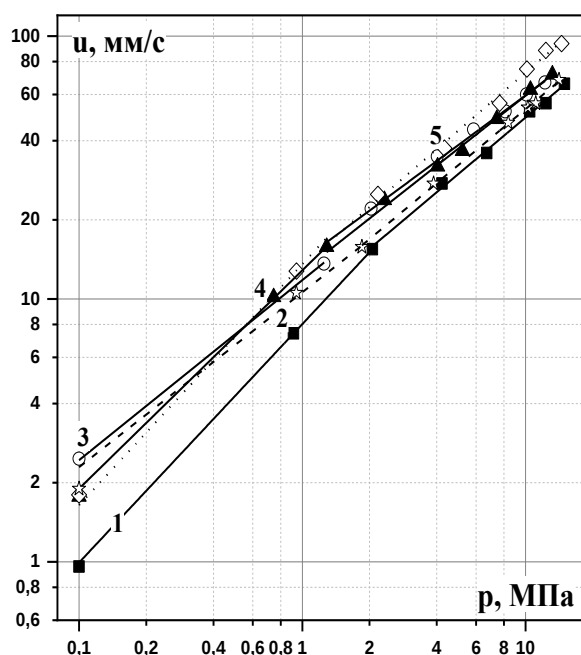


Рисунок 3.17 - Влияние различных добавок на скорость горения образца №2:
1 – без добавок; 2 – 2% ДАФ-2; 3 – 2% ДАФ-2 + 1% УНТ; 4 – 2% ДАФ-2 + 2% УНТ; 5 – 2% ДАФ-2 + 3% УНТ

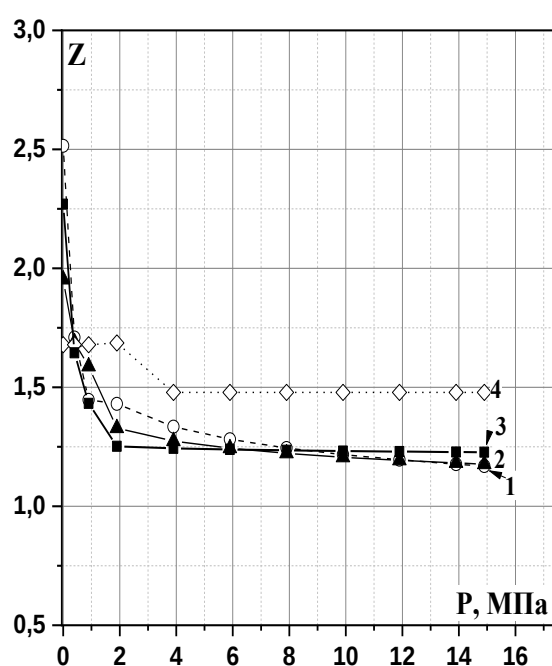


Рисунок 3.18 - Эффективность действия различных добавок на скорость горения образца №2:
1 – без УНТ; 2 – 1% УНТ; 3 – 2% УНТ; 4 – 3% УНТ

Таблица 3.10 - Влияние различного количества УНТ на эффективность действия 2% ДАФ-2 при горении образца с $\alpha = 0,99$

Добавка	ν	Δp , МПа	$u_{0,1}$, мм/с	$Z_{0,1}$	u_1 , мм/с	Z_1	u_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	0,9	0,1-2	1,0		8,1	-	49,4	-
	0,7	2-15						
2% ДАФ-2	0,67	0,1-2	2,3	2,3	10,6	1,3	53,2	1,1
	0,7	2-15						
2% ДАФ-2 + 1% УНТ	0,7	0,1-2	2,5	2,5	11,7	1,5	59,6	1,2
	0,6	2-15						
2% ДАФ-2 + 2% УНТ	0,8	0,1-2	1,9	1,9	12,9	1,6	60,2	1,2
	0,7	2-15						
2% ДАФ-2 + 3% УНТ	0,9	0,1-1,1	1,6	1,6	13,6	1,7	73,0	1,5
	0,7	1,1-15						

Закономерности горения базового образца №2 с $\alpha = 0,99$ (рисунок 3.1) существенно отличаются от образца с $\alpha = 0,538$ (рисунок 3.17):

- образец №2 начинает гореть с атмосферного давления, а образец с $\alpha = 0,54$ – с 3 МПа;

- для обоих образцов на зависимости $u(p)$ имеется два участка: на первом значения ν не отличаются (0,9), а на втором для образца с $\alpha = 0,99$ значение ν существенно выше (0,7), чем для образца №1 ($\nu = 0,3$);

- скорость горения образца №2 значительно выше, чем образца №1, например, при давлении 3 МПа в 4,1 раза, а при 10 МПа в ~5,5 раза.

Максимальное влияние катализатора на горение образца №2 проявляется при атмосферном давлении ($Z_{0,1} = 2,3$), которое резко снижается с повышением давления: $Z_1 = 1,3$, а выше 2 МПа катализатор почти не увеличивает скорость горения ($Z \sim 1,0$). Поэтому значение v образца с катализатором уменьшается только в интервале давления 0,1-2 МПа (от 0,9 до 0,67).

Добавление 1-3% УНТ (рис.3.63) к образцу с 2% ДАФ-2 не изменяет $p_{\min}$ — для всех образцов горение происходит с атмосферного давления. При этом давлении небольшое количество (1%) УНТ несколько усиливают действие катализатора, значение $Z_{0,1}$ увеличивается в 1,1 раза (от 2,3 до 2,5 раз). Напротив, 2-3% УНТ снижают значение Z до 1,9 и 1,6 соответственно.

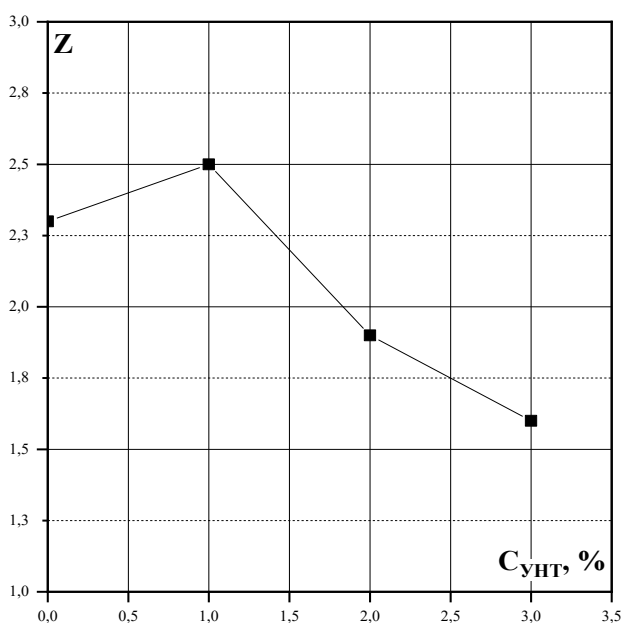


Рисунок 3.19 - Влияние эффективности действия 2% ДАФ-2 от содержания УНТ при 0,1 МПа

Таким образом, зависимость $Z(p)$ относительно катализатора с УНТ проходит через максимум (рисунок 3.19). Аналогичные результаты ранее получены для баллиститных порохов [81] и для ряда индивидуальных нитросоединений [83, 84]. Это связано с тем, что при повышенном количестве сажистых частиц затрудняется доступ реагирующих веществ к частицам катализатора и также несколько уменьшается температура горения. Так для образца с 2% ДАФ-2 и 1% УНТ

расчетная температура при 0,1 МПа равна 2671 К, а с 3% УНТ – 2642 К (на 29 К ниже).

С увеличением давления эффективность действия комбинированного катализатора (с 1 до 2%УНТ) резко падает и при $P \geq 2$ МПа значение $Z \leq 1,1$. Для образца, содержащего 2%ДАФ-2+3%УНТ, $Z(p)$ состоит из 3 участков: от 0,1 до 2 МПа скорость увеличивается в 1,6 раз, от 2 МПа до 4 МПа – значение Z несколько снижается до 1,5 и от 4 до 15 МПа имеет постоянное значение – 1,5.

Такие же закономерности наблюдаются и для образца с $\alpha=0,75$: 3% УНТ при атмосферном давлении снижает эффективность действия катализатора (рисунок 3.20).

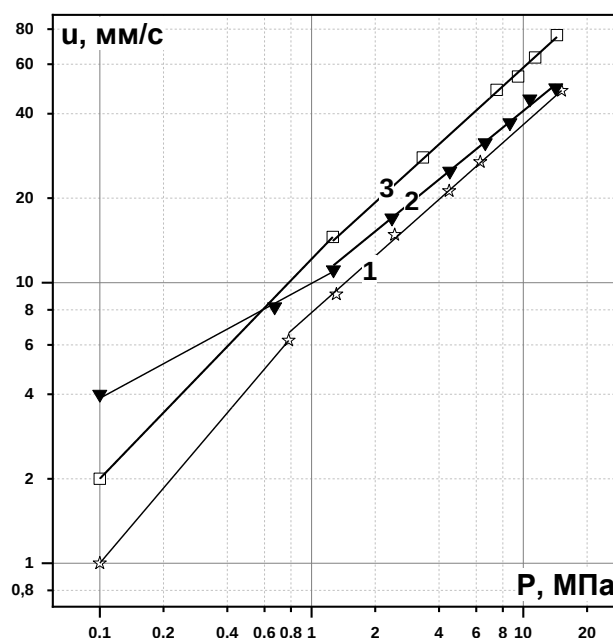


Рисунок 3.20 - Зависимость скорости горения от давления образца с $\alpha=0,75$:
1 – без добавок; 2 – 2%ДАФ-2; 3 – 2%ДАФ-2+3%УНТ

Из рисунка 3.20 видно, что ДАФ-2 оказывает существенное влияние лишь в области низкого давления (от 0,1 до 1 МПа), в которой значение v существенно снижается от 0,9 до 0,4. В этой области 3 % УНТ снижают эффективность действия катализатора, так как нарушается соотношение между катализатором и сажистыми образованиями. Такое явление ранее наблюдалось и для баллиститных порохов и ВВ [81, 83, 84].

При более высоком давлении катализатор увеличивает скорость горения всего лишь в 1,1 раза и почти не влияет на параметр v . УНТ же напротив с ростом

давления увеличивают скорость горения из-за высокого значения теплопроводности, так как высокотемпературная зона находится ближе к поверхности при повышенном давлении.

Рассмотрим влияние УНТ на скорость горения образца. Результаты представлены в таблице 3.11 и рисунках 3.21-3.22.

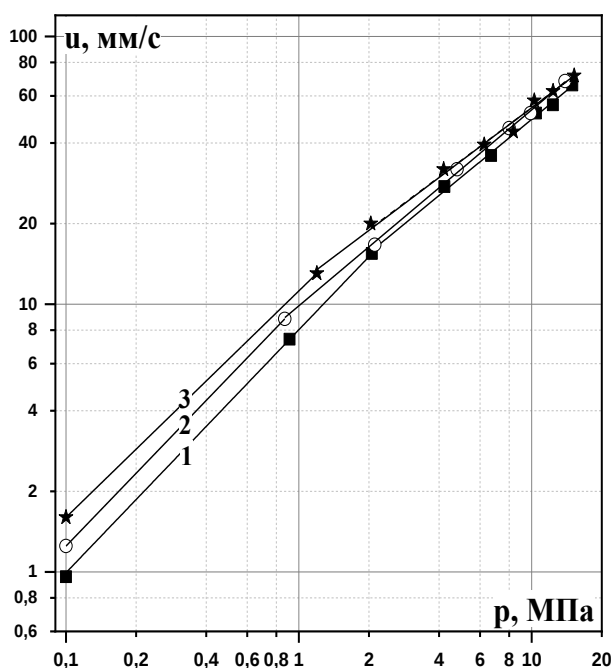


Рисунок 3.21 - Влияние УНТ на зависимость $U(P)$ базового образца №2 с $\alpha=0,99$: 1 – без УНТ; 2 – 1% УНТ; 3 – 3% УНТ

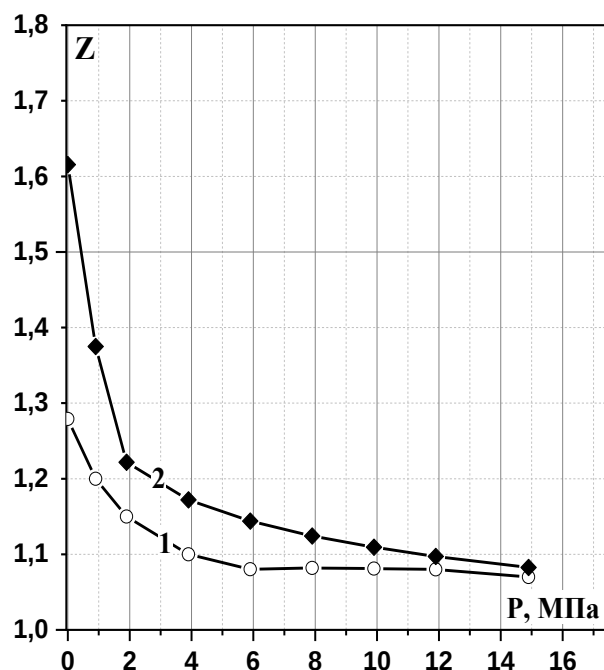


Рисунок 3.22 - Влияние УНТ на скорость горения базового образца №2 при различном давлении: 1 – 1% УНТ; 3 – 3% УНТ

Таблица 3.11 - Влияние различного количества УНТ на скорость горения базового образца №2

Количество УНТ	v	Δp , МПа	$U_{0,1}$, мм/с	$Z_{0,1}$	$U_1^{\text{кат}}$, мм/с	Z_1	$U_{10}^{\text{кат}}$, мм/с	Z_{10}
Без добавок	0,9	0,1-2	1,0	-	8,1	-	49,1	-
	0,7	2-15						
1% УНТ	0,9	0,1-1,1	1,3	1,3	9,3	1,2	53,2	1,1
	0,7	1,1-15						
3% УНТ	0,8	0,1-1,1	1,6	1,6	11,0	1,4	54,1	1,1
	0,7	1,1-15						

Из полученных результатов следует, что:

При атмосферном давлении 1 % УНТ оказывают слабое влияние на скорость горения базового образца №2 ($Z_{0,1} = 1,3$), а 3% увеличивают скорость в 1,6 раз. С увеличением давления влияние УНТ уменьшается и при 10 МПа значение Z для всех этих образцов равно $\sim 1,1$. Это очевидно связано с тем, что при повышении давления возможности образования сажистого каркаса, из продуктов пиролиза

полимера и УНТ, обладающего повышенной теплопроводностью, резко уменьшаются. Из-за увеличения скорости оттока газообразных продуктов горения и их плотности (скорость горения образца 2 при 10 МПа в ~ 5.5 раза выше, чем образца с $\alpha=0,54$). Такая закономерность характерна при катализе горения баллистических порохов и индивидуальных веществ [81, 83, 84].

Аналогично, как и с образцом $\alpha=0,54$, рассмотрим влияние порошкообразного катализатора в индивидуальном виде и совместно с УНТ на образец с более дисперсным ПХА. Результаты представлены на рисунках 3.23-3.24 и в таблице 3.12.

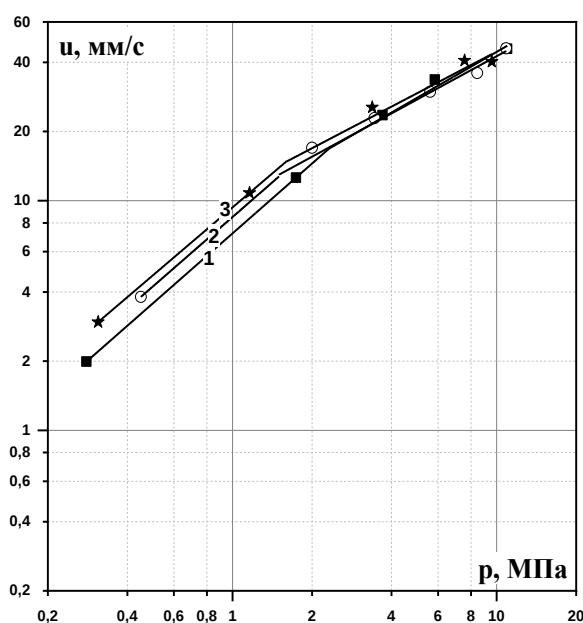


Рисунок 3.23 - Влияние 2% ФМС на скорость горения образца с более дисперсным ПХА:
1 – без добавок; 2 – 2%ФМС; 3 – 2%ФМС+1%УНТ

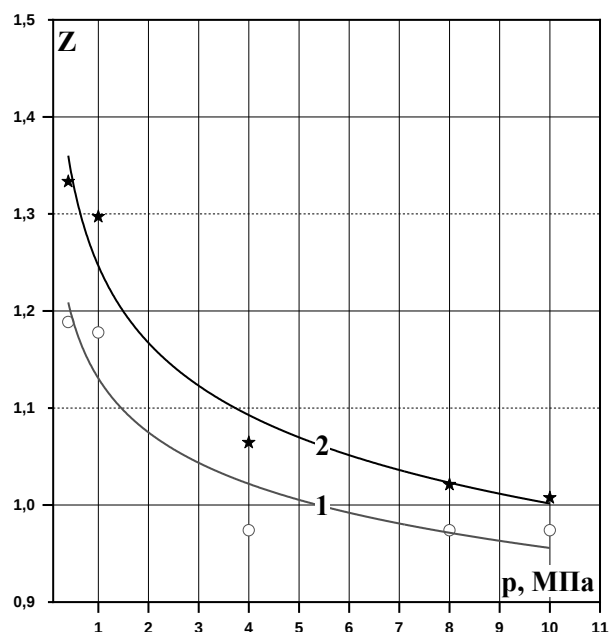


Рисунок 3.24 - Зависимость эффективности действия добавок от давления:
1 – 2%ФМС; 2 – 2%ФМС+1%УНТ

Таблица 3.12 - Влияние 1% УНТ на эффективность действия 2%ФМС

Добавка	v	Δp , МПа	$U_{0,4}$, мм/с	$Z_{0,4}$	U_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	1,01	0,3-2,3	2,9	-	44,0	-
	0,66	2,3-10				
2% ФМС	1,00	0,4-2	3,4	1,2	42,9	0,97
	0,66	2-10				
2% ФМС +1% УНТ	0,98	0,3-1,6	3,8	1,3	44,3	1,0
	0,60	1,6-10				

Как видно из полученных данных, также, как и для ДАФ-2, действие 2%ФМС проявляется только в узкой области давления от 0,4 до 2 МПа, выше 2 МПа добавка не оказывает никакого влияния на скорость горения базового образца.

Добавление к катализатору 1% УНТ также, как и для образца с менее дисперсным ПХА, несколько усиливает его эффективность, но также в узком диапазоне давления. Комбинированный катализатор выше 2 МПа не оказывает влияния на скорость горения базового образца, что приводит к некоторому снижению параметра v . В целом влияние порошкообразной добавки качественно схоже с влиянием катализаторов на скорость горения высококалорийных баллистических порохов [49].

В целом, влияние УНТ на горение образца с $\alpha=0,99$ кардинально отличается от влияния на горение образца с $\alpha = 0,54$, для которого значение Z с увеличением количества УНТ с 1 до 3% значительно возрастает с ростом давления.

3.3. Влияние добавок на параметры волны горения образца с $\alpha=0,54$

Влияние добавок на параметры волны горения образца с $\alpha=0,54$ определяли по методике [85] с помощью ленточных вольфрам-рениевых термопар П-образной формы с толщиной ~ 5 мкм и с плечом ~ 1 мм.

В начале экспериментально определяется «зависимость температуры от времени горения образца ($T(\tau)$), на которой отмечают характерную точку перегиба, которая соответствует выходу спая термопары из реакционного слоя к-фазы в газовую зону. Температуру этой точки принимают за температуру поверхности ($T_{\text{п}}$). Затем, зная скорость горения образца, зависимость $T(\tau)$ перестраивается в зависимость $T(x)$, полагая, что при $x = 0$, $T = T_{\text{п}}$ » [94].

На полученных осциллограммах четкого перегиба не наблюдается. Поэтому в соответствии с [35, 86] за температуру поверхности принимали температуру кипения дибутилфталата, как наиболее легколетучего компонента в составе образца. Она рассчитывалась по зависимости упругости паров от давления по формуле, предложенной в [87]: $\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -5248/T(\text{К}) + 12$ и при 3 МПа равна 686 К, а при 1 МПа – 646 К.

На всех кривых $T(x)$ отмечали следующие параметры: l^* - ширина прогретого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз (от $T_{\text{п}}$ до T^*); $\varphi = dT/dx$ – температурный градиент зоны над поверхностью горения, который необходим для расчета теплового баланса к-фазы; T_{max} – максимальная температура горения, χ – коэффициент температуропроводности ($\chi = u \cdot l^*$). Температурные профили представлены на рисунках 3.25-3.26, а результаты их обработки в таблице 3.13. Отметим, достаточно хорошую воспроизводимость результатов.

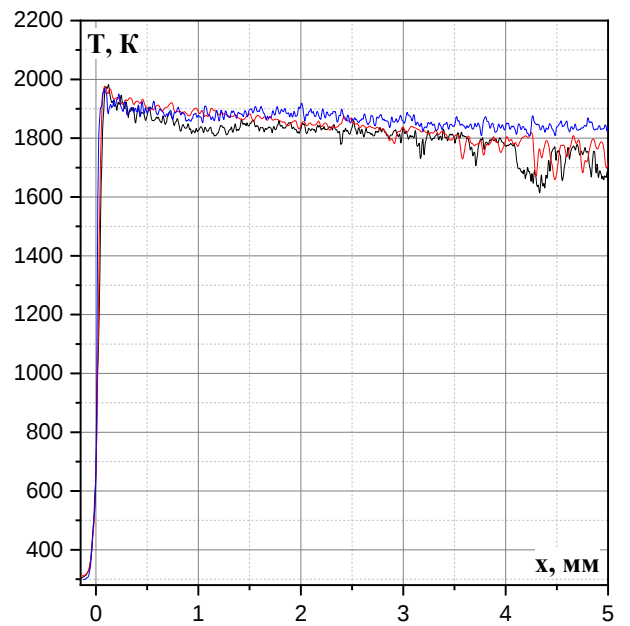
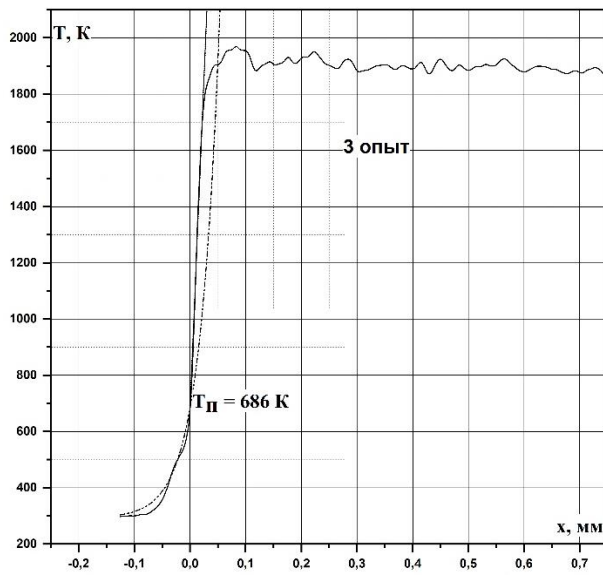
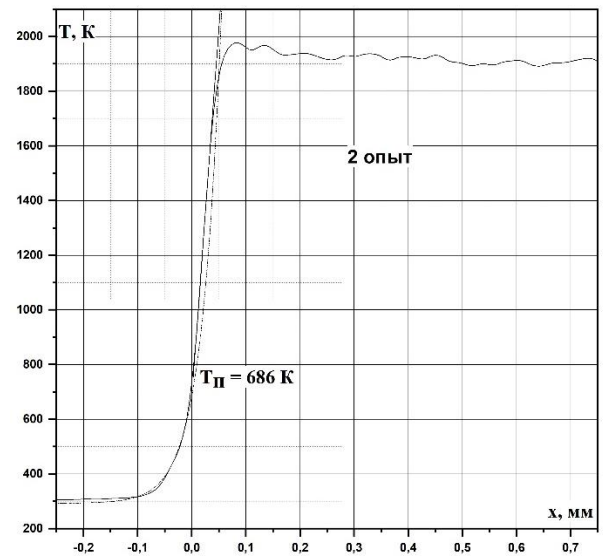
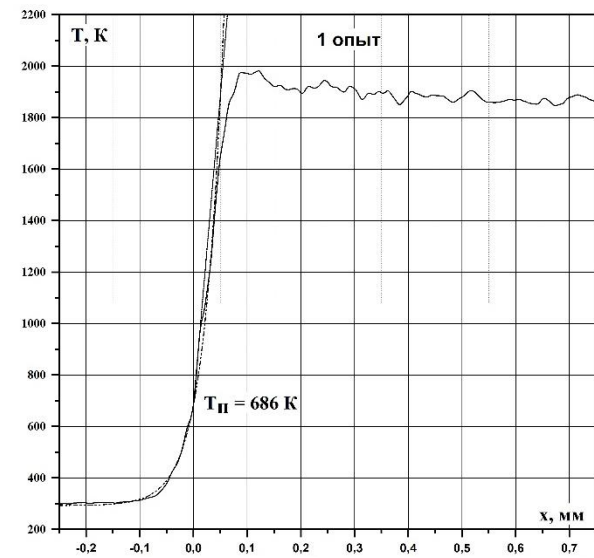


Рисунок 3.25 - Температурные профили в волне горения базового образца при 3 МПа

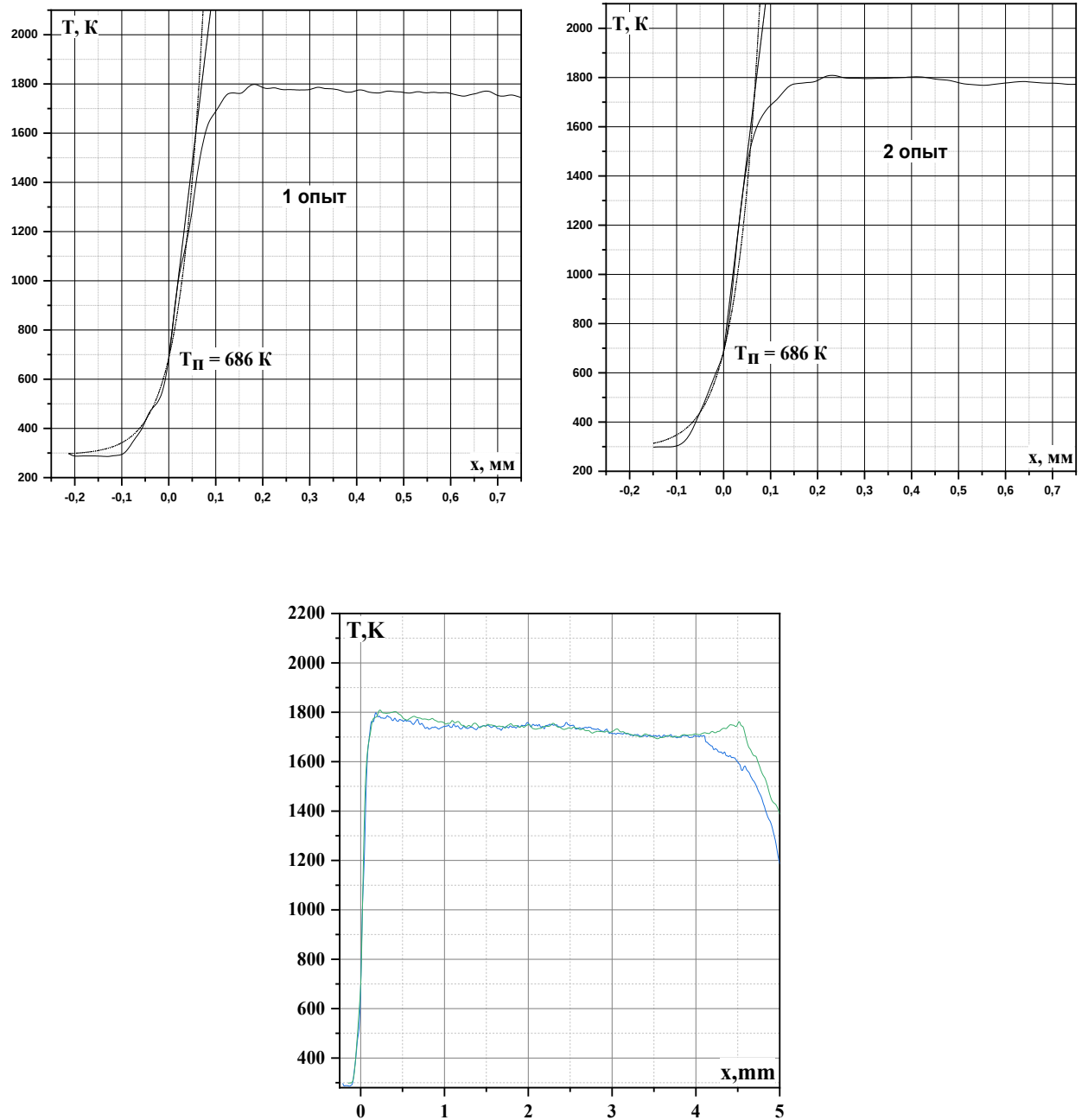


Рисунок 3.26 - Температурные профили в волне горения образца с 5% УНТ при 3 МПа

Таблица 3.13 - Параметры температурного профиля в волне горения образцов при $p = 3$ МПа

Параметры/Образцы	Без добавок	5%УНТ
U_3 , мм/с	5,0	9,0
T_n , К	686	686
T^* , К	438	438
l^* , мм	-0,002	-0,001
	0,035	0,049
	+0,02	+0,002
$\varphi \cdot 10^4$, К/см	-2,6	-1,2
	21,2	15,6
	+2,5	+1,0
$T_{расч}$, К	1868	1506
T_{max} , К	-2	-6
	1978	1802
	+6	+5
$T_{уст}$, К	-4	-2
	1819	1700
	+4	+6
l_{max} , мм	-0,005	-0,02
	0,09	0,2
	+0,005	+0,02
$l_{уст}$, мм	-0,38	-0,02
	2,85	3,35
	+0,38	+0,04
$\chi \cdot 10^{-3}$, см ² /с	-0,1	-0,1
	1,8	4,6
	+0	+0,1

Как видно из таблицы 3.13, образец без добавок имеет однопламенную структуру, градиент температуры в зоне над поверхностью имеет высокое значение

($21,2 \cdot 10^4$ К/см), что говорит о высокой скорости тепловыделения в этой зоне; максимальная экспериментальная температура горения (1978 К) на 110 К выше расчетной (1868 К) по программе REAL [82].

Для образца с УНТ значение ϕ в 1,4 раза меньше, чем для базового образца. Это связано с более высокой скоростью оттока газов от поверхности горения. Но это не означает, что скорость реакции в зоне каркаса меньше, чем для образца без УНТ. Расчёт показывает, что время (τ) повышения температуры от $T_{\text{п}}$ до $T = 1500$ К для обоих образцов практически совпадает и отличаются всего в 1,025 раза. ($\tau = l_{1500}/u_{\text{г}}$, $u_{\text{г}} = u_{\text{к}} \rho_{\text{к}} / \rho_{\text{г}}$, где l_{1500} – расстояние от $T_{\text{п}}$ до температуры 1500 К; $u_{\text{х}}$ – скорость движения газа и к-фазы, соответственно, $\rho_{\text{х}}$ – плотность газа и к-фазы, соответственно).

Особенностью волны горения этих образцов является то, что максимальная экспериментальная температура горения (T_{max}) превышает расчетную ($T_{\text{расч}}$) для базового образца на 110 К, а для образца с УНТ на 296 К. Это связано с тем, что в продуктах горения при T_{max} содержатся сажистые частицы, которые затем эндотермически взаимодействуют в широкой зоне с CO_2 : $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$, так как равновесие этой реакции при $T > 1500$ К и при давлении 10 МПа смещено вправо. В результате этого температура продуктов горения снижается: для базового образца почти до расчетной ($\Delta T \sim 49$ К), а для образца с УНТ до 1700К, которая на 194 К выше расчетной. Как показывает расчет в продуктах горения содержится ~ 4 моль/кг сажи. Такие профили получали в [43] при горении баллиститных порохов с пониженной энергетикой.

Температурные профили для образцов с 2%ДАФ-2 в индивидуальном виде и в сочетании с УНТ представлены на рисунках 3.27-3.28, а результаты их обработки в таблице 3.14. Их проводили при меньшем давлении (1 МПа), т.к. при давлении 3 МПа скорость горения образцов значительно превышает предельное значение (в 2-3 раза) для получения достоверных результатов [88].

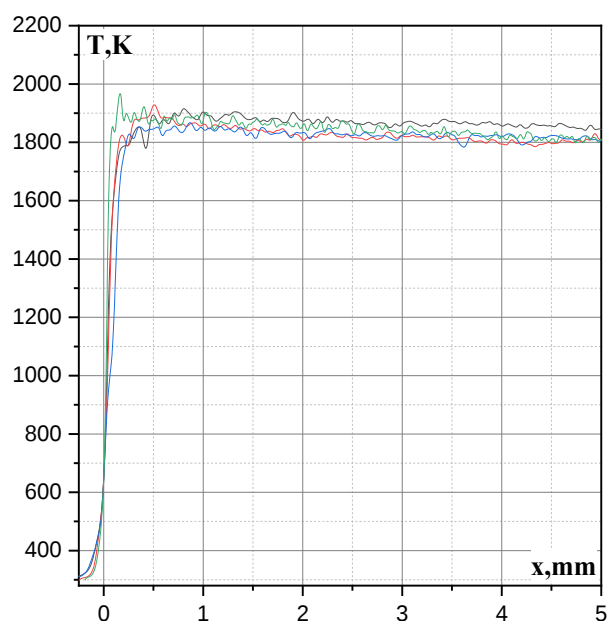


Рисунок 3.27 - Температурные профили в волне горения образца с 2%ДАФ-2 при 1 МПа

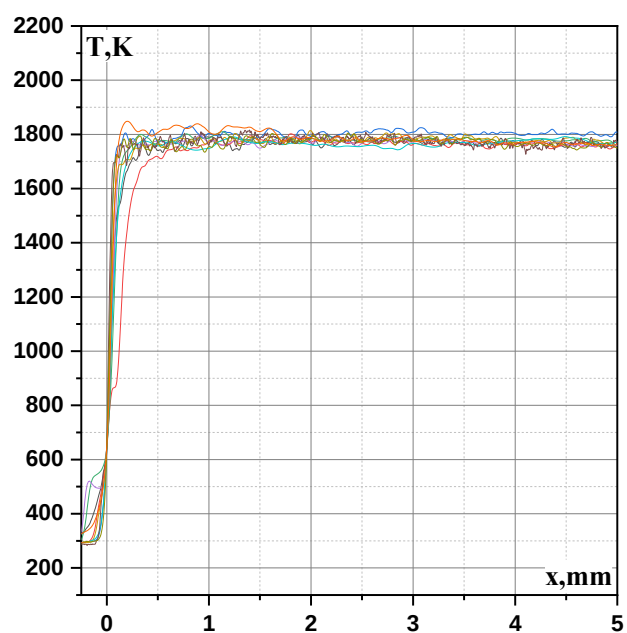


Рисунок 3.28 - Температурные профили в волне горения образца с 2%ДАФ-2+3%УНТ при 1 МПа

Таблица 3.14 - Параметры температурного профиля в волне горения образцов при $p=1\text{МПа}$

Параметры/Образцы	2%ДАФ-2	2%ДАФ-2+3%УНТ
U_3 , мм/с	6,6	9,0
T_n , К	646	646
T^* , К	423	423
l^* , мм	-0,005 0,029 +0,01	-0,011 0,043 +0,016
$\varphi \cdot 10^4$, К/см	-1,5 11,2 +2,4	-0,9 15,3 +1
$T_{\text{расч}}$, К	1746	1532
T_{max} , К	-50 1916 +62	-18 1798 +34
$T_{\text{уст}}$, К	-2 1766 +3	-3 1764 +1
l_{max} , мм	+0,14 0,656 -0,14	+0 0,175 -0
$\chi \cdot 10^{-3}$, см ² /с	-0,3 1,9 +0,7	-1,0 3,9 +1,4

Из таблицы 3.14 видно, что УНТ повышают градиент температуры в зоне каркаса (в 1,4 раза) несмотря на то, что образец с ДАФ-2 имеет меньшую скорость горения. Так же как и для образцов с УНТ и без него при 3 МПа экспериментальная температура горения образца с катализатором и образца с катализатором и УНТ превышает расчетную (на 170 К и на 266К соответственно), которые затем понижаются до $T_{\text{уст}}$: для образца с катализатором $T_{\text{уст}}$ близка к расчетной (на 20 К

меньше), а для образца с ДАФ-2+УНТ значение $T_{уст}$ меньше на 214 К. Это обусловлено более низкой температурой в зоне продуктов горения этого образца, в которой протекает эндотермическая реакция $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$, по сравнению с образцом только с ДАФ-2. У образца с ДАФ-2 максимальная температура в зоне продуктов горения равна 1916 К, а для образца с катализатором и УНТ – 1798 К. Из этого следует, что при 1 МПа УНТ вероятно не успевают полностью прореагировать с CO_2 . Расчёт показывает, что при $T_{уст}$ в продуктах горения содержится ~3 молей углерода.

3.4.Электронно-микроскопические исследования поверхности горения погашенных образцов с $\alpha = 0,54$

3.4.1. Электронно-микроскопические исследования образцов на основе ПХА с размером частиц 22-25 мкм

С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского электронно-зондового микроанализа исследованы структура и элементный состав поверхности горения погашенных образцов. Результаты представлены на рисунках 3.29-3.34 и в таблице 3.15. Гашение проводили при давлении 1 и 3 МПа.

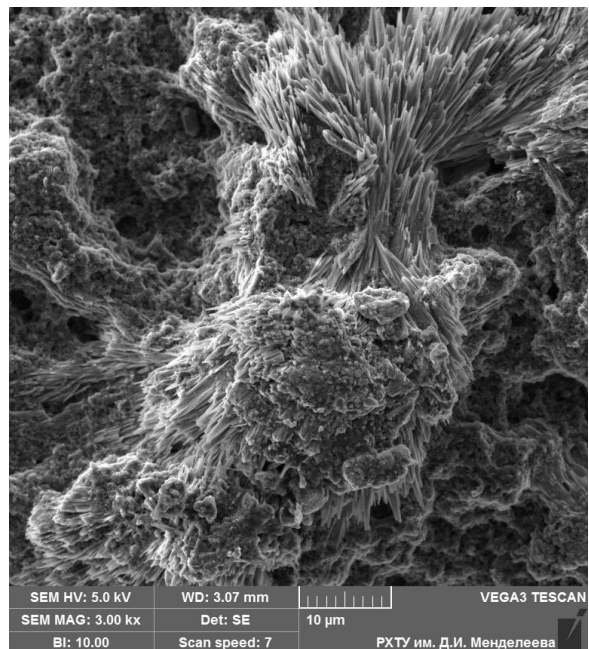
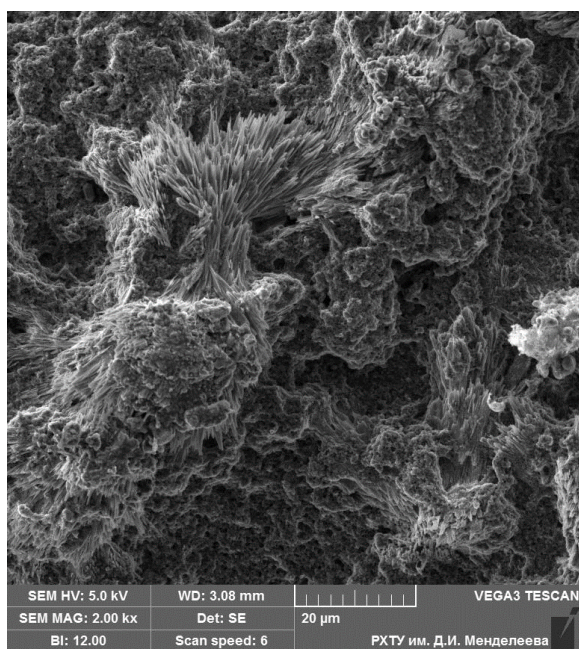
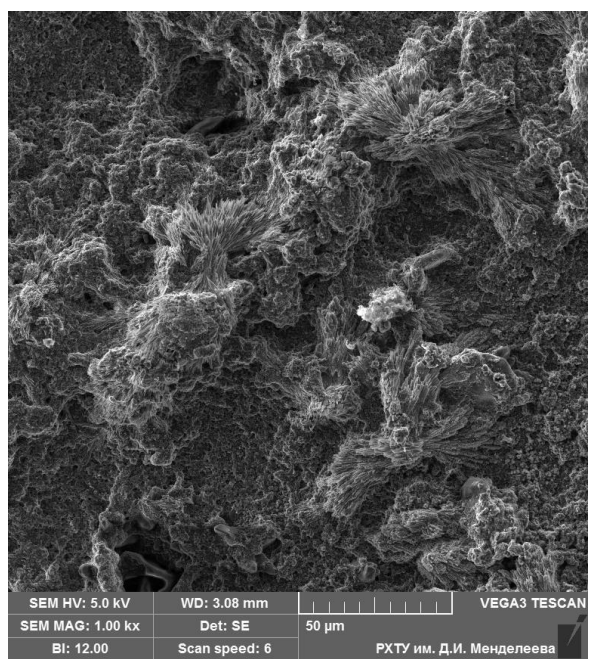
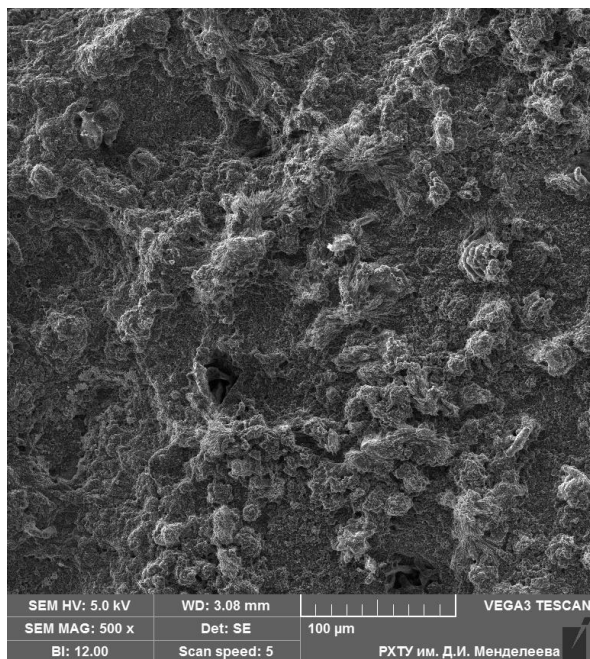


Рисунок 3.29 - Структура поверхности горения образца без добавок, погашенного при $P = 3$ МПа

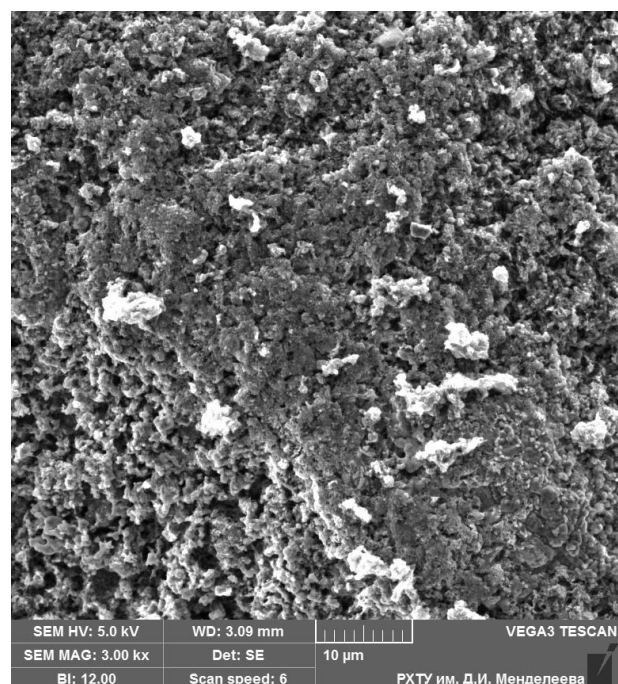
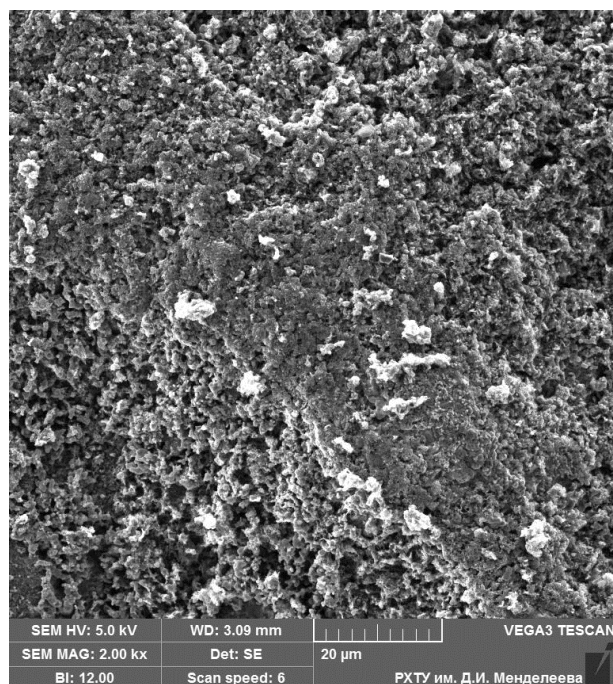
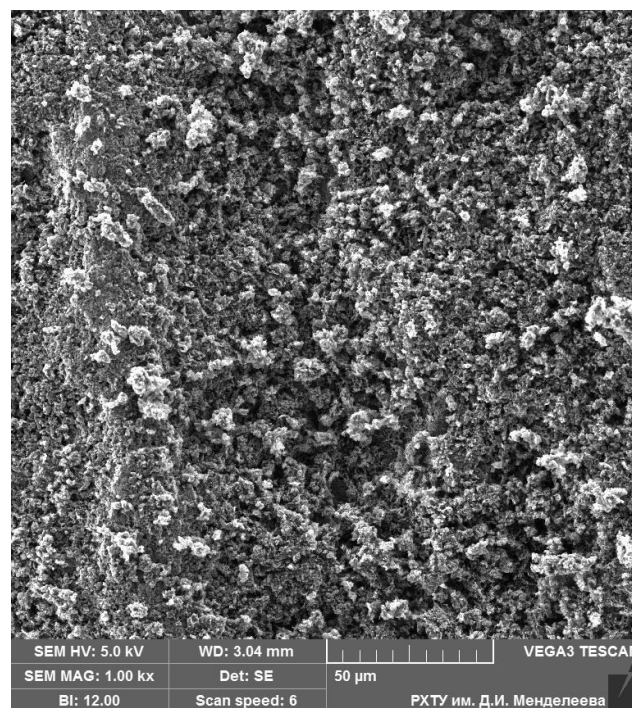
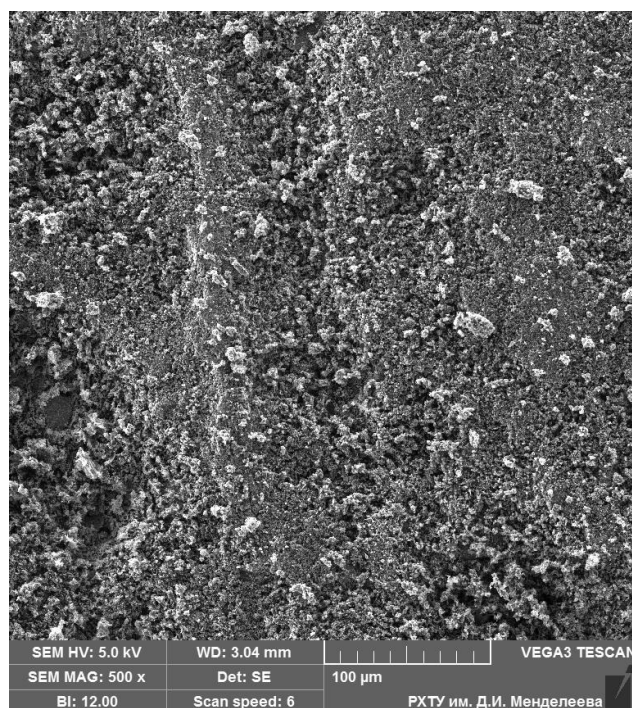


Рисунок 3.30 - Структура поверхности горения образца с 5% УНТ, погашенного при $P = 3$ МПа

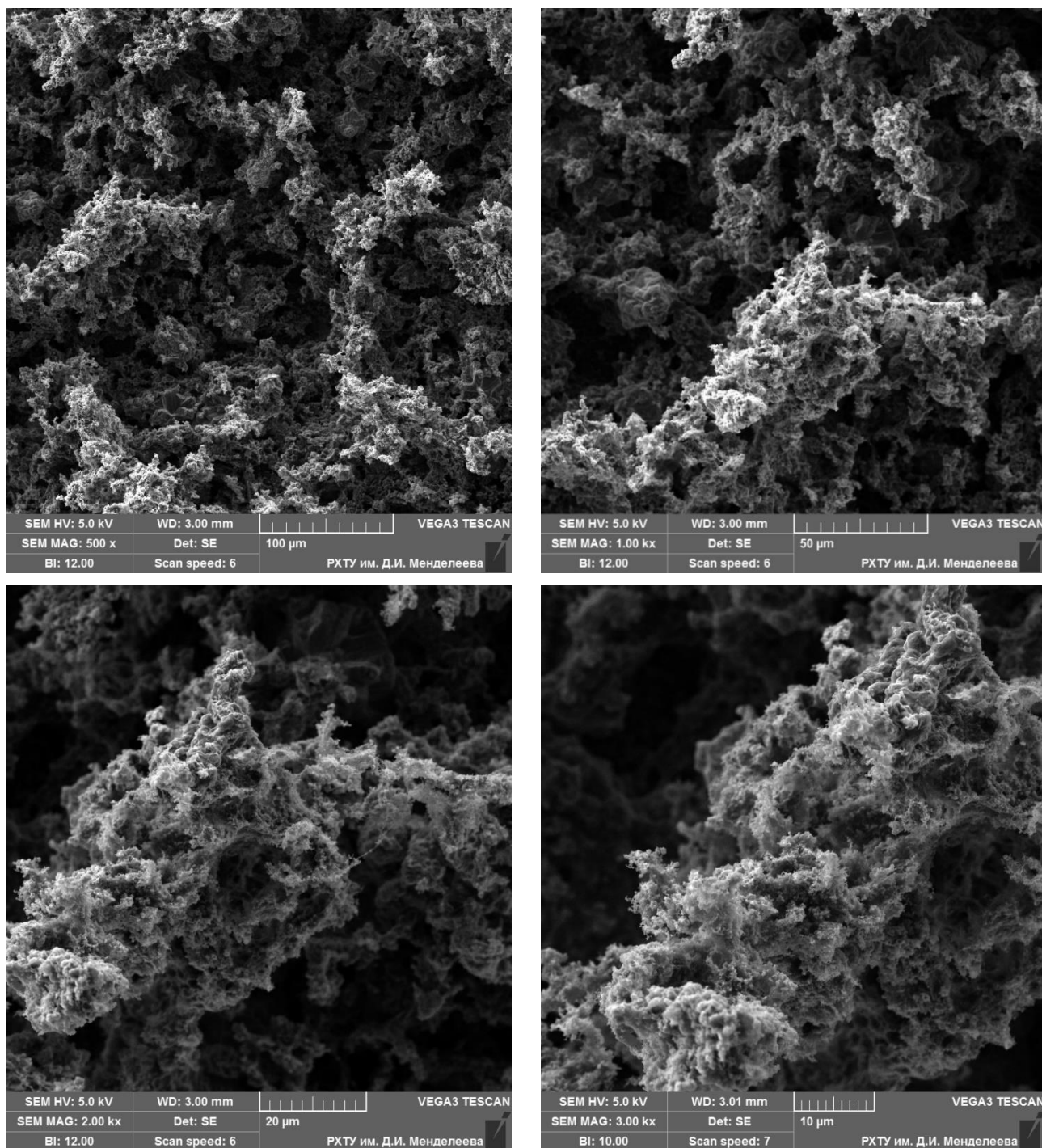


Рисунок 3.31 - Структура поверхности горения образца с 5% сажи, погашенного при $P = 3$ МПа

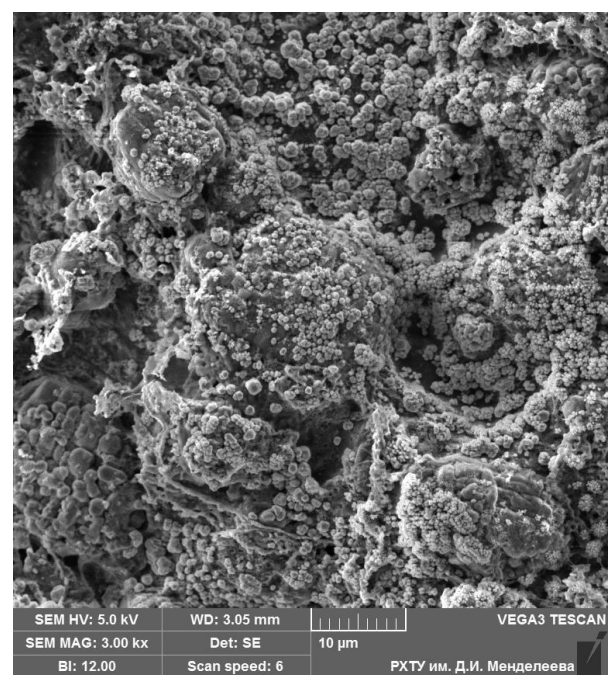
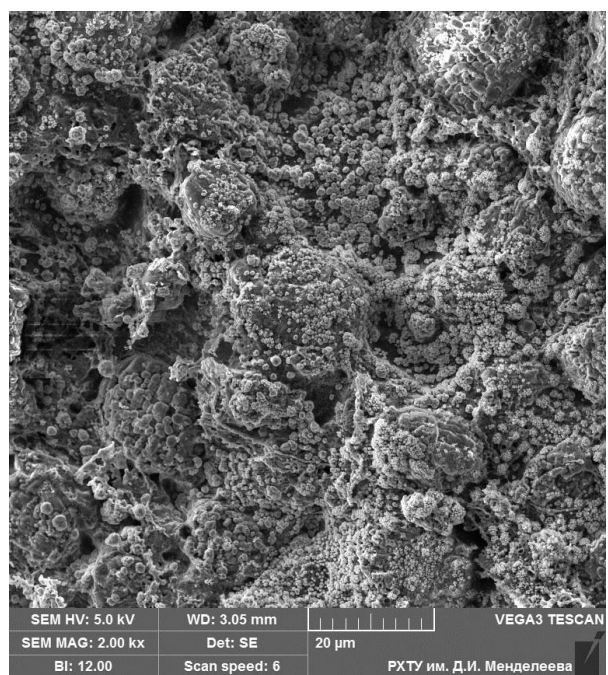
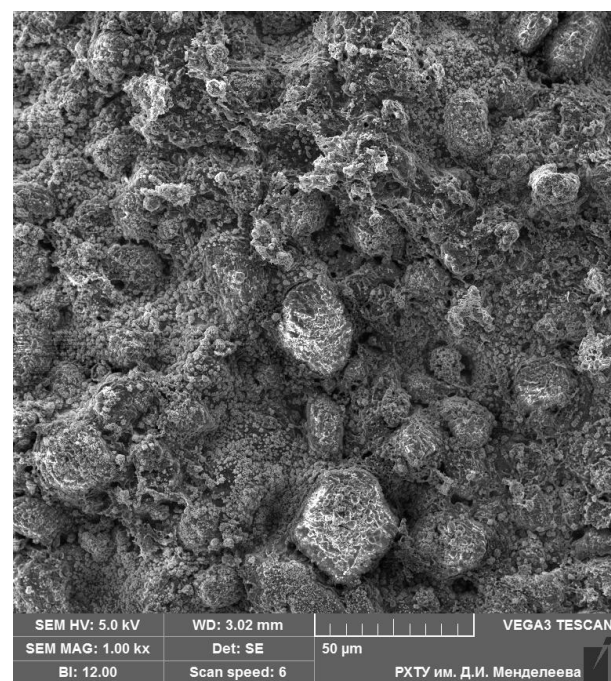
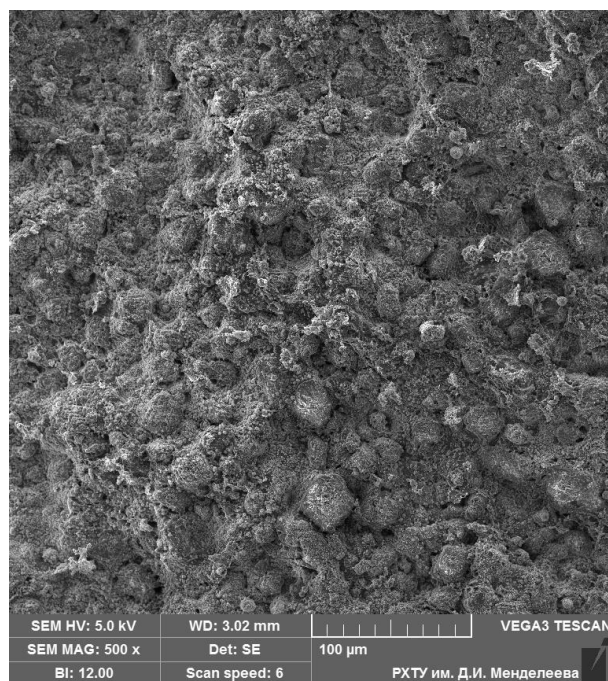


Рисунок 3.32 - Структура поверхности горения образца с 2% ДАФ-2, погашенного при $P = 1$ МПа

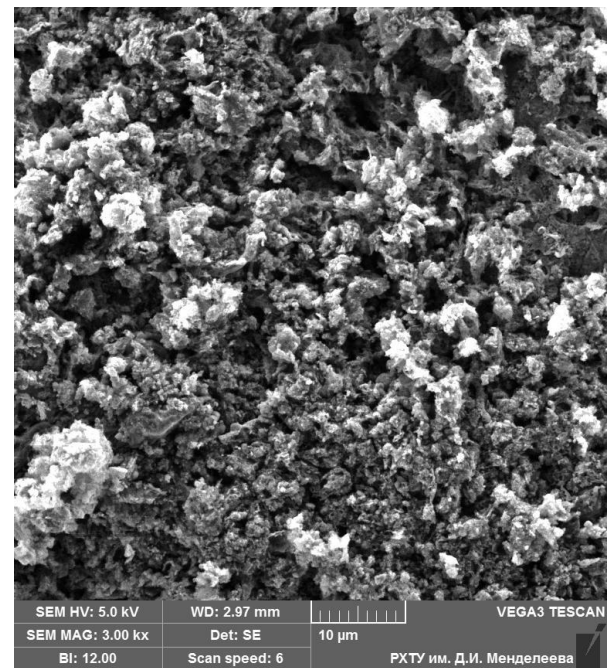
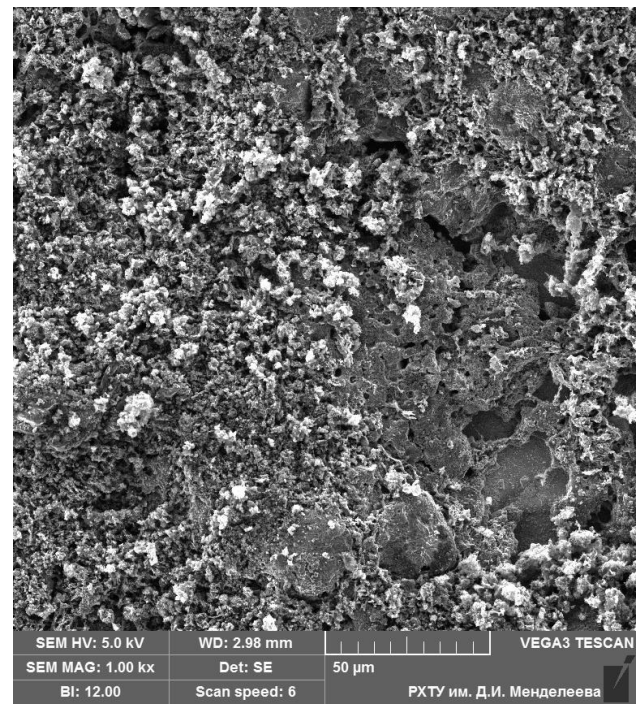
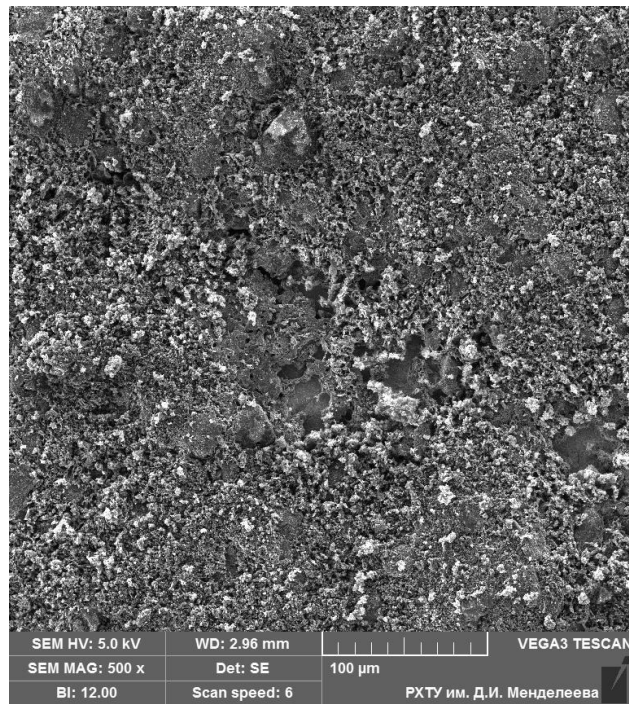


Рисунок 3.33 - Структура поверхности горения образца с 2%ДАФ-2 +3% УНТ, погашенного при $P = 1$ МПа

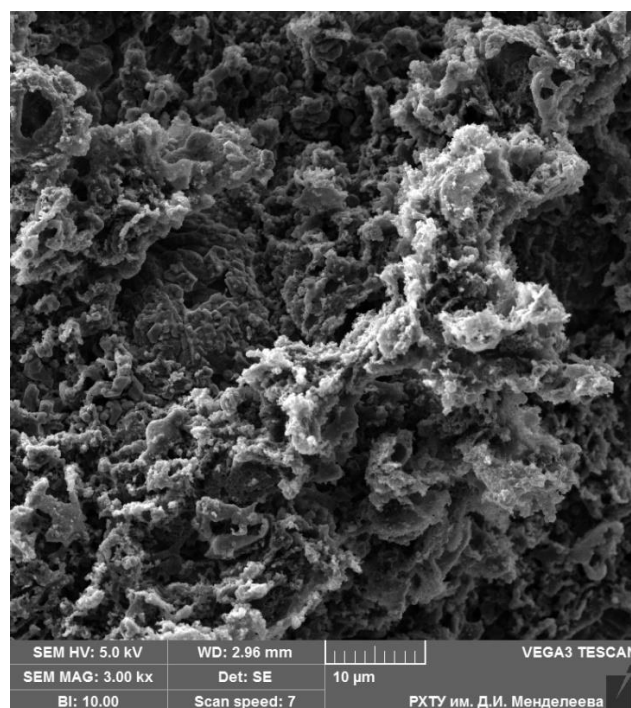
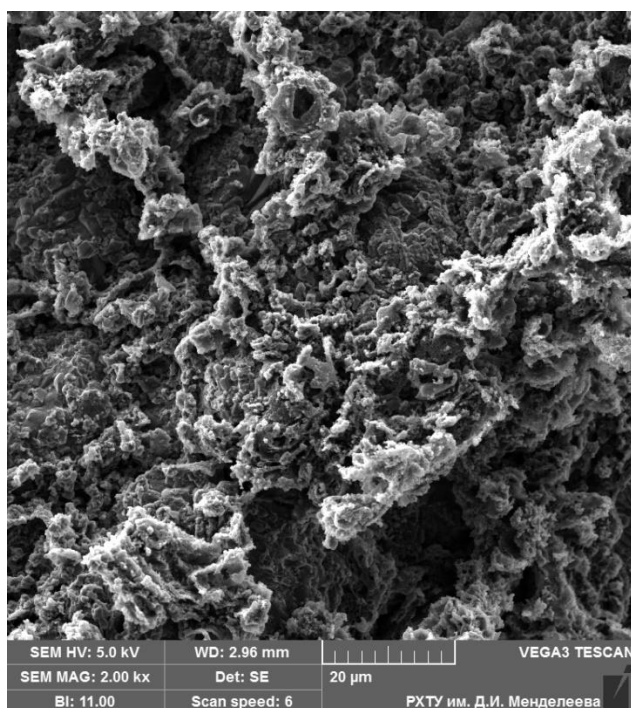
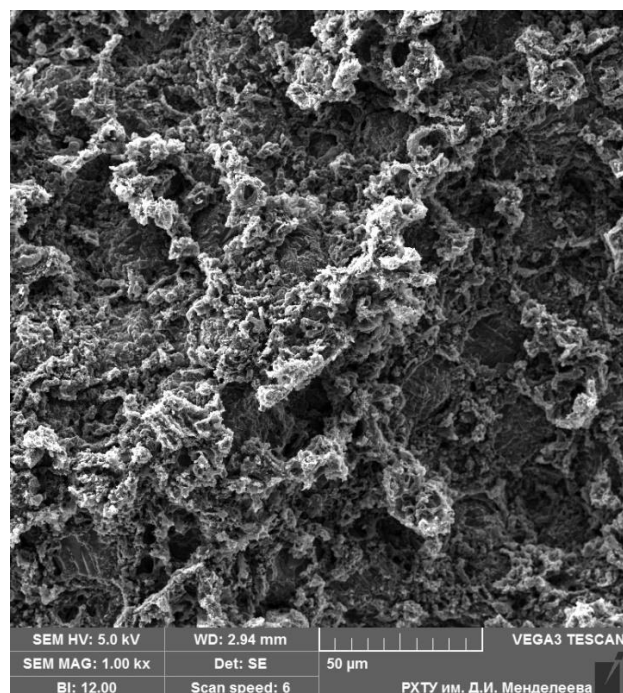
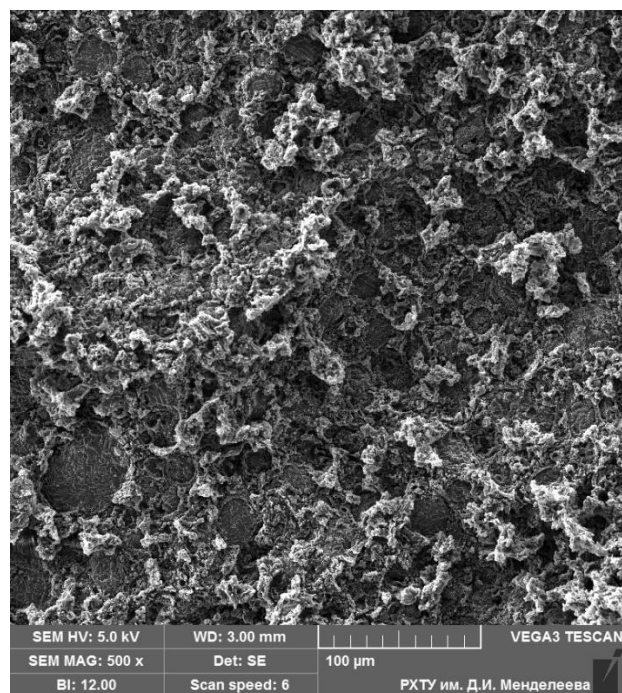


Рисунок 3.34 - Структура поверхности горения образца
2% ДАФ-2+3% сажи, погашенного при $P = 1$ МПа

Таблица 3.15 - Элементный состав поверхности горения погашенных образцов

Образец	Р, МПа	α^* , %	h, мкм	Масс, %						
				C	N	O	F	Cl	Ca	Fe
Без добавок	3	50	5	55,19	10,28	14,27	4,96	15,26	0,04	-
5% УНТ	3	95	10	57,19	12,16	7,49	1,78	21,32	0,06	-
5% сажи	3	95	150	76,78	-	9,65	0,40	13,15	0,02	-
2% ДАФ-2	1	80	10	34,37	14,13	28,38	6,84	14,09	0,09	2,10
2% ДАФ-2 +3% УНТ	1	90	20	52,58	9,02	16,00	7,03	14,08	0,02	1,27
2% ДАФ-2 +3% сажи	1	80	50	64,54	4,78	11,89	5,26	13,28	0,02	0,33
Исходный состав 2% ДАФ-2 +3% УНТ	-	-	-	45,61	3,92	32,83	0,40	9,92	0,05	0,45

α^* , % - степень покрытия сажистым каркасом поверхности горения погашенного образца; h_k , мкм — высота каркаса;

Электронно-микроскопические исследования показали следующее:

Образец без добавок, Р= 3 МПа.

Поверхность горения эталонного образца неровная с углублениями и возвышенностями. На ней наблюдаются агломераты различной формы и размеров, расположенные по-отдельности и группами.

Частицы ПХА с повышенным содержанием Cl (до 35%_{масс}) имеют размер до 25 мкм. На некоторых участках просматриваются «пустые гнезда», размер которых соответствует размерам частиц ПХА.

На частицах ПХА и на участках между ними наблюдается большое количество круглых сажистых частиц размером 0,1-5 мкм. Сажистый каркас высотой до 5 мкм покрывает ~ 50% поверхности горения.

По сравнению с исходным непогашенным образцом (таблица 3.43) на поверхности горения увеличивается содержание C, N, F (в ~12 раз), Cl и снижается содержание O.

Образец с 5% УНТ, Р= 3 МПа.

При горении образца с 5% УНТ на поверхности горения образуется сажистый каркас высотой 10 мкм, покрывающий ~95% поверхности горения.

Хорошо просматриваются частицы ПХА размером до 25 мкм и «пустые гнезда» такого же размера, а также круглые сажистые частицы размером 0,1-5 мкм. Высота каркаса ~10 мкм.

На поверхности горения увеличивается содержание С, N, F, Cl и снижается содержание О по сравнению с исходным незагаженным образцом.

Образец с 5% сажи, P= 3 МПа

На поверхности горения погашенного образца наблюдается хорошо разветвленный сажистый каркас высотой до 150 мкм, покрывающий 95% поверхности.

На некоторых участках поверхности просматриваются частицы ПХА размером до 40 мкм, покрытые сажей.

По сравнению с составом (таблица 3.43) погашенного образца без добавок на поверхности увеличивается содержание С, снижается содержание О, исчезает N. Накопление F на поверхности не наблюдается.

Образец с 2% ДАФ-2, P=1 МПа

На загашенной поверхности горения хорошо видны частицы ПХА, в основном, вытянутой формы, максимальный размер которых ~30 мкм. Большинство частиц и «пустых гнезд» имеют размер 10-15 мкм.

Сажистый каркас высотой до 10 мкм покрывает ~80% поверхности. Он наблюдается как на поверхности частиц ПХА, так и на участках между ними.

С введением в состав ДАФ-2 на поверхности горения по сравнению с незагаженным образцом (таблица 3.43) снижается содержание С, возрастает содержание N, количество О и Cl практически не меняется. На поверхности существенно увеличивается содержание F и Fe.

Образец с 2% ДАФ-2+3% УНТ, P=1 МПа.

На поверхности горения этого образца образуется густой хорошо разветвленный каркас высотой до 20 мкм, покрывающий ~90% поверхности горения.

Частицы ПХА имеют вытянутую форму и размер до 25 мкм.

На поверхности горения состава с комбинированным катализатором (таблица 43) ~в 3 раза увеличивается содержание Fe: с 0,45%_{масс} в исходном составе до 1,27%_{масс}. Распределение катализатора на поверхности горения неравномерное.

Также, как и для образца только с ДАФ-2, на поверхности горения существенно (~в 17 раз) увеличивается содержание F. По сравнению с образцом, содержащим только ДАФ-2, на поверхности увеличивается содержание C, уменьшается количество N и O. Содержание Cl не изменяется.

Образец с 2% ДАФ-2+3% сажи, P=1 МПа.

На погашенной поверхности данного образца наблюдается более плотный сажистый каркас высотой до 50 мкм, который покрывает ~80% поверхности.

На некоторых участках поверхности видны частицы ПХА размером до 20 мкм, покрытые сажей.

По сравнению с образцами, содержащими 2% ДАФ-2 и 2% ДАФ-2 + 3% УНТ на поверхности горения увеличивается содержание C, снижается содержание N и O. Наблюдается накопление F. Содержание Fe на каркасе снижается до 0,33%_{масс}.

На основании полученных данных можно рассчитать степень накопления частиц железа на каркасе по сравнению с его содержанием в реакционном слое (таблица 3.16):

$$M = m_{\text{Fe}}^{\text{каркас}} / m_{\text{Fe}}^{\text{р.с}}$$

Таблица 3.16 - Накопление катализатора на каркасе при 1 МПа

Образец	u, мм/с	l _{р.с.} , мкм	m _{Fe} ^{р.с.} ·10 ⁴ , г	m _{Fe} ^{каркас} ·10 ⁴ , г	M
2% ДАФ-2	6,6	2,88	0,020	0,302	14,9
2% ДАФ-2 + 3% УНТ	9,0	4,33	0,031	0,410	13,4
2% ДАФ-2 + 3% сажи	6,7	3,13	0,022	0,211	9,6

l_{р.с.}, мкм – высота реакционного слоя;

m_{Fe}^{р.с.}, г – масса Fe в реакционном слое;

m_{Fe}^{каркас}, г – масса Fe на каркасе;

Для образца с катализатором и УНТ масса железа на каркасе в 1,36 раза больше, чем для образца только с катализатором и, соответственно, скорость

горения больше (в 1,36 раза). Однако степень накопления Fe на каркасе несколько (в 1,11 раз) меньше, чем для образца с катализатором. Это обусловлено тем, что для образца с катализатором и УНТ, прогретый и реакционный слой к-фазы в $\sim 1,5$ раза больше, чем для образца только с катализатором без УНТ. Вероятно, это связано с тем, что сами УНТ, обладая повышенной теплопроводностью [53, 54], увеличивают теплопроводность полимерного связующего [90-92], что приводит к расширению прогретого и реакционного слоя.

По данным СЭМ исследований и параметрам волны горения можно оценить коэффициент теплопроводности каркаса, образованного из продуктов пиролиза полимера (ПВБ) и УНТ, и с использованием его значения рассчитать тепловой баланс образцов (таблица 3.17).

Как уже отмечалось, за температуру поверхности горения образца с $\alpha=0,54$ принималась температура кипения ДБФ и при давлении 3 МПа она равна 686 К.

При такой температуре в реакционном слое к-фазы экзотермические реакции не могут происходить, так как степень распада ПХА (η) мала и составляет всего 0,1%. Расчет η проводили по следующей формуле:

$$\eta = 1 - \exp^{-k\tau},$$

где $k = k_0 \exp^{-E_a/RT_p}$ – константа скорости распада ПХА,
 τ – время существования реакционного слоя равное $l_{p.c.}/u$;
 $l_{p.c.} = RT_p^2 \cdot I^*/E_a(T_p - T_0)$ [85]; ($E_a = 133,8$ кДж/моль; $k_0 = 10^{9.0}$ [24]).

Тогда тепловой баланс можно записать в следующем виде и рассчитать значение λ :

$$C_p (T_p - T_0) + Q_{\text{исп.ДБФ}} = q_\lambda = (\lambda/\rho \cdot u) \cdot dT/dx,$$

где C_p – теплоемкость смесового образца – 1,254 Дж/г·К; T_p – температура поверхности (К); $Q_{\text{исп.ДБФ}}$ – тепло, затрачиваемое на испарение дибутилфталата (335,8 Дж/г); λ – значение коэффициента теплопроводности каркаса (Дж/см с К); ρ – плотность образца (г/см³); u – скорость горения (см/с); dT/dx – градиент температуры (К/см)

Расчет экспериментального значения коэффициента теплопроводности проводили следующим образом:

Для образца с 5%УНТ расчет проводился по формуле [94]:

$$\lambda_{c-газ} = \left(1 - \frac{1 - \beta_c}{\frac{1}{\frac{\lambda_{газ}}{1 - \frac{\lambda_{газ}}{\lambda_c}} - \frac{\beta_c}{3}}} \right) \cdot \lambda_c,$$

где $\lambda_{газ}$ - коэффициент теплопроводности газа, который рассчитан по формуле $\lambda = (0,167 \sqrt{T_p} - 2,67) \cdot 10^{-4}$ кал/см·с·К при температуре поверхности, предложенной в [85, 96] для газовой зоны баллистических топлив (без каркаса). λ_c - коэффициент теплопроводности сажистых образований; $\lambda_c = 23,4 \cdot 10^{-4}$ Дж/(см·с·град) [93]. β_c - объемная доля углерода на поверхности горения.

Для образца с катализатором расчет проводился в 2 этапа. Сначала учитывалось влияние сажистых образований ($\lambda_{газ-с}$), а затем влияние Fe по формуле:

$$\lambda_{газ-с-Fe} = \left(1 - \frac{1 - \beta_{Fe}}{\frac{1}{\frac{\lambda_{газ-с}}{1 - \frac{\lambda_{газ-с}}{\lambda_{Fe}}} - \frac{\beta_{Fe}}{3}}} \right) \cdot \lambda_{Fe},$$

где, $\lambda_{газ-с}$ - коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения катализированного образца, содержащего только сажистые образования; λ_{Fe} - коэффициент теплопроводности Fe; β_{Fe} - объемная доля железа на каркасе

$$\lambda_{Fe} = 51,9 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/(см·с·град)}.$$

Расчёт коэффициентов теплопроводности зоны над поверхностью горения образцов проводился по методике [96]. Показано, что коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения катализируемых образцов ($\lambda_{газ-с-Fe}$) значительно (в 4,6 и 4,4 раз) больше $\lambda_{газ} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ Дж/см·с·К при $T_p = 646$ К. 5% УНТ увеличивают коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения в ~3 раза.

Таблица 3.17 - Коэффициент теплопроводности зоны над поверхностью горения и тепловой баланс горения образцов

Параметры	Без добавок	5% УНТ	2%ДАФ-2	2%ДАФ-2+3%УНТ
Р, МПа	3	3	1	1
С _р , Дж/г	1,254	1,254	1,254	1,254
Т _п , К	686	686	646	646
Левая часть = $Q_{\Sigma} = C_p (T_p - T_0) + Q_{\text{исп.ДБФ}}$	539,6	539,6	489,5	489,5
ρ , г/см ³	1,57	1,57	1,57	1,57
U, см/с	0,5	0,93	0,66	0,9
$\varphi \cdot 10^{-4}$, К/см	21,2	15,1	11,2	15,3
$\lambda_{\text{расч}} \cdot 10^4$, Дж/см·с·К	20	52	45	45
$\lambda_{\text{эксп}} \cdot 10^4$, Дж/см·с·К	18,02	20,47	31,1	29,6

Отметим, что для образца без добавок полученное в данной работе значение $\lambda = 20 \cdot 10^{-4}$ Дж/см·с·К близко к значению λ сажистых образований, полученных в [93]. Основной результат заключается в том, что 5% УНТ увеличивают значение λ в 2,6 раза и за счет этого повышается скорость горения несмотря на то, что максимальная температура горения образца с УНТ существенно ниже температуры горения базового образца. Полученные данные о том, что УНТ увеличивают λ каркаса, качественно согласуются с данными работ [90-92], в которых отмечается, что УНТ значительно повышают коэффициент теплопроводности полимерных композиций.

В результате проведенных исследований экспериментально установлено, что катализ изученных образцов на основе ПХА происходит по такому же механизму, как и для баллистических порохов, т.е. на поверхности горения, образуется сажистый каркас, состоящий из конденсированных продуктов пиролиза связующего, который покрывает частицы ПХА и участки поверхности между ними и на котором происходит накопление частиц катализатора. Углеродные нанотрубки способствуют образованию более плотного и развитого углеродного каркаса и повышают его теплопроводность, в результате этого усиливается действие

катализатора. Именно за счет повышенной теплопроводности УНТ в индивидуальном виде повышают скорость горения изученных образцов. При этом их влияние усиливается с ростом давления, в отличие от катализатора. Сажа способствует формированию каркаса и накоплению катализатора, но она не увеличивает скорость горения исследуемых топлив.

3.4.2. Электронно-микроскопические исследования поверхности горения погашенных образцов с размером частиц ПХА 7-11 мкм

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского электронно-зондового микроанализа (РЭМ) исследованы структура и состав поверхности горения погашенных образцов топлив без добавок и с 5% УНТ, с 20% CuO. Результаты представлены на рисунках 3.35-3.38 и в таблице 3.18. Гашения проводили при 0,1 МПа и 8 МПа.

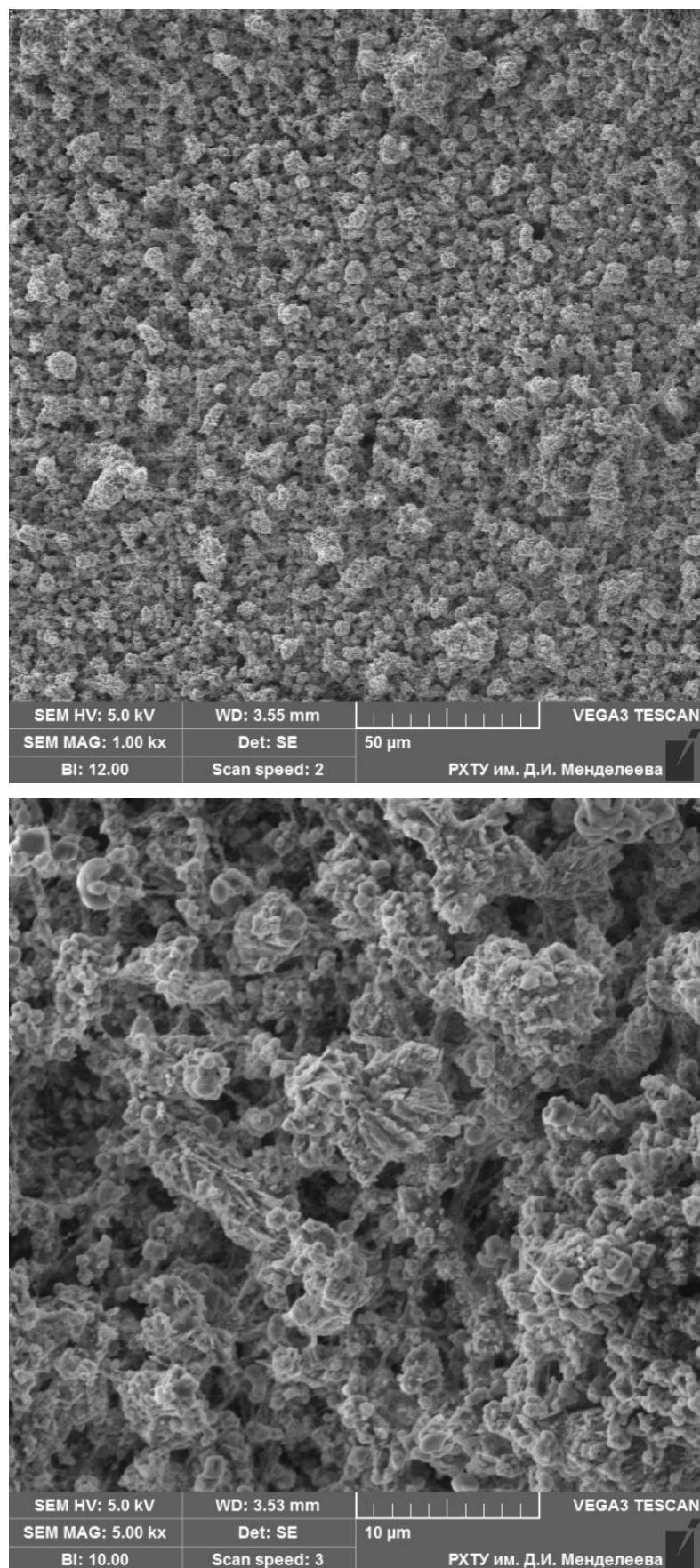


Рисунок 3.35 – Структура поверхности горения образца с 20% CuO , загашенного при $p = 0,1$ МПа

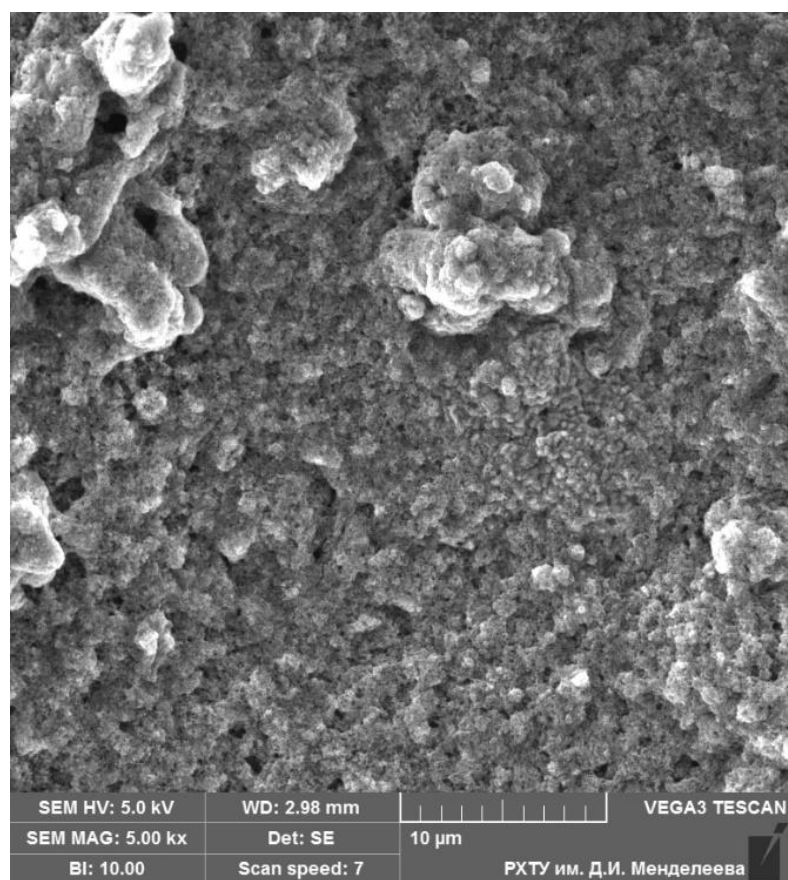
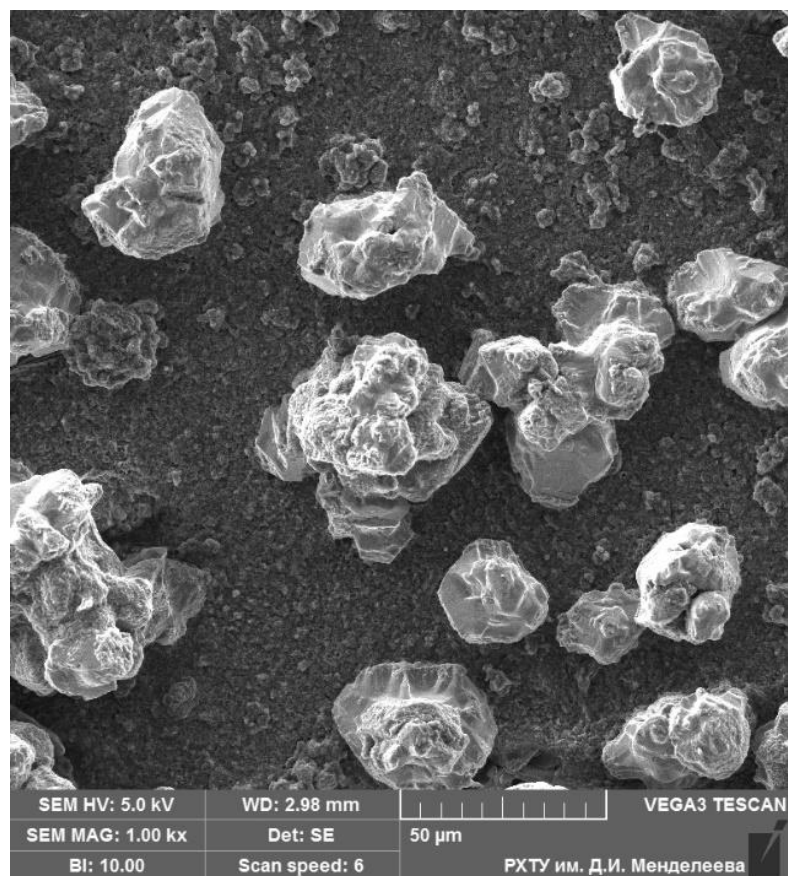


Рисунок 3.36 – Структура поверхности горения образца без добавок, загашенного при $p = 8$ МПа

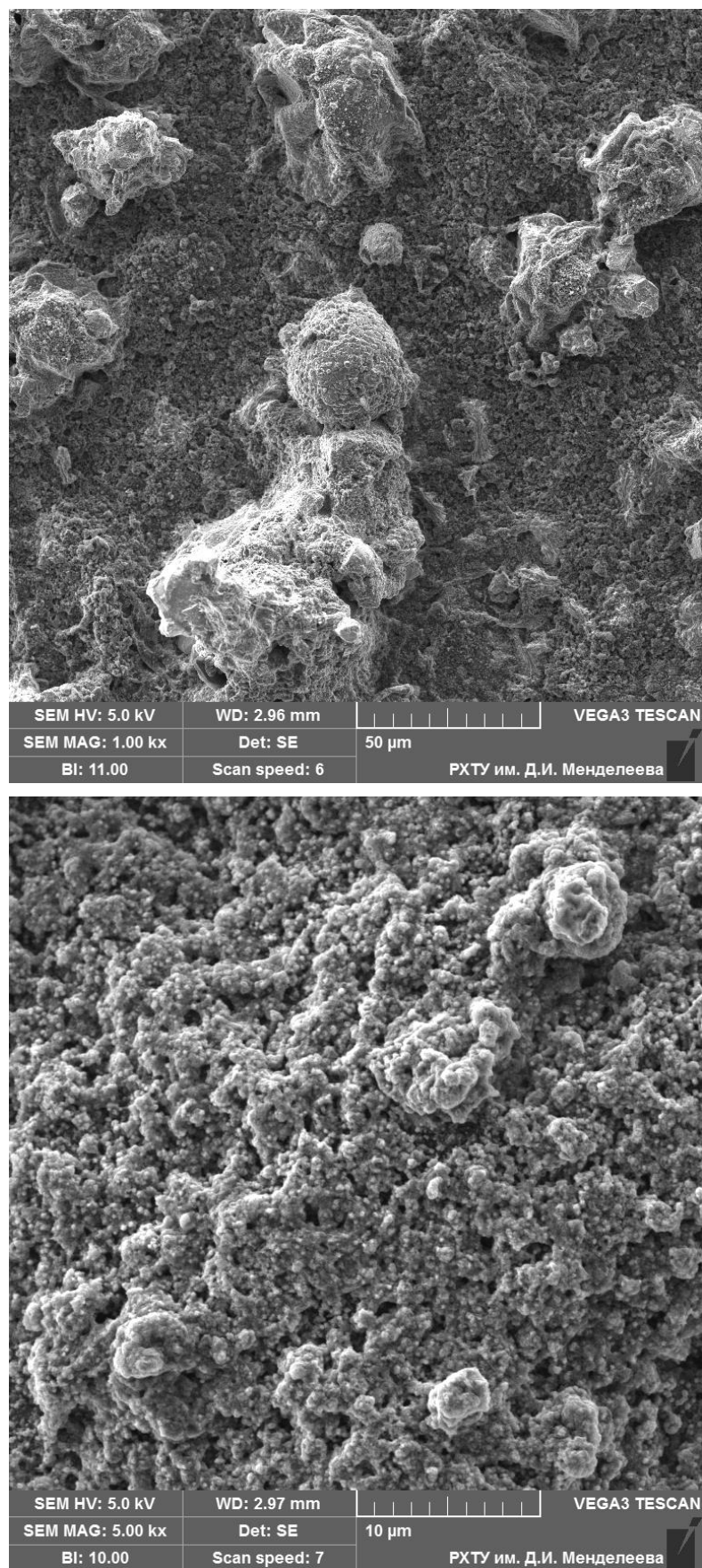


Рисунок 3.37 – Структура поверхности горения образца с 20% CuO, загашенного при $p = 8$ МПа

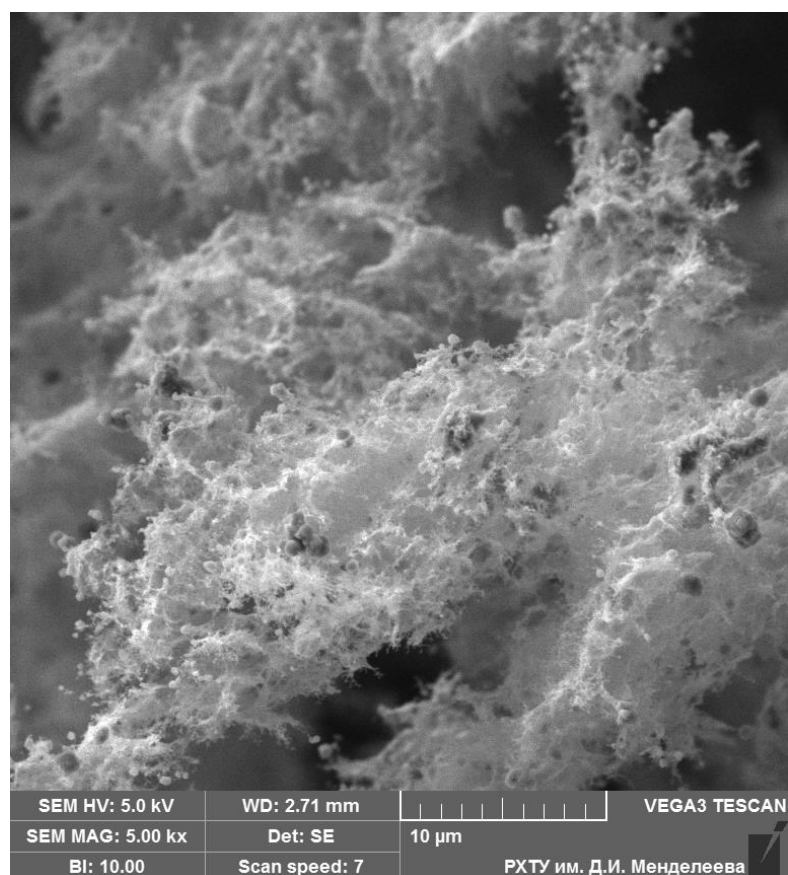
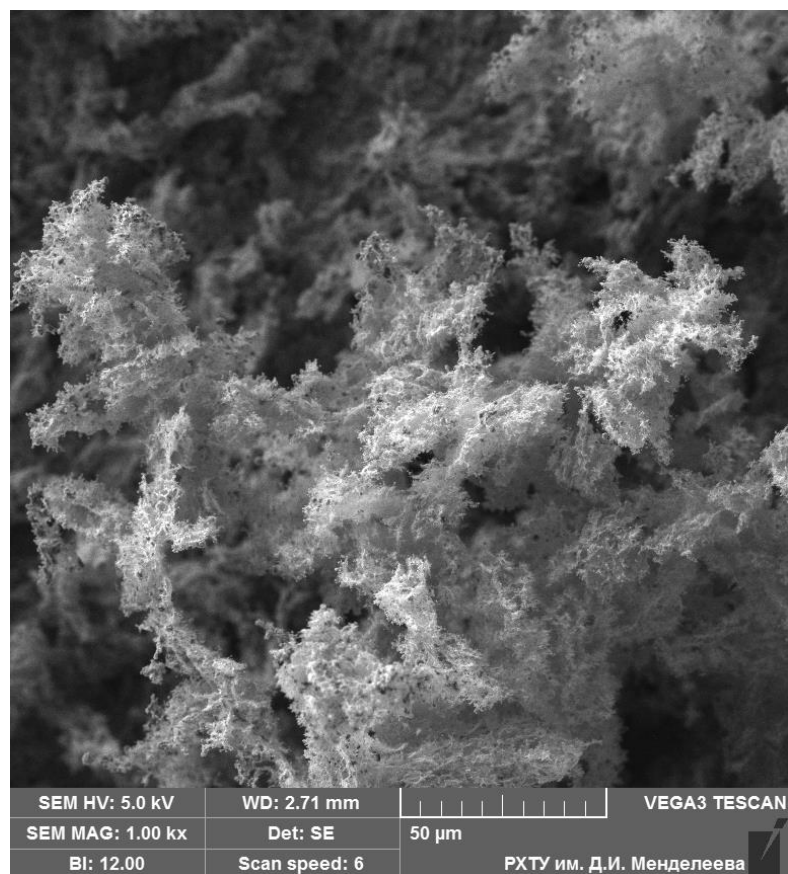


Рисунок 3.38 – Структура поверхности горения образца с 5% УНТ, загашенного при $p = 8$ МПа

Таблица 3.18 - Элементный состав на поверхности горения погашенных образцов и базовых топлив

Образец	P, МПа	d, мкм	α , %	h, мкм	масс, %						
					C	N	O	F	Cl	Ca	Cu
20% CuO	0,1	2,0	99	15	10,35	5,08	12,96	16,73	11,65	0,01	43,21
Исходный образец с 20% CuO	–	–	–	–	42,82	3,64	31,95	0,34	9,22	0,05	4,23
Без добавок	8,0	2,0	75	10	50,08	9,39	17,1	4,91	18,52	0,05	–
		50,0	50	50	42,26	12,7	14,67	271	27,65	0,01	
Исходный образец	–	–	–	–	45,59	3,89	32,77	0,45	9,87	0,05	–
20% CuO	8,0	2,0	90	15	37,05	3,48	13,53	2,29	15,56	0,05	28,03
		60,0	50	60	19,01	3,42	1,89	0,79	27,71	0,03	50,15
Исходный образец с 20% CuO	–	–	–	–	42,82	3,64	31,95	0,34	9,22	0,05	4,83
5% УНТ	8,0	2,0	99	100	61,31	12,88	9,19	2,84	13,78	0,01	–
Исходный образец с 5%УНТ	–	–	–	–	45,69	4,06	32,59	0,39	9,87	0,05	–

α^* , % - степень покрытия сажистым каркасом поверхности горения погашенного образца; h_k , мкм — высота каркаса.

Установлено:

Образец с 20% CuO. P = 0,1 МПа. Поверхность горения данного образца на 99% покрыта густым слоем, состоящим из мелких частиц диаметром до 2 мкм. Высота слоя ~ 15 мкм. По сравнению с базовым составом на поверхности горения снижается содержание C, O и существенно увеличивается содержание F (~ в 50 раз) и Cu (~ в 10 раз).

Образец без добавок. P = 8,0 МПа. На поверхности горения наблюдаются крупные многослойные частицы (агломераты) размером до 50 мкм, покрывающие ~ 50% поверхности. Мелкие частицы диаметром до 2 мкм покрывают ~ 75% поверхности. Они наблюдаются как на участках между крупными частицами (h слоя ~ 10 мкм), так и на поверхности самих крупных частиц. По сравнению с частицами диаметром 2 мкм крупные агломераты содержат больше Cl, N и меньше C. В процессе горения поверхность данного образца обогащается N, Cl, F (~ в 6 раз), а содержание O снижается.

Образец с 20% CuO. P = 8 МПа. Z = 2,0. На поверхности горения данного образца также наблюдаются крупные (до 60 мкм) многослойные агломераты,

покрывающие ~ 50% поверхности горения. Слой мелких частиц ($h \sim 15$ мкм) диаметром ~ 2 мкм покрывает ~ 90% поверхности. Они содержат по сравнению с крупными агломератами большее количество С, О и меньшее количество Cl. Содержание Cu в них составляет ~ 28% масс, в крупных частицах – ~ 50% масс. По сравнению с базовым составом на поверхности горения уменьшается содержание С, О, увеличивается содержание Cl, F (~ в 7 раз), Cu (~ в 10 раз).

Образец с 5% УНТ. $P = 8$ МПа. $Z = 2,9$. Поверхность горения на 99% покрыта хорошо-разветвленным сажистым каркасом высотой ~ 100 мкм. На сажистых образованиях просматриваются отдельные частицы диаметром ~ 2 мкм. Крупные частицы не наблюдаются. Под сажистым каркасом имеются «пустые гнёзда» диаметром 10-15 мкм. На поверхности горения существенно увеличивается содержание С, N, F, Cl, снижается содержание О по сравнению с исходным составом.

Проведённые исследования показали, что увеличение скорости горения базового состава на основе мелкого ПХА происходит лишь в том случае, если на поверхности горения образуется особая зона – каркас, обладающий повышенной теплопроводностью по сравнению с газовой зоной и способный за счёт этого увеличить количества тепла, поступающего в к - фазу из высокотемпературной зоны. При горении образца с УНТ каркас состоит из углеродистых соединений высотой ~ 100 мкм, а при горении топлива с CuO на поверхности образуется каркас высотой 10-15 мкм, содержащий большое количество металла - Cu с высоким значением коэффициента теплопроводности. Кроме того, CuO является активным катализатором многих окислительно-восстановительных реакций, в том числе разложения хлорной кислоты. При горении данных образцов образованию каркаса и накоплению металла над поверхностью горения способствует не только углерод, но и фторопласт.

3.5. Влияние катализаторов на скорость горения топлива на основе нитрата аммония

3.5.1. Горение топлива на активном связующем

В качестве базового топлива был выбран баллиститный порох с высоким р/н, что позволило ввести в состав 70% нитрата аммония. Отметим, что для получения качественного образца в состав необходимо вводить 1,5% фторопласта.

Термодинамические характеристики и продукты горения рассчитаны с помощью программы REAL. Основные результаты приведены в таблице 3.19, из которой следует, что:

Таблица 3.19 - Термодинамические параметры и продукты горения

Компоненты, характеристики	Образец №1	Образец №2*
НЦ, %	34,9	10,47
ДНДЭГ, %	41,1	12,33
ДНТ, %	14,8	4,44
ДБФ, %	6,6	1,98
Ц №2, %	1,6	0,48
ИМ, %	1	0,3
НА (d = 60-180 мкм), %	-	70
Ф-4, %	-	1,5
α	0,42	0,89
F, кДж/кг	842	1039
I _{уд} , кДж/кг	190	221
T _p , К	1457	2473
CO ₂ , моль/кг	1,6	5,4
CO, моль/кг	24,0	3,1
H ₂ O, моль/кг	4,3	21,3
H ₂ , моль/кг	11,7	1,5
N ₂ , моль/кг	4,4	9,9
CH ₄ , моль/кг	1,8	-

*для получения качественных зарядов в высоконаполненный состав ввели 1,5% Ф-4 сверх 100%.

1. Коэффициент избытка окислителя (α) образца с нитратом аммония увеличивается ~ 2 раза.
2. Значительно увеличивается температура горения на ~ 1000 К, удельный импульс (I_{уд}) на 30 кДж/кг и сила пороха(F) на ~ 200 кДж/кг.
3. Содержание CO и H₂ в продуктах горения снижается в 7,8 раз.

Зависимость скорости горения от давления базового топлива представлена на рисунке 3.39 и в таблице 3.20.

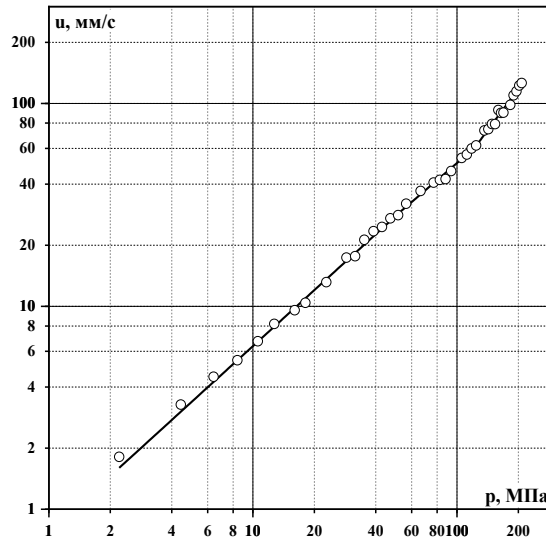


Рисунок 3.39 - Зависимость скорости горения для образца с 70% нитрата аммония

Таблица 3.20 - Параметры горения образца с 70% нитрата аммония

Образец	Закон горения $u=Bp^v$			u_{20} , мм/с	Z_{20}	u_{100} , мм/с	Z_{100}
	B	v	Δp , МПа				
70% НА	0,77	0,92	1-77	12	1,2	52	0,6
	0,52	1,0	77-207				

Как видно из рисунка 3.39, образец с 70% нитрата аммония горит с относительно низкой скоростью 1,5 мм/с и 12 мм/с при 2 МПа и 10 МПа; при 100 МПа $u=52$ мм/с.

3.5.2. Влияние салицилата никеля и углеродных материалов на зависимость скорости горения

Далее изучено влияние различных катализаторов на скорость горения состава, содержащего 70% нитрата аммония.

Предварительно был проведен термодинамический расчет для составов с различными соотношениями никелевого катализатора и углеродных нанотрубок с шагом 1,5. Результаты представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 - Термодинамические параметры и продукты горения образца №2 с катализаторами при их различном соотношении

Компоненты, характеристики	4,5 % УНТ	3% УНТ + 1,5% СН	2,25% УНТ + 2,25%СН	1,5% УНТ + 3% СН	4,5% СН
УНТ	4,5	3	2,25	1,5	-
СН	-	1,5	2,25	3	4,5
А	0,75	0,78	0,8	0,81	0,85
F, кДж/кг	962	966	968	969	990
T _p , К	2661	2712	2740	2766	2816
СО ₂ , моль/кг	4,32	4,54	4,66	4,77	5,02
СО, моль/кг	7,27	6,22	5,69	5,15	4,08
Н ₂ О, моль/кг	17,74	18,52	18,92	19,30	20,04
Н ₂ , моль/кг	4,05	3,38	3,05	2,72	2,09
N ₂ , моль/кг	9,50	9,51	9,51	9,51	9,51

Как видно из расчета, УНТ сильнее чем салицилат никеля, снижают силу пороха и температуру горения. Указанные добавки снижают температуру горения на 180-330 К.

Влияние катализатора на скорость горения представлены на рисунках 3.40-3.46 и в таблице 3.22.

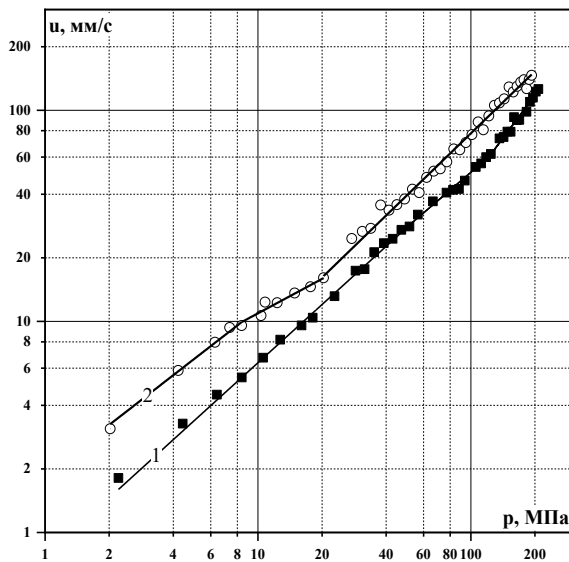


Рисунок 3.40 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2 :
1 – без добавок; 2 – 4,5% УНТ

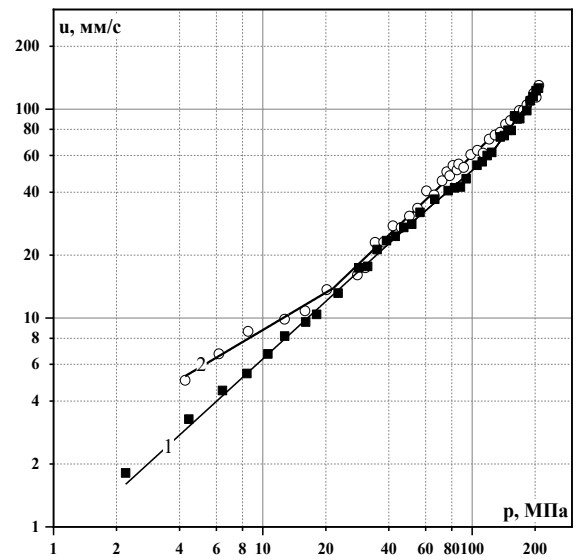


Рисунок 3.41 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 4,5% СН

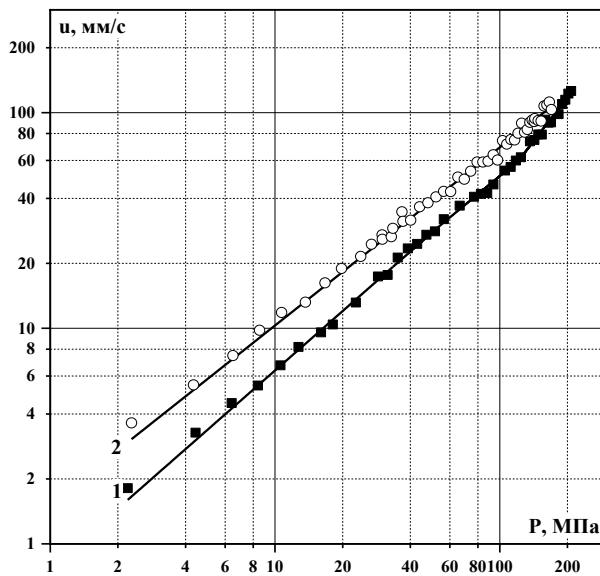


Рисунок 3.42 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 - 3% СН+1,5% УНТ

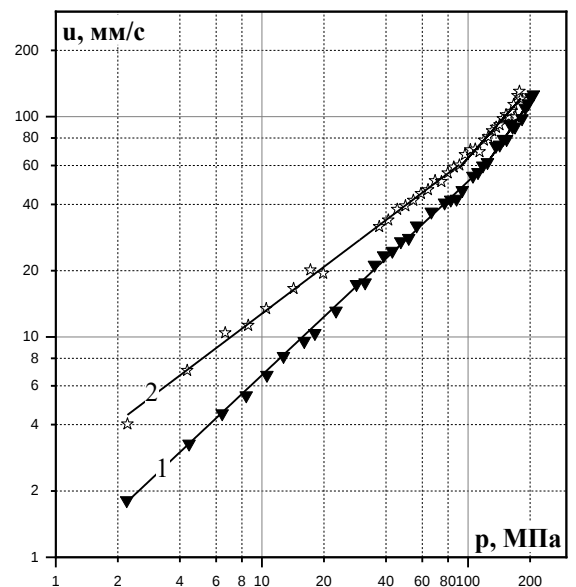


Рисунок 3.43 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 1,5% СН+3% УНТ

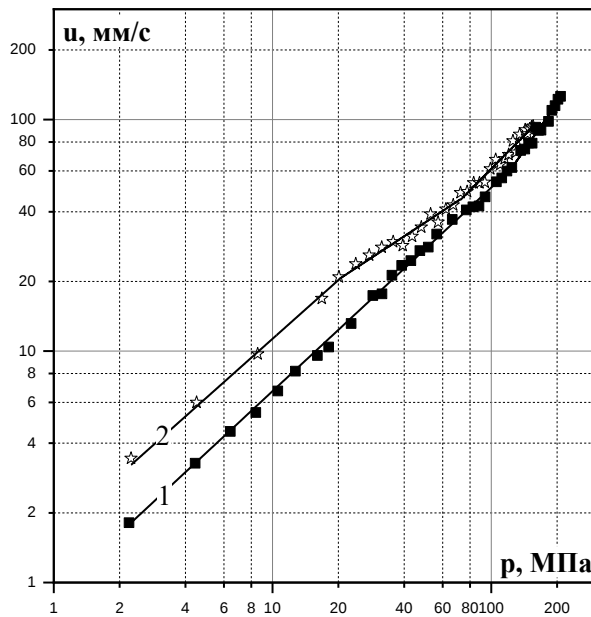


Рисунок 3.44 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 2,25% CH+2,25% УНТ

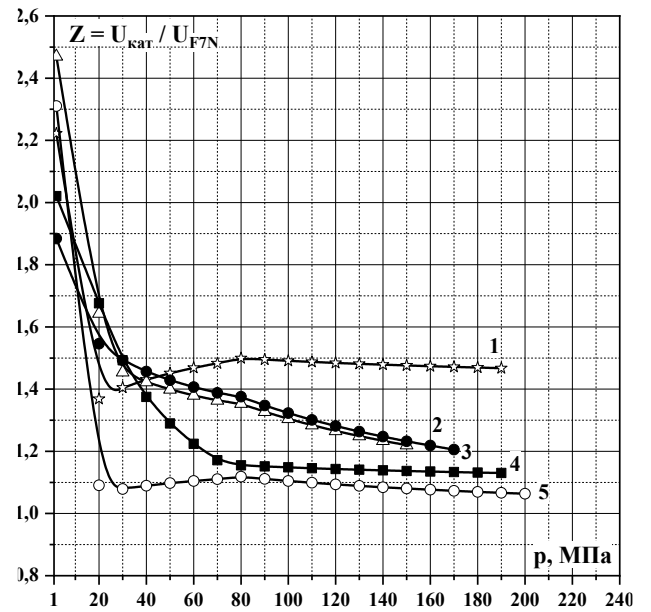


Рисунок 3.45 - Зависимость эффективности действия катализатора от давления при различном его соотношении для образца №2:
1 – 4,5 % УНТ; 2- 3%CH+1,5% УНТ; 3 – 1,5% CH+3% УНТ;
4 – 2,25% CH+2,25% УНТ; 5 – 4,5% CH

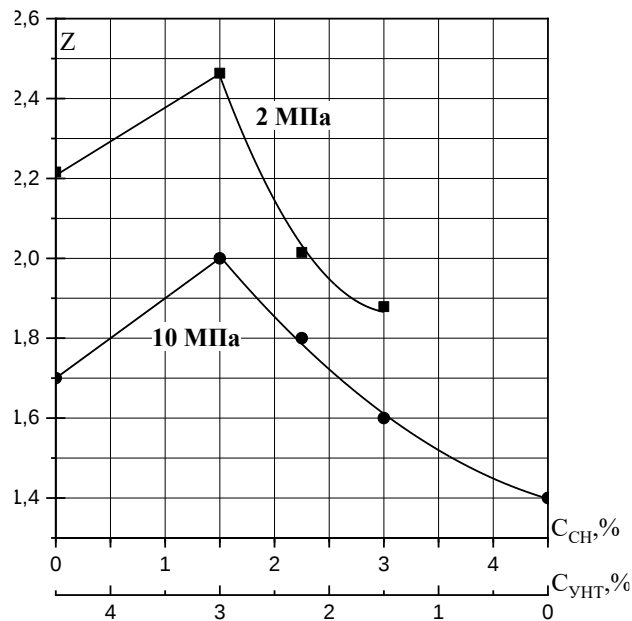


Рисунок 3.46 - Зависимость эффективности действия комбинированного катализатора от соотношения компонентов (CH: УНТ)

Таблица 3.22 - Параметры горения образца №2 с катализаторами при их различном соотношении

Добавка	Закон горения $u=Br^v$			u_{20} , мм/с	Z_{20}	u_{100} , мм/с	Z_{100}
	B	v	Δp , МПа				
4,5% УНТ	1,88	0,78	2-8	16	1,3	79	1,5
	3,14	0,54	8-20				
	0,87	0,98	20-192				
3% УНТ+ 1,5% СН	2,52	0,71	2-90	20	1,7	69	1,3
	0,50	1,06	90-153				
2,25% УНТ +2,25% СН	1,64	0,84	2-20	20	1,7	61	1,2
	3,04	0,63	20-70				
	0,67	0,98	70-187				
1,5% УНТ +3% СН	1,54	0,83	2-170	19	1,6	70	1,4
4,5% СН	2,23	0,59	4-22	13	1,1	59	1,1
	0,74	0,95	22-209				

Как видно из рисунков 3.40 и 3.41, индивидуальное действие салицилата никеля и УНТ отличается: нанотрубки увеличивают скорость горения на всем исследованном промежутке, в то время как СН практически не оказывает влияния после 20 МПа. Из рис.3.42-3.44 видно, что УНТ усиливают действие салицилата никеля. Наиболее эффективное соотношение СН: УНТ = 1,5: 3 в области низкого давления: скорость горения при 2 МПа увеличивается в 2,5 раза и в 2 раза при 10 МПа. Для всех соотношений $Z_2 > Z_{10}$, что приводит к снижению параметра v от 0,92 до 0,59 (4,5% СН). В области высоких давлений (<20 МПа) наиболее эффективны чистые УНТ.

3.5.3. Влияние бихромата калия и углеродных материалов на зависимость скорости горения

Аналогично было изучено влияние бихромата калия (БХК) и УНТ. Термодинамический расчет составов представлен в таблице 3.23.

Таблица 3.23 - Термодинамические параметры катализированных образцов №2 с БХК и УНТ при различном их соотношении

Компоненты, характеристики	3% Т-М	2% Т-М +1% БХК	1,5% Т-М + 1,5% БХК	1% Т-М + 2% БХК	3% БХК
УНТ, %	3	2	1,5	1	-
БХК, %	-	1	1,5	2	3
α	0,79	0,82	0,84	0,86	0,9
F, кДж/кг	990	993	995	996	998
T _p , К	2773	2831	2862	2891	2949
CO ₂ , моль/кг	4,62	4,86	4,99	5,11	5,39
CO, моль/кг	5,94	4,91	4,38	3,86	2,79
H ₂ O, моль/кг	18,93	19,53	19,83	20,12	20,69
H ₂ , моль/кг	3,17	2,52	2,21	1,91	1,32
N ₂ , моль/кг	9,64	9,64	9,64	9,64	9,64

Как видно из таблицы 3.22, при изменении содержания бихромата калия и углеродных нанотрубок сила пороха практически не изменяется, температура горения же увеличивается от 2773 до 2949 К при замене УНТ на БХК. Введение дополнительного количества окислителя приводит к увеличению содержания продуктов с высшей степенью окисления: CO₂ и H₂O.

Влияние бихромата калия и углеродных нанотрубок представлены на рисунках 3.47-3.53 и в таблице 3.24.

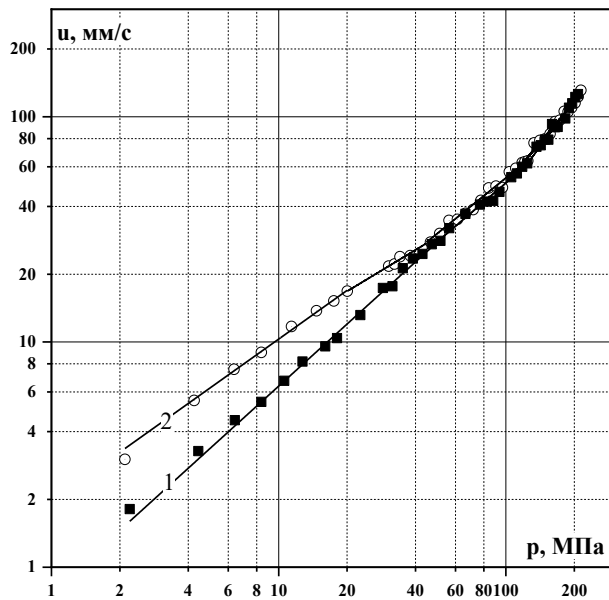


Рисунок 3.47 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 3% УНТ

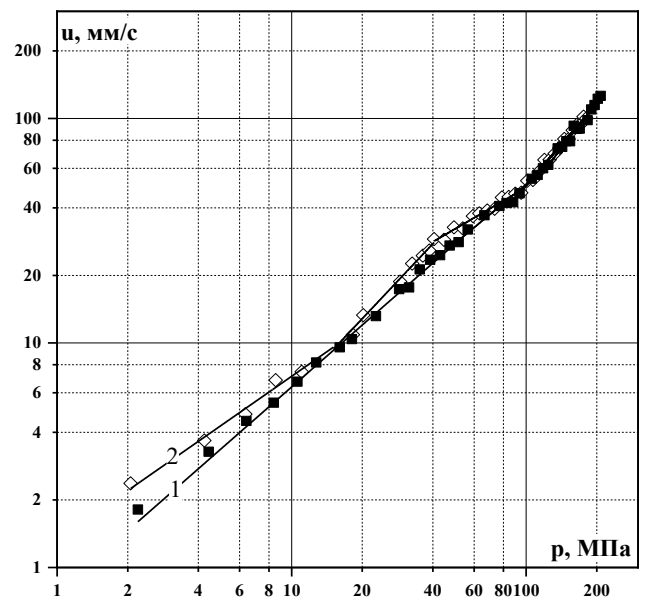


Рисунок 3.48 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 3% БХК

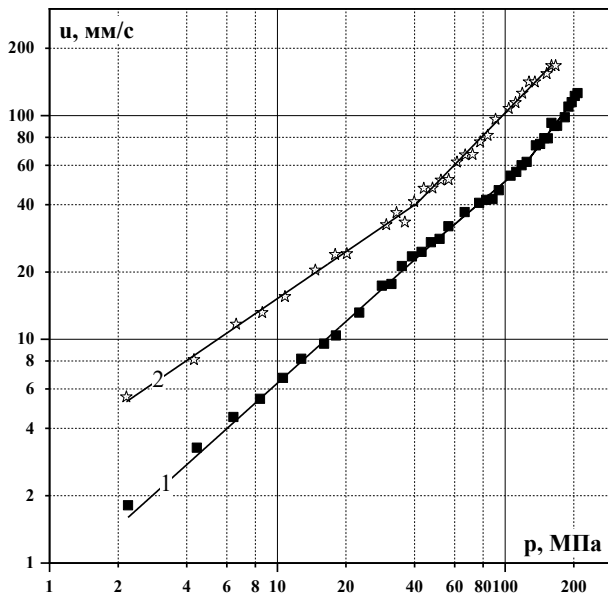


Рисунок 3.49 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 1%БХК+2%УНТ

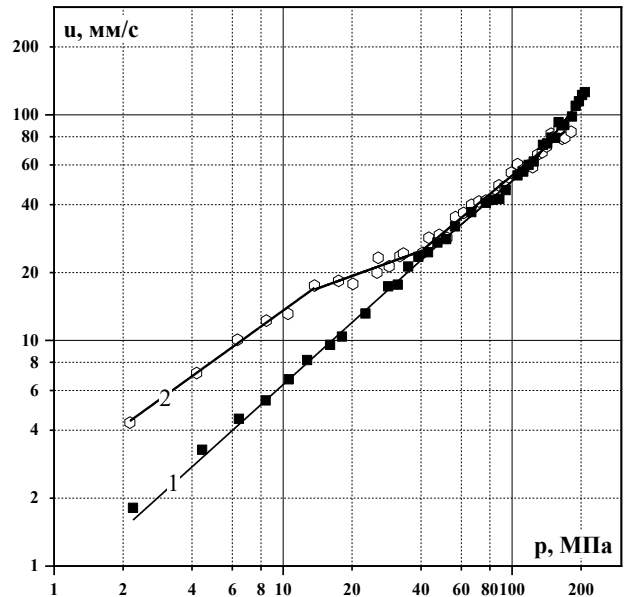


Рисунок 3.50 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1- без добавок; 2 – 2%БХК+1%УНТ

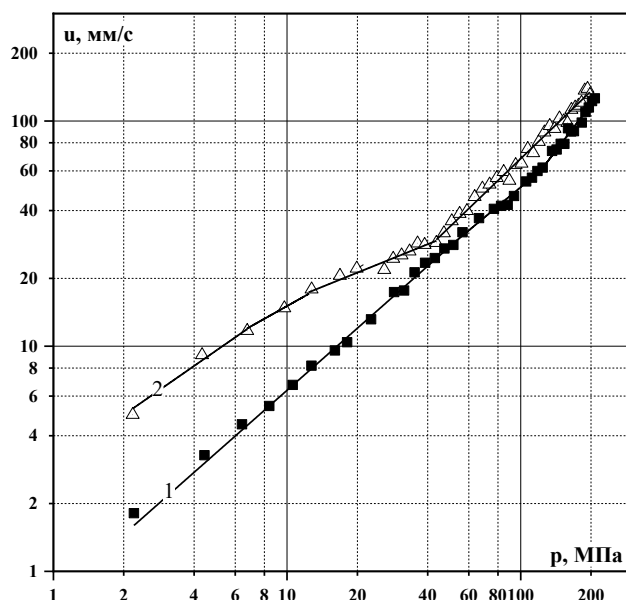


Рисунок 3.51 - Зависимость скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 1,5%БХК+1,5%УНТ

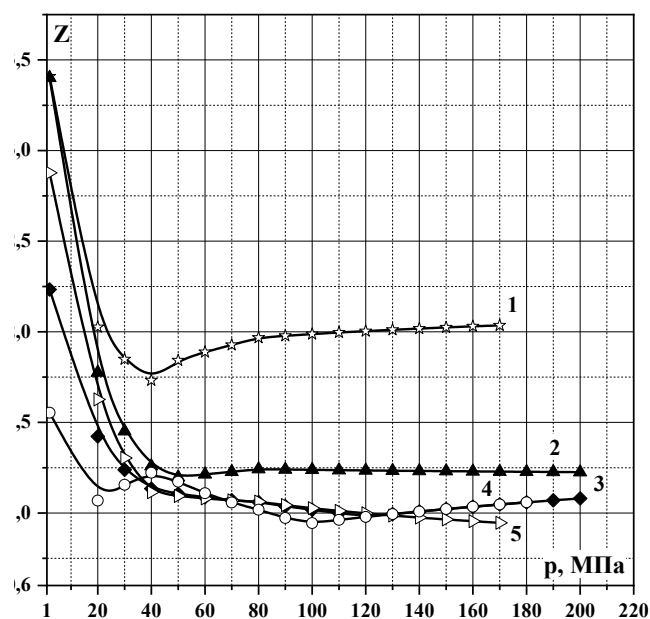


Рисунок 3.52 - Зависимость эффективности действия катализатора от давления при его различном соотношении с УНТ:
1 – 1% БХК+2% УНТ; 2 – 1,5 % БХК + 1,5 % УНТ; 3 – 3% БХК;
4 – 3% УНТ; 5 – 2% БХК+1% УНТ

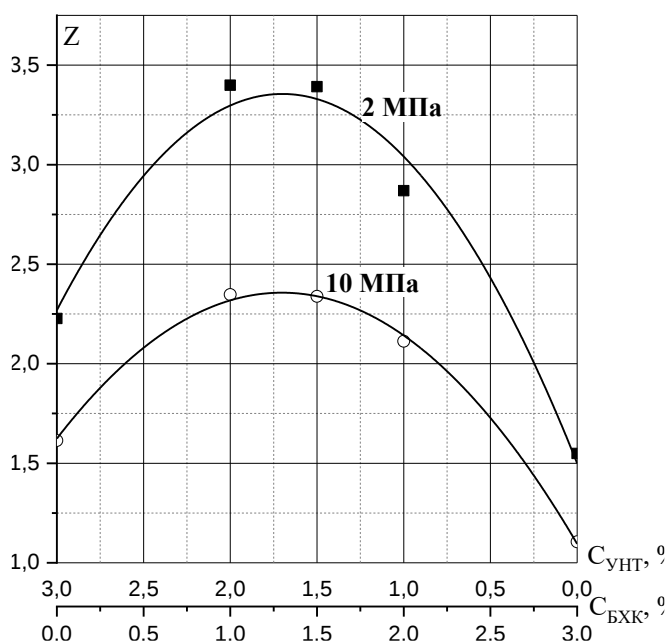


Рисунок 3.53 - Зависимость эффективности действия комбинированного катализатора от соотношения компонентов (БХК: УНТ)

Таблица 3.24 - Параметры горения образца №2 с бихроматом калия и УНТ при различном их соотношении

Добавка	Закон горения $u=Bp^v$			u_{20} , мм/с	Z_{20}	u_{100} , мм/с	Z_{100}
	B	v	ΔP , МПа				
3% УНТ	1,97	0,72	2-20	17	1,4	54	1,0
	2,70	0,61	20-45				
	1,24	0,82	45-120				
	0,20	1,20	120-214				
1% БХК+ 2% УНТ	3,07	0,69	2-40	24	2,0	106	2,0
	0,84	1,05	40-170				
1,5% БХК+ 1,5% УНТ	3,00	0,72	2-12	22	1,8	66	1,3
	6,04	0,42	12-44				
	0,69	0,99	44-200				
2% БХК+ 1% УНТ	2,52	0,73	2-14	19	1,6	55	1,1
	6,43	0,37	14-40				
	1,09	0,85	40-170				
3% БХК	1,38	0,71	2-15	13	1,1	50	1,0
	0,46	1,11	15-40				
	2,99	0,61	40-95				
	0,2	1,2	95-180				

Как видно из полученных результатов, влияние 3% УНТ и БХК в индивидуальном виде и их смеси аналогично влиянию СН и УНТ. С ростом давления эффективность действия добавок снижается (типичная картина для большинства баллиститных топлив), что приводит к существенному снижению параметра v до 0,42 (1,5%БХК+1,5%УНТ) и 0,37 (2%БХК+1%УНТ). На скорость горения 3% УНТ оказывают большее влияние, чем 3% БХК: при 2 МПа $Z=2,2$, а для БХК $Z=1,6$, при 20 МПа $Z=1,4$ и 1,1 соответственно. Углеродные трубки усиливают действие катализатора.

Далее изучено влияние комбинированного катализатора, по аналогии с тем, что предложен авторами [72].

3.5.4. Влияние комбинированного катализатора на зависимость скорости горения

В работе [69] показано, что для баллиститных топлив с высоким содержанием нитрата аммония наиболее эффективны катализаторы, которые

оказывают влияние как на активное связующее, так и на окислитель. Поэтому было изучено влияние СН совместно с БХК. Результаты представлены на рисунках 3.54 и 3.55, и в таблице 3.25.

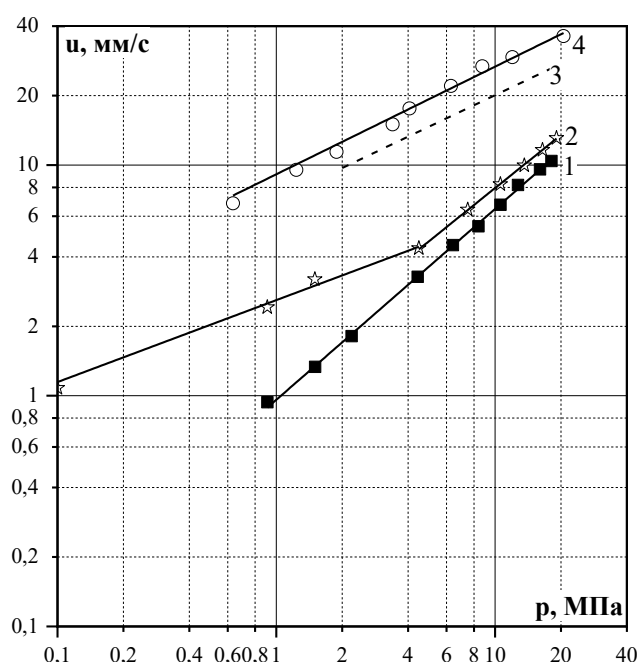


Рисунок 3.54 - Зависимости скорости горения от давления для образца №2:
1 – без добавок; 2 – 3%БХК+1,5%СН; 3 – 3%NiCO₃+1,5%БХК+1,5%сажи; 4 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%УНТ

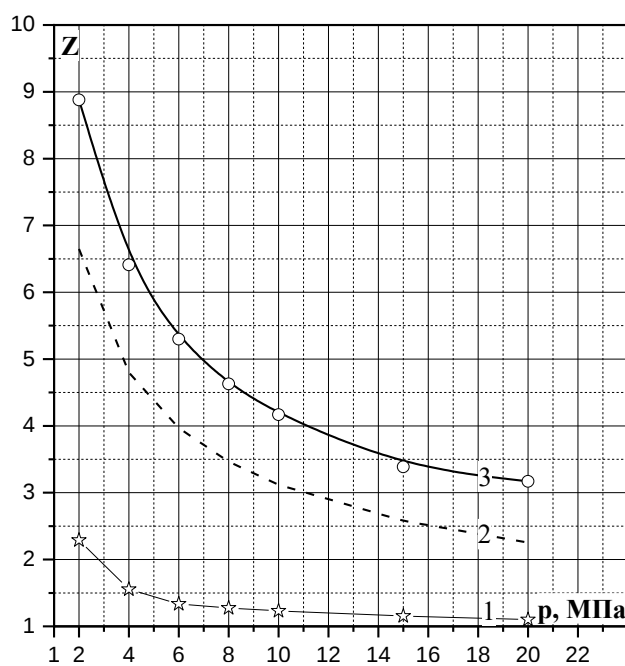


Рисунок 3.55 - Зависимость эффективности действия комбинированных катализаторов от давления:
1 -3%БХК+1,5%СН; 2 – 3%NiCO₃+1,5%БХК+1,5%сажи; 3 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%УНТ

Таблица 3.25 - Параметры горения топлива №2 с комбинированными катализаторами

Добавка	Закон горения $u=Br^v$			U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	ΔP , МПа				
Без добавок	0,77	0,92	1-20	1,5	-	6,4	-
3% СН+1,5% БХК	2,60	0,36	0,1-4	3,3	2,2	7,9	1,2
	1,37	0,76	4-20				
3%NiCO ₃ +1,5%БХК + 1,5 сажи [69]	7,09	0,45	2-20	9,7	6,5	20,0	3,1
3%СН + 1,5% БХК + 1,5% УНТ	9,47	0,45	0,6-14	12,9	8,9	26,7	4,2
	4,86	0,69	14-20				

Как видно из рисунков 3.49-3.50, комбинированный катализатор СН+БХК увеличивает скорость горения: при 2 МПа $Z = 2,2$; с ростом давления его

эффективность действия снижается, что приводит к снижению параметра ν до 0,36. «Тройной» катализатор с УНТ увеличивает скорость горения в 9 раз при давлении 2 МПа. Действие УНТ несколько выше, чем сажи: ν возрастает в 7 раз при том же давлении. Действие катализаторов также снижается с ростом давления, поэтому показательно ν снижается от 0,92 до 0,45.

3.6. Влияние катализаторов горения на высоконаполненных топлив на основе нитрата аммония

3.6.1. Совместное влияние октогена и сплава алюминия на скорость горения топлива на основе нитрата аммония

С целью повышения удельного импульса, в состав с нитратом аммония (топливо №2) вводились октоген (дисперсностью 18-20 мкм) и сплав алюминия с магнием АМД-10 (<15 мкм) за счет пропорционального уменьшения всех компонентов. Компонентный состав и его термодинамические характеристики представлены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 - Термодинамические характеристики топлив №2 и №3

Компоненты, характеристики	Образец №2	Образец №3
НЦ, %	10,47	6,28
ДНДЭГ, %	12,33	7,40
ДНТ, %	4,44	2,66
ДБФ, %	1,98	1,19
Ц №2, %	0,48	0,29
ИМ, %	0,3	0,18
НА, %	70	42,0
Ф-4, %	1,5	1,5*
Октоген ($d = 18-20$ мкм), %	0	25,0
АМД-10($d < 15$ мкм), %	0	15,0
α	0,89	0,67
T_p , К (при $p = 4$ МПа)	2473	3293
$I_{уд}$, с (при $p_k/p_a = 4/0,1$)	221	247

Из таблицы 3.26 видно, что при вводе ВВ и металла температура горения возросла до 3293 К, а удельный импульс до 247 с.

Влияние ВВ и металла на скорость горения показаны на рисунке 3.56 и в таблице 3.27.

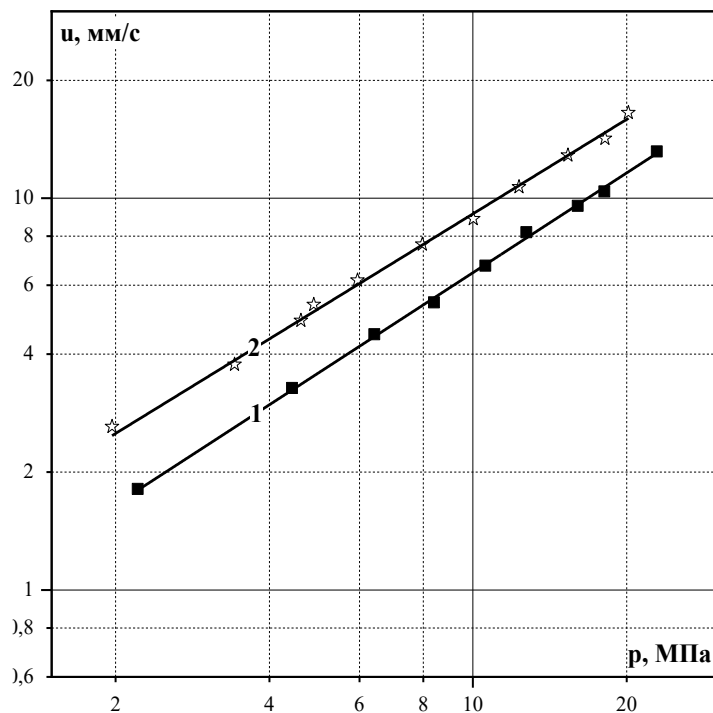


Рисунок 3.56 - Зависимость скорости горения от давления для состава:
1 – без ВВ и металла; 2 – с ВВ и металлом

Таблица 3.27 - Параметры горения топлив №2 и №3

Образец	Закон горения $u = Bp^v$			u_2 , мм/с	u_{20} , мм/с
	B	v	ΔP , МПа		
Образец №2	0,77	0,92	1-20	1,5	12,0
Образец №3	1,45	0,80	0,8-20	2,5	15,9

Скорость горения топлива №2 при вводе октогена и сплава увеличилась в 1,7 раз при давлении 2 МПа, несколько снижается параметр v от 0,92 до 0,8.

3.6.2. Влияние катализаторов на скорость горения высокоэнергетического топлива в индивидуальном виде и совместно с УМ

В таблице 3.28 представлен термодинамический расчет топлива с различными катализаторами введенные в образец сверх 100%.

Таблица 3.28 - Термодинамические характеристики топлива №3 с катализаторами

Компоненты, характеристики	Без добавок	1,5 % ФМС	1,5 % БХК	3 % CdO
α	0,67	0,66	0,67	0,67
T_p , К (при $p = 4$ МПа)	3293	3268	3268	3277
$I_{уд}$, с (при $p_k/p_a = 4/0,1$)	247	246	245	244

Как видно из расчета, добавки слабо снижают температуру горения и удельный импульс базового образца.

Влияние этих добавок представлены на рисунках 3.57 и 3.58 и в таблице 3.29.

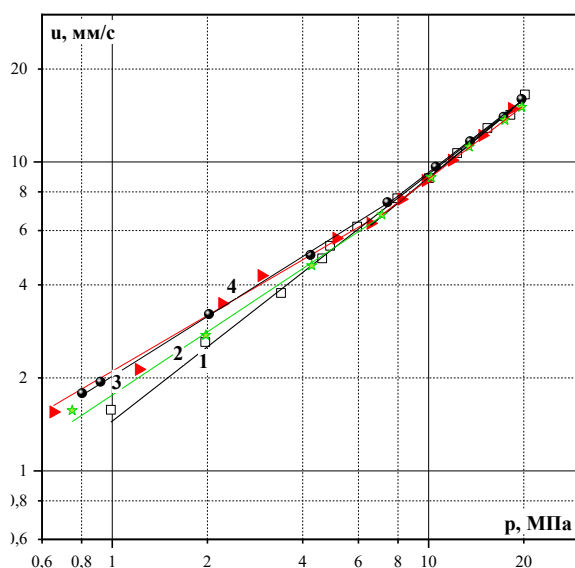


Рисунок 3.57 - Зависимость скорости горения от давления для состава с катализаторами:

1 – без добавок; 2- 3%CdO;
3 – 1,5%БХК; 4 – 1,5% ФМС

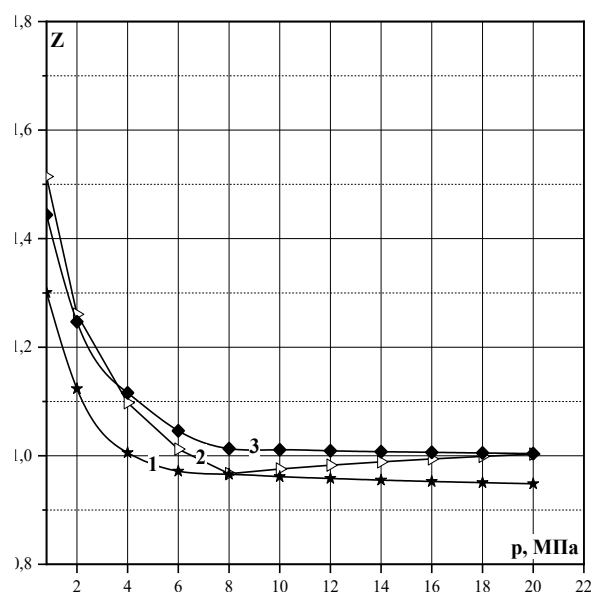


Рисунок 3.58 - Зависимость эффективности действия катализаторов от давления:

1- 3% CdO; 2 – 1,5% ФМС; 3 – 1,5% БХК

Таблица 3.29 - Параметры горения образца №3 с катализаторами

Добавка	Закон горения $u = Bp^v$			u_1 , мм/с	Z_1	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	ΔP , МПа				
Без добавок	1,45	0,80	0,8-20	1,5	-	9,1	-
1,5 % ФМС	2,10	0,60	0,8-7	2,1	1,5	8,9	0,9
	1,29	0,84	7-20				
1,5 % БХК	2,02	0,64	0,8-8	2,0	1,4	9,2	1,0
	1,50	0,79	8-20				
3 % CdO	1,76	0,68	0,8-8	1,8	1,3	8,8	0,9
	1,43	0,79	8-20				

Из рисунков 3.52 и 3.53 видно, что в индивидуальном виде катализаторы оказывают слабое влияние на скорость горения, которое резко уменьшается с ростом давления: при 1 МПа параметр Z изменяется от 1,3 - 1,5, а при давлении выше 6 МПа значение Z близко к 1. С ростом давления слабо снижается значение v (от 0,8 до 0,6).

К исследуемым катализаторам добавлены углеродные материалы: высокодисперсная сажа УМ-76 и УНТ. Действие окиси кадмия усиливали также и другими добавками: оксидом железа (III) и салицилатом никеля.

Их влияние показано на рисунках 3.59 – 3.62 и в таблице 3.30.

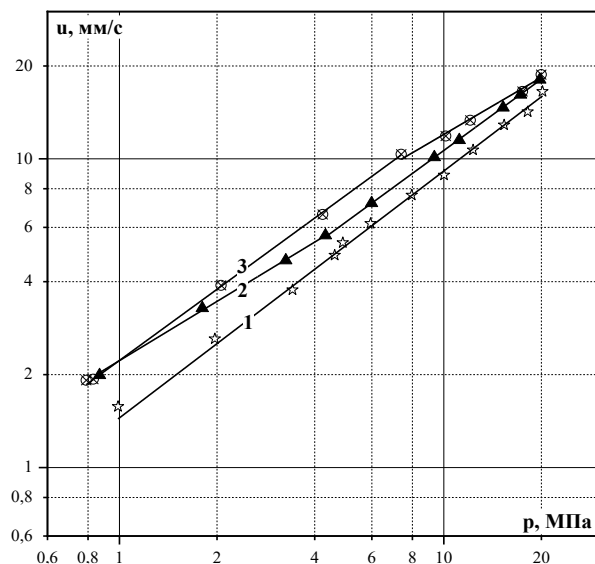


Рисунок 3.59 - Зависимость скорости горения от давления для образца №3:
1 – без добавок; 2 – 1,5% БХК+0,7% сажи;
3 – 1,5% БХК+0,7% УНТ

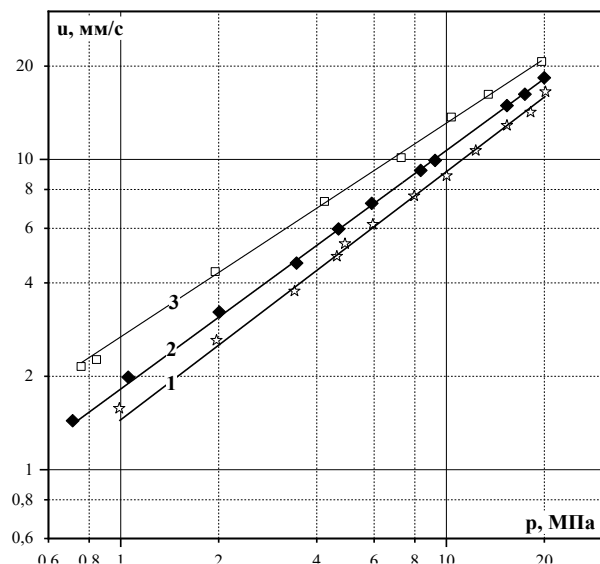


Рисунок 3.60 - Зависимость скорости горения от давления для образца №3:
1 – без добавок; 2 – 1% СН+0,7% сажи;
3 – 1,5% ФМС+0,7% УНТ

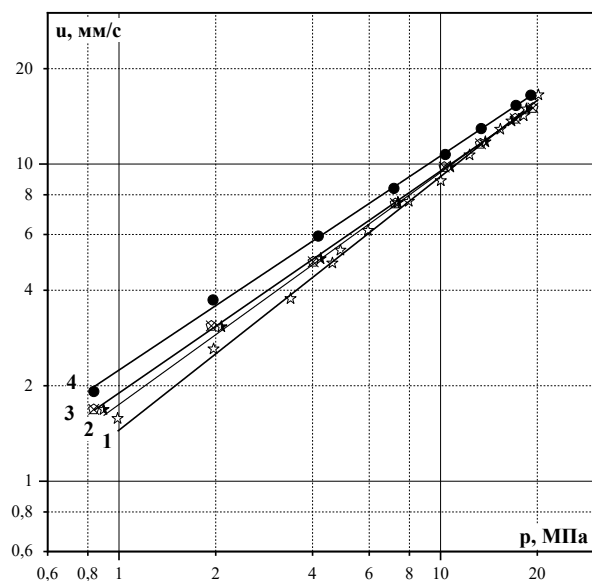


Рисунок 3.61 - Зависимость скорости горения от давления для образца №3:
1 – без добавок; 2 – 2% CdO +1% Fe₂O₃;
3 – 2% CdO+1% СН; 4 – 2% CdO+1% УНТ

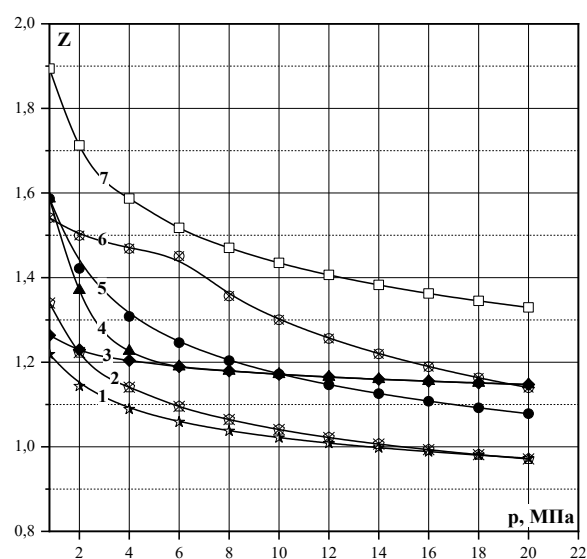


Рисунок 3.62 - Зависимость эффективности действия катализаторов от давления для образца №3:
1 – 2% CdO+1% Fe₂O₃; 2 – 2% CdO +1% СН;
3 – 1% СН+0,7% сажи;
4 – 1,5% БХК+0,7% сажи;
5 – 2% CdO+1% УНТ;
6 – 1,5% БХК+0,7% УНТ;
7 – 1,5% ФМС+0,7% УНТ

Таблица 3.30 - Параметры горения образца №3 с комбинированными катализаторами

Добавка	Закон горения $u = Bp^v$			u_1 , мм/с	Z_1	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	Δp , МПа				
Без добавок	1,45	0,80	0,8-20	1,5	-	9,1	-
1,5 %БХК+ 0,7 % сажи	2,22	0,64	0,8-4,5	2,2	1,5	10,7	1,2
	1,82	0,77	4,5-20				
1,5%БХК+0,7%УНТ	2,22	0,77	0,8-7,5	2,2	1,5	11,9	1,3
	2,92	0,61	7,5-20				
1%СН+0,7%сажи	1,82	0,77	0,8-20	1,8	1,2	10,7	1,2
1,5%ФМС+0,7%УНТ	2,68	0,69	0,8-20	2,7	1,9	13,1	1,4
2%СdО+1%Fe ₂ O ₃	1,74	0,73	0,8-20	1,7	1,1	9,3	1,0
2%СdО+1%СН	1,90	0,70	0,8-20	1,9	1,3	9,5	1,0
2%СdО+1%УНТ	2,24	0,68	0,8-20	2,2	1,5	10,7	1,2

Как видно из таблицы 3.30 и рисунка 3.59, углеродные материалы несколько усиливают действие катализатора. Для бихромата калия УНТ и сажи эффект одинаковый: при 1 МПа параметр $Z = 1,5$; при повышенном давлении действие нанотрубок чуть сильнее, чем сажи. УНТ усиливают действие ФМС на 40% при давлении 1 МПа. Наибольшее влияние на эффективность СdО оказывают также нанотрубки. В целом, для высокоэнергетического топлива №3 действие катализаторов даже совместно с углеродными материалами слабее, чем их влияние на топливо №2.

3.6.3. Влияние комбинированных катализаторов на скорость горения высокоэнергетического топлива

Так как на топливо №2 наиболее эффективна «тройная» добавка салицилата никеля, бихромата калия и УНТ, то далее рассмотрено ее влияние на топливо №3. Результаты представлены на рисунках 3.63 – 3.66 и в таблице 3.31.

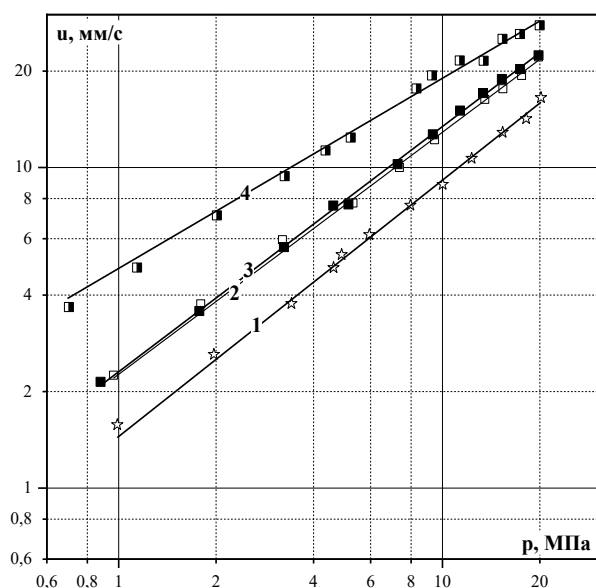


Рисунок 3.63 - Зависимость скорости горения от давления для образца №3:

- 1 – без добавок;
- 2 – 1,5% СН+0,7%БХК+0,7%сажи;
- 3 – 1,5%СН+0,7%БХК+0,7%УНТ;
- 4 – 3% СН+1,5%БХК+1,5%сажи

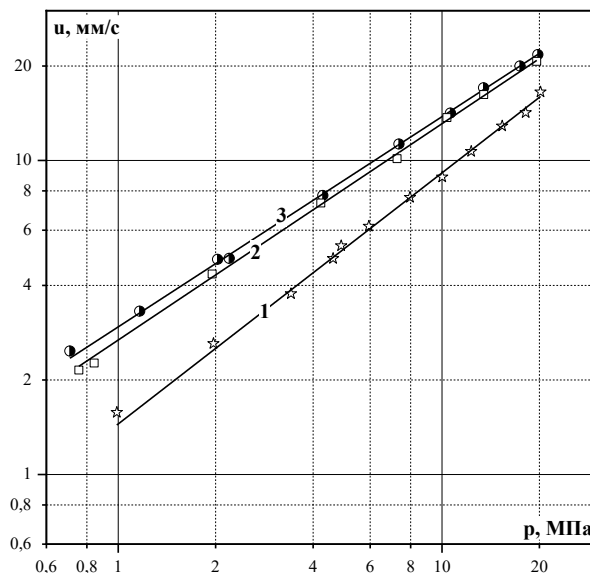


Рисунок 3.64 - Зависимость скорости горения от давления для образца №3:

- 1 – без добавок; 2 – 1,5%ФМС+0,7%УНТ;
- 3 – 1,5%ФМС+0,7%БХК+0,7% УНТ

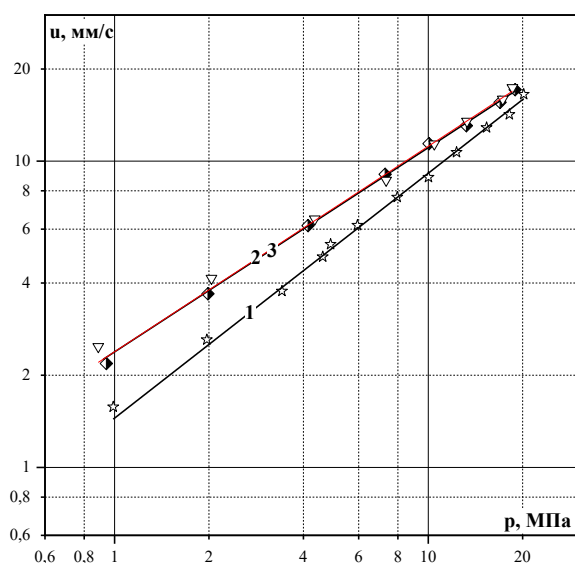


Рисунок 3.65 - Зависимость скорости горения от давления для образца №3:

- 1 – без добавок;
- 2 – 2%CdO+1%СН+1% УНТ;
- 3 – 2%CdO+1%БХК+1% УНТ

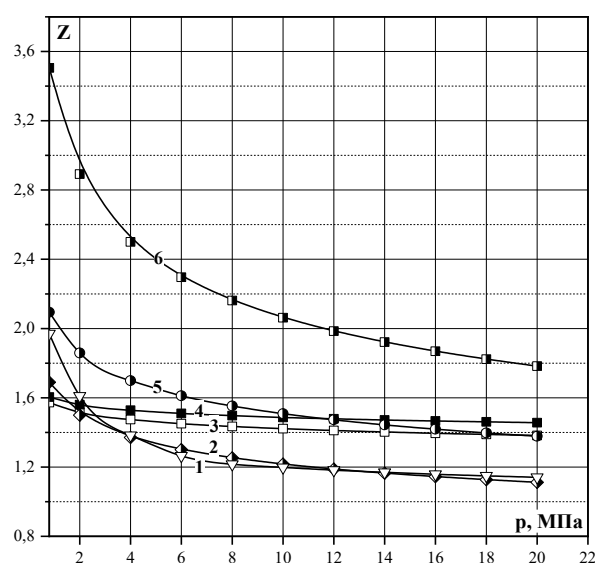


Рисунок 3.66 - Зависимость эффективности действия различных катализаторов от давления на образец №3:

- 1 – 2%CdO+1%БХК+1%УНТ;
- 2 – 2%CdO+1%СН+1%УНТ;
- 3 – 1,5% СН+0,7%БХК+0,7%сажи;
- 4 – 1,5%СН+0,7%БХК+0,7%УНТ;
- 5 – 1,5%ФМС+0,7%БХК+0,7% УНТ;
- 6 – 3% СН+1,5%БХК+1,5%сажи

Таблица 3.31 - Параметры горения образца №3 с "тройными" катализаторами

Добавка	Закон горения $u = Bp^v$			u_1 , мм/с	Z_1	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	Δp , МПа				
Без добавок	1,45	0,80	0,8-20	1,5	-	9,1	-
3%СН+1,5%БХК+1,5%сажа	4,85	0,59	0,8-20	4,9	3,5	18,9	2,1
1,5%СН+0,7%БХК+0,7%сажа	2,26	0,76	0,8-20	2,3	1,4	13,0	1,4
1,5%СН+ 0,7%БХК+0,7%УНТ	2,31	0,77	0,8-20	2,3	1,5	13,6	1,5
1,5%ФМС+0,7%БХК+0,7%УНТ	2,95	0,67	0,8-20	3,0	2,0	13,8	1,5
2%СdО+1%СН+1%УНТ	2,38	0,67	0,8-20	2,4	1,6	11,1	1,2
2%СdО+1% БХК+1%УНТ	2,72	0,58	0,8-7,5	2,8	1,9	11,0	1,2
	2,04	0,73	7,5-20				

Во-первых, окись кадмия все также оказывает самое минимальное влияние на скорость горения. Во-вторых, ФМС действует сильнее, чем СН: при 1 МПа параметр Z равен 2 и 1,5 соответственно. В-третьих, наибольшую эффективность показывает 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи увеличивая скорость при 1 МПа в 3,5 раза, однако его действие на высокоэнергетическое топливо №3, чем на топливо №2. Так значение скорости горения топлива №2 с катализаторами равно 9,7 мм/с при давлении 2 МПа, в то время как для топлива №3 она равна 7,4 мм/с.

Однозначно можно сказать, что катализ высокоэнергетического топлива на основе нитрата аммония слабее, чем для топлива без ВВ и металлического горючего. Причина этого неясна, поэтому рассмотрим индивидуальное влияние энергетических добавок на катализ горения топлива на основе нитрата аммония.

3.7. Влияние октогена и металлического горючего на катализ горения топлива на основе нитрата аммония

3.7.1. Индивидуальное влияние октогена и металлического горючего на скорость горения

Влияние добавок исследовалось на топливе №2, в которое вводили 20% октоген (размер частиц 18-20 мкм), 20% сплава алюминия с магнием марки АМД-10 (<15 мкм) и 20% алюминия марки АСД-4 (<50 мкм). В качестве катализаторов

использовались салицилат никеля (СН), фталат меди свинца (ФМС), фталат никеля свинца (ФНС) и бихромат калия (БХК), а также сажа марки УМ-76.

Влияние энергетических добавок в индивидуальном виде на скорость горения топлива №2 представлено в таблице 3.33 и на рисунках 3.67 и 3.68.

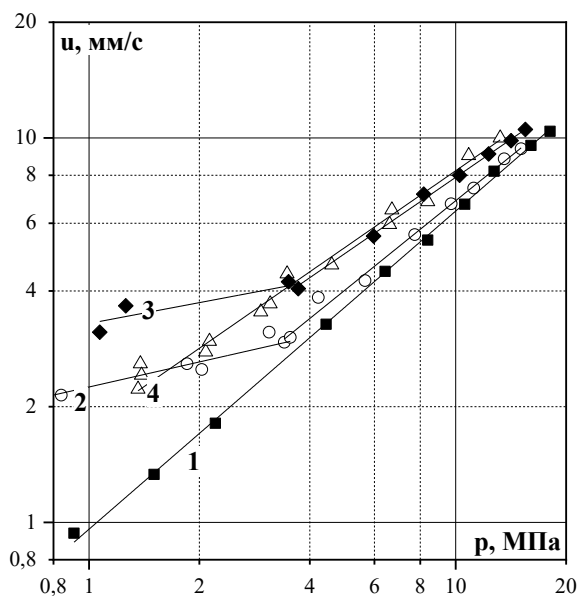


Рисунок 3.67 - Зависимость скорости горения от давления для состава с энергетическими добавками:
1 – без добавок; 2 – 20% октогена;
3 – 20% АМД-10; 4 – 20% АСД-4

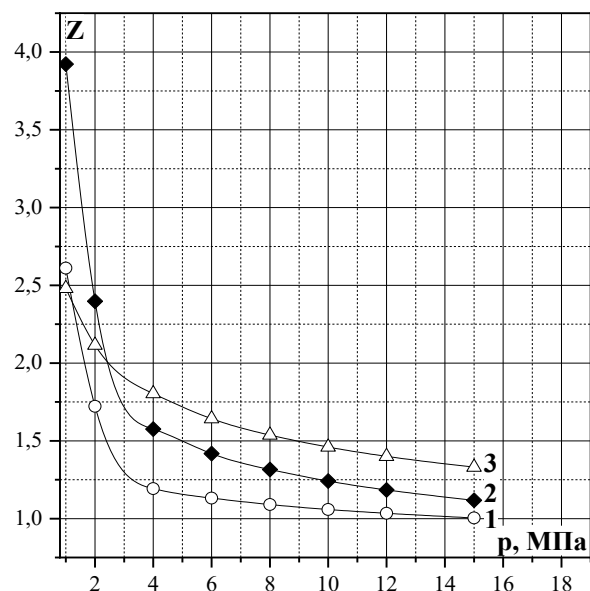


Рисунок 3.68 - Эффективность влияния 20% энергетической добавки от давления:
1 – октоген; 2 – АМД-10; 3 – АСД-4

Таблица 3.32 - Параметры горения составов с различными энергетическими добавками

Добавка	$I_{уд}, c$	Закон горения $u=Bp^v$			$u_2,$ мм/с	Z_2	$u_{10},$ мм/с	Z_{10}
		B	v	$\Delta p,$ МПа				
Без добавок	221	0,77	0,92	1,5-15	1,5	-	6,4	-
20%октогена	228	2,01	0,32	0,85-3,5	2,5	1,7	6,8	1,1
		1,10	0,79	3,5-15				
20%АМД-10	245	3,02	0,21	1,1-3,8	3,5	2,3	8,0	1,3
		1,74	0,66	3,8-15				
20% АСД-4	246	1,91	0,69	1,5-15	3,1	2,1	9,4	1,5

Как видно из таблицы 3.32, октоген и АМД-10 приводят к увеличению удельного импульса и скорости горения, и существенному снижению параметра v (в 3-4 раза) в диапазоне от 1 до 4 МПа. При более высоком давлении значение v уменьшается незначительно. С ростом давления состав с октогеном горит даже ниже базового, что вероятнее всего связано с более высокой скоростью горения

состава и уменьшением времени пребывания октогена в реакционном слое к-фазы, и с уменьшением степени разложения октогена в к-фазе.

3.7.2. Влияние комбинированных катализаторов на скорость горения топлив с энергетическими добавками

Во второй серии опытов исследовано влияние комбинированных катализаторов на скорость горения состава с октогеном. Результаты представлены в таблице 3.33 и рисунках 3.69 и 3.70.

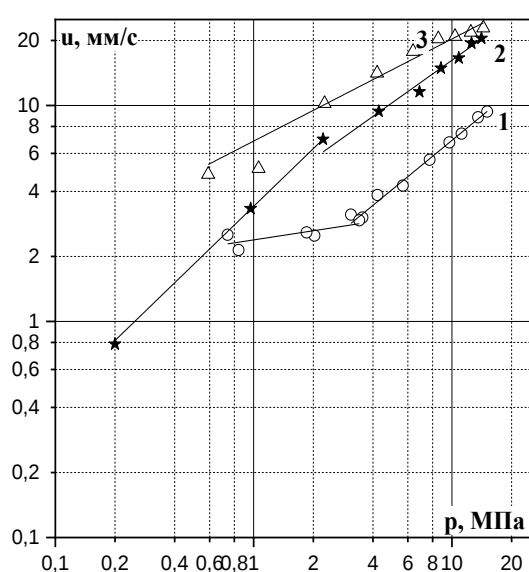


Рисунок 3.69 - Влияние катализаторов закономерности горения образца с 20% октогена:

- 1 – без добавок;
- 2 – 3%ФМС+1,5%БХК+1,5% сажи;
- 3 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи

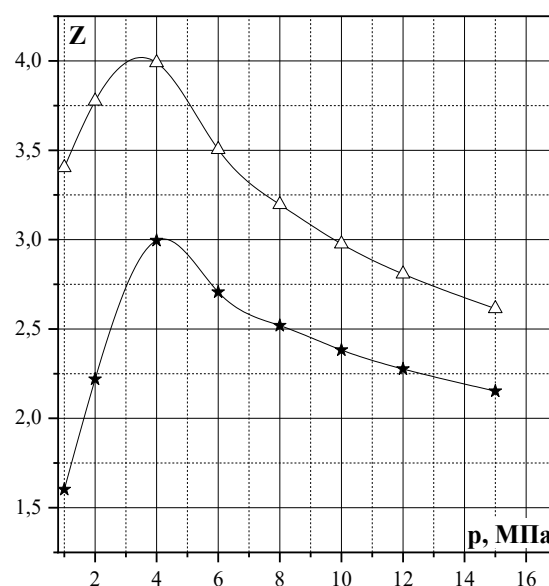


Рисунок 3.70 - Эффективность действия катализаторов от давления для образца с 20% октогена:

- 1 – 3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи;
- 2 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи

Таблица 3.33 - Влияние комбинированных катализаторов на горение образцов с октогеном

Добавка	Закон горения $u=Vp^v$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	v	Δp , МПа				
20% октогена	2,01	0,32	0,85– 3,5	2,5	-	6,8	-
	1,10	0,79	3,5 – 15				
3% ФМС +1,5% БХК +1,5% сажи	3,22	0,79	0,1 – 2	5,6	2,2	16,2	2,4
	4,66	0,54	2 – 15				
3% СН +1,5% БХК +1,5% сажи	6,84	0,47	0,6 – 15	9,5	3,8	20,2	3,0

Из таблицы 3.33 видно, что комбинированные катализаторы значительно увеличивают скорость горения, при этом, в наибольшей степени катализатор, содержащий салицилат никеля ($Z = 3,8$). С увеличением давления эффективность действия катализаторов падает. Вероятно, это связано с ухудшением условий образования на поверхности горения сажистого каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора и который играет определяющую роль в катализе горения. При давлении выше 4 МПа для образцов с катализатором происходит снижение величины v практически в 1,46 и 1,68 раз.

Влияние комбинированных катализаторов на скорость горения состава АМД-10 показано в таблице 3.34 и рисунках 3.71 и 3.72.

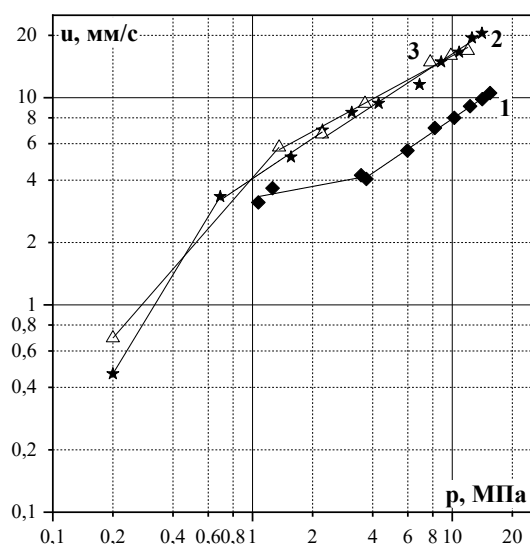


Рисунок 3.71 - Влияние катализаторов на закономерности горения образца с 20% АМД-10:

1 – без добавок; 2 –
3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи;
3 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи

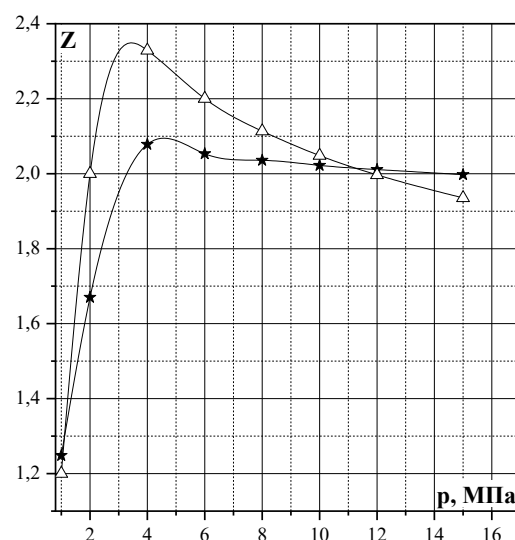


Рисунок 3.72 - Эффективность действия катализаторов от давления для образца с 20% АМД-10:

1 – 3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи;
2 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи

Таблица 3.34 - Влияние комбинированных катализаторов на горение образцов с АМД-10

Катализатор	Закон горения $u=Bp^v$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	Δp , МПа				
20%АМД-10	3,02	0,21	1-3,5	3,5	-	8,0	-
	1,74	0,66	3,5-15				
3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи	4,68	0,89	0,1-0,65	5,8	1,7	16,1	2,0
	3,77	0,63	0,65-15				
3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи	16,58	1,32	0,1-0,5	6,9	2,0	16,3	2,0
	6,76	0,03	0,5-2				
	4,92	0,52	2-15				

Из таблицы 3.33 видно, влияние каталитических добавок значительно ниже, по сравнению с топливом, содержащим октоген и образцов без него (табл. 3.31). Наибольшее увеличение скорости горения (в 2 раза при 2 МПа) наблюдается при катализаторе на основе салицилата никеля. Также отметим, что данные катализаторы почти не оказывают влияние на значение v .

Влияние комбинированных катализаторов на скорость горения состава с АСД-4 показано в таблице 3.35 и рисунках 3.73 и 3.74.

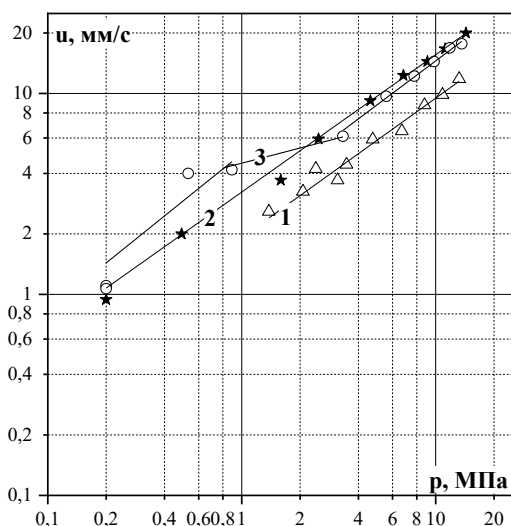


Рисунок 3.73 - Зависимость скорости горения от давления для образца с 20% АСД-4 и добавками:

1 – без добавок; 2 – 3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи;
3 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи

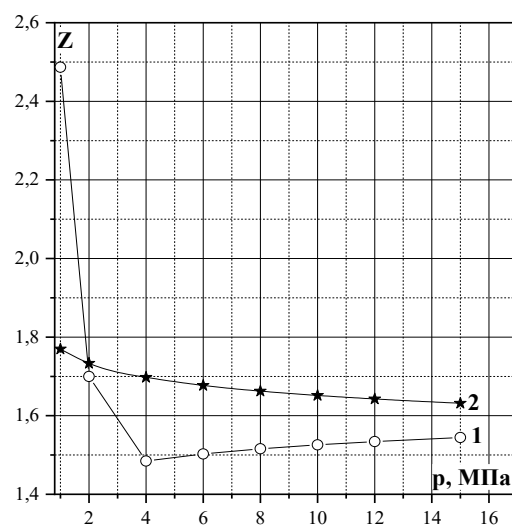


Рисунок 3.74 - Эффективность действия катализаторов от давления для образца с 20% АСД-4:

1 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи;
2 – 3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи

Таблица 3.35 - Влияние катализаторов на горение образцов с АСД-4

Катализатор	Закон горения $u=Bp^v$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	Δp , МПа				
20% АСД-4	1,91	0,69	1,3-15	3,1	-	9,4	-
3%ФМС+1,5%БХК+1,5%сажи	3,38	0,66	0,2-15	5,3	1,7	15,4	1,6
3% СН+1,5% БХК+1,5%сажи	4,54	0,77	0,1-1,2	5,1	1,7	14,3	1,5
	4,75	0,1	1,2-2,5				
	2,72	0,72	2,5-15				

Аналогичная картина наблюдается и для топлива, содержащего АСД-4 – каталитические добавки слабо влияют на скорость горения.

Таким образом, полученные результаты показали, что из трех рассмотренных добавок, октоген оказывает наименьшее влияние на скорость горения базового топлива. Однако, при этом способность к катализу у данного топлива значительно выше, чем у топлив, содержащих металлическое горючее как сплав АМД-10, так и алюминий АСД-4. Вероятнее всего это может быть связано с большим количеством металлических частиц на поверхности горения, которые затрудняют доступ реагирующих молекул к катализатору. Таким образом, нецелесообразно вводить в топливо большое количество металлического горючего, так как это приводит к

ухудшению баллистических характеристик, повышению температуры горения и большому количеству СО в продуктах горения.

Для расширения возможностей регулирования скорости горения топлив с меньшим количеством катализаторов, целесообразно более детально изучить соотношение и количество катализаторов с УНТ, а также в качестве катализаторов рассмотреть экологически чистые (соли железа, висмута и др.)

3.8. Малотоксичный катализатор для топлива на основе нитрата аммония

3.8.1. Влияние малотоксичных катализаторов на скорость горения топлива на основе нитрата аммония

В первой серии опытов было проверено действие следующих экологичных катализаторов: салицилат железа (СЖ), SnO_2 , Bi_2O_3 , NaCl , вводимых в количестве 3% (сверх 100%). Результаты эксперимента приведены на рисунках 3.75 и 3.76, а также в таблице 3.36.

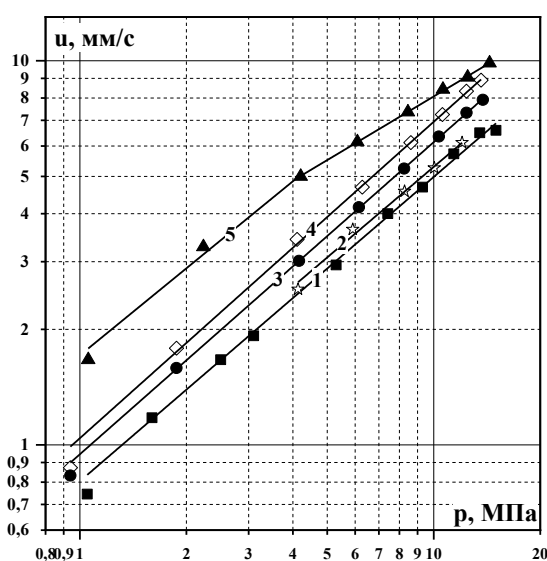


Рисунок 3.75 - Зависимость скорости горения базового топлива от давления при добавлении малотоксичных катализаторов в индивидуальном виде:
1 – без добавок; 2 – 3% SnO_2 ; 3 – 3% NaCl ; 4 – 3% Bi_2O_3 ; 5 – 3%СЖ

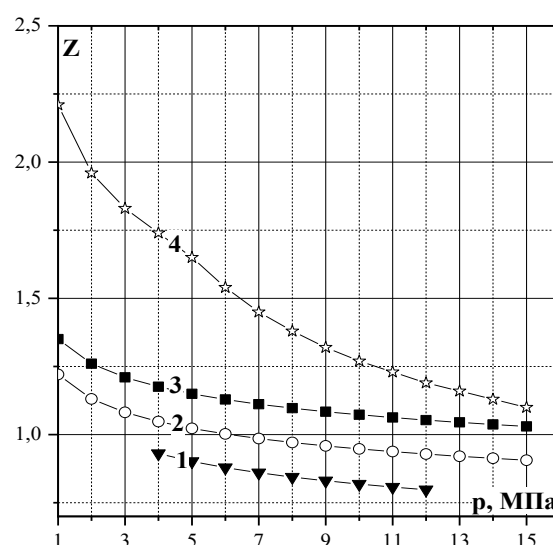


Рисунок 3.76 - Зависимость эффективности действия катализатора от давления:
1 – SnO_2 ; 2 – NaCl ; 3 – Bi_2O_3 ; 4 – СЖ

Таблица 3.36 - Параметры горения состава с малотоксичными катализаторами

Добавка	Закон горения $u=Bp^\nu$			u_1 , мм/с	Z_1	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа				
Без добавок	0,77	0,92	1-20	0,8	-	6,4	-
3%СЖ	1,71	0,75	1-4	1,7	2,2	8,2	1,3
	2,28	0,55	4-16				
3% SnO_2	0,87	0,78	4-12	-	-	5,2	0,8
3% Bi_2O_3	1,04	0,82	1-15	1,0	1,4	6,2	1,0
3% NaCl	0,94	0,81	1-15	0,9	1,3	6,9	1,1

Как видно из таблицы 3.36, наибольшее влияние на скорость горения оказывает салицилат железа, он увеличивает ее в 2,2 раза при давлении 1 МПа и в 1,4 раза при 10 МПа, при этом существенно снижает параметр ν от 0,88 до 0,55. Оксид висмут и хлорид натрия оказывают слабое влияние – скорость горения увеличивается при 1 МПа в 1,4 и 1,3 раза соответственно. Действие оловянного катализатора ограничено – топливо начинает гореть только с 4 МПа (базовое топливо начинает с 1 МПа). В целом, 3% SnO_2 оказывает отрицательное влияние на скорость горения, снижая ее на промежутке давления от 4 до 13 МПа в 0,8 раз. Поэтому в дальнейших экспериментах исследовано влияние различного содержания салицилата железа на скорость горения базового состава.

Проведено сравнение других железосодержащих катализаторов на скорость горения базового топлива. Результаты представлены на рисунках 3.77-3.78 и таблице 3.37.

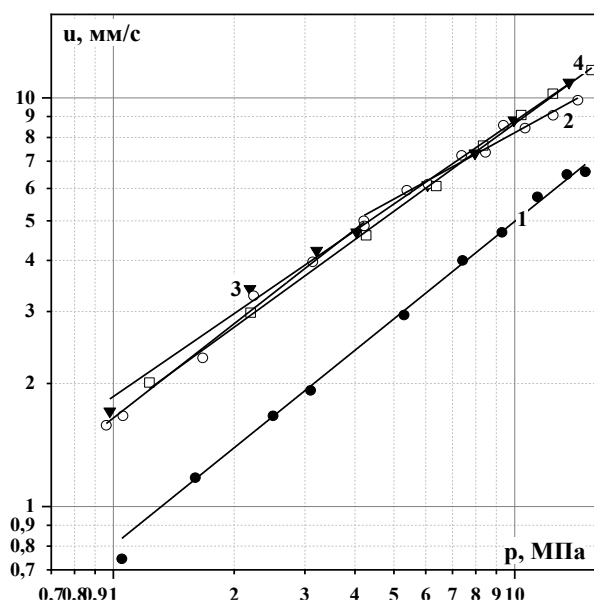


Рисунок 3.77 - Влияние катализаторов на скорость горения в индивидуальном виде:

1 – без катализаторов; 2 – 3% СЖ;
3 – 3% Fe_2O_3 ; 4 – 3% ДЭФ

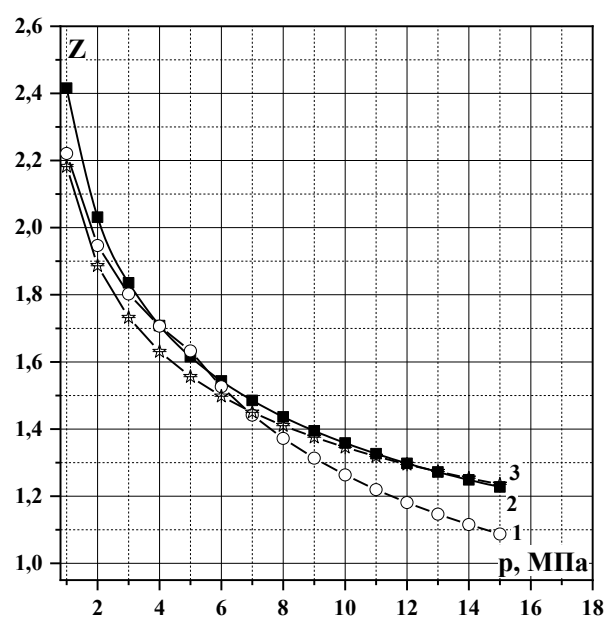


Рисунок 3.78 - Эффективность действия

3% катализаторов от давления:
1 – СЖ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – ДЭФ

Таблица 3.37 - Влияние 3% железосодержащих добавок на скорость горения базового топлива

Добавка	Закон скорости горения $u = Bp^v$			u_2 , мм/с	Z_2	Z_2^*	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	Δp , МПа					
Без добавок	0,77	0,92	1-15	1,5	-	-	6,4	-
3%СЖ	1,71	0,75	1-4	2,8	1,9	-	8,2	1,3
	2,28	0,55	4-15					
3%Fe ₂ O ₃ ($S_{уд} = 67 \text{ м}^2/\text{г}$)	1,86	0,67	1-12	3,0	2,0	-	8,7	1,4
3%ДАФ-2	1,68	0,71	1-15	2,8	1,9	-	8,7	1,4

Как видно из полученных результатов, железосодержащие добавки оказывают примерно одинаковое влияние на скорость горения базового образца. Однако, влияние салицилата железа сильнее других добавок снижается с ростом давления, что приводит к снижению v до 0,55. Близкое влияние железосодержащих катализаторов можно объяснить тем, что основной вклад в катализ вносит Fe₂O₃, который образуется при окислении салицилата железа и ферроцена [35].

Влияние количества СЖ на скорость горения представлена на рисунках 3.79 и 3.80, а также в таблице 3.38.

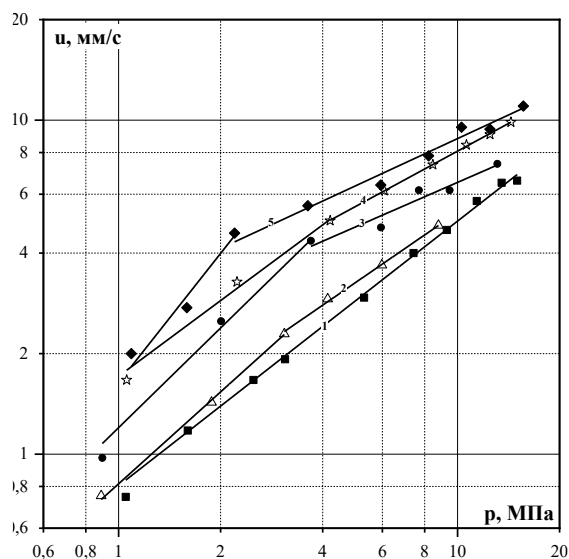


Рисунок 3.79 - Зависимость скорости горения от давления для базового состава с различными катализаторами:
1 – без катализатора; 2 – 1% СЖ; 3 – 2% СЖ; 4 – 3% СЖ; 5 – 5% СЖ

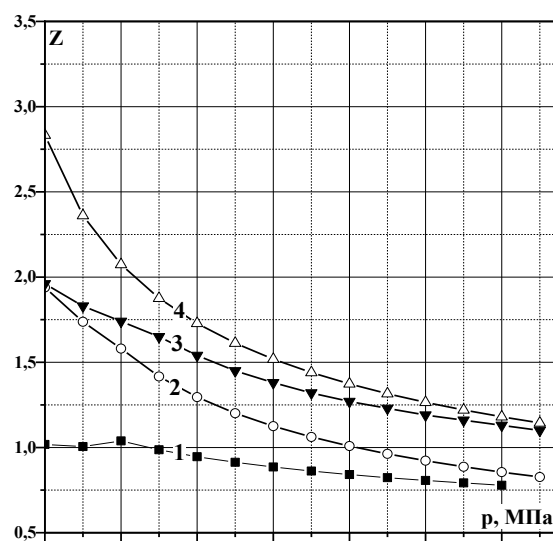


Рисунок 3.80 - Влияние количества СЖ на скорость горения базового топлива:
1 – 1% СЖ; 2 – 2% СЖ; 3 – 3% СЖ; 4 – 5% СЖ.

Таблица 3.38 - Влияние количества салицилата железа на скорость горения топлива

Добавка	Закон горения $u = Bp^\nu$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа				
Без добавок	0,77	0,92	1-20	1,5	-	6,4	-
1%СЖ	0,8	0,89	1-4	1,5	1,0	5,3	0,8
	1,10	0,69	4-10				
2%СЖ	1,82	0,65	1-4	2,8	1,9	6,5	1,0
	2,30	0,43	4-13				
3%СЖ	1,71	0,75	1-4	2,9	1,9	8,2	1,3
	2,28	0,55	4-16				
5%СЖ	1,70	1,28	1-2	4,2	2,8	8,8	1,4
	2,98	0,47	2-16				

Видно, что 1% салицилата железа почти не оказывает влияния на скорость горения пороха во всем интервале давления. При увеличении количества катализатора эффективность действия возрастает, при этом с увеличением давления она падает, что приводит к снижению ν от 0,88 до 0,43-0,69.

3.8.2. Влияние углеродных материалов на эффективность действия салицилата железа

Как было показано ранее, УНТ позволяют эффективно усиливать действие катализаторов, поэтому их влияние исследовано далее. Результаты представлены в таблице 3.39 и рисунке 3.81.

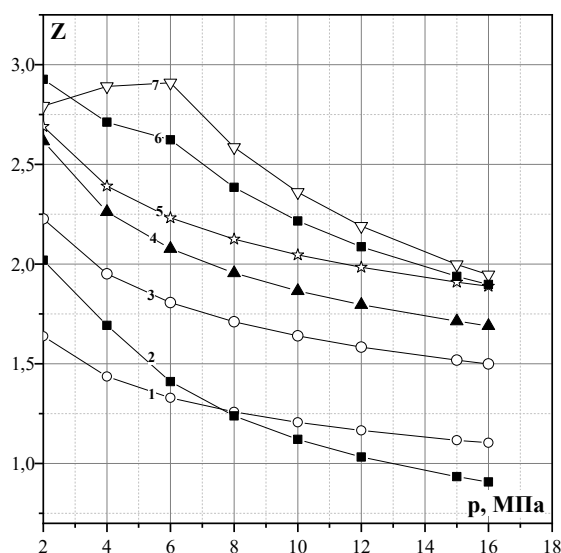


Рисунок 3.81 - Эффективность действия 2% салицилата железа с различным содержанием углеродных материалов:

1 – 1% сажи; 2 - без УНТ; 3 – 0,5%УНТ; 4 – 1% УНТ; 5 – 1,5% УНТ;
6 – 2% УНТ; 7 – 3%УНТ

Таблица 3.39 - Влияние УНТ на эффективность 2% СЖ

Добавка	Закон горения $u=Bp^v$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}	Z_{16}
	B	v	Δp , МПа					
Без добавок	0,77	0,92	1-20	1,5	-	6,4	-	-
2%СЖ	1,82	0,65	1-4	2,8	1,9	6,5	1,1	0,9
	2,30	0,43	4-13					
2%СЖ+1%сажа	1,40	0,69	1-16	2,3	1,6	6,9	1,2	1,1
2%СЖ+0,5%УНТ	1,90	0,69	1-16	3,1	2,2	9,5	1,6	1,5
2%СЖ+1%УНТ	2,30	0,67	1-16	3,7	2,6	10,8	1,8	1,7
2%СЖ+1,5%УНТ	2,30	0,71	1-16	3,8	2,7	11,8	1,9	1,9
2%СЖ+2%УНТ	2,40	0,75	1-8	4,0	2,9	12,9	2,2	1,9
	3,60	0,42	8-16					
2%СЖ+3%УНТ	2,30	0,86	1-4	3,9	2,8	13,8	2,4	1,9
	5,50	0,49	4-16					

Влияние комбинированного катализатора с увеличением давления уменьшается, как это наблюдается для катализатора без углеродных нанотрубок. УНТ несколько повышают влияние СЖ. При общем количестве добавок 4%

наибольшее влияние на горение оказывает комбинированный катализатор, состоящий из 2% СЖ и 2%Т-М (т.е. при соотношении 1:1).

Целесообразно оценить технологические и реологические характеристики для определения оптимальных условий переработки данных топлив, а также оценить чувствительность данных топлив к физическим воздействиям для безопасности эксплуатации.

3.8.3. Определение чувствительности топлива к механическим воздействиям

Чувствительность топлив к различным импульсам является очень важной характеристикой, оценка которой позволяет обеспечить в дальнейшем безопасное производство составов и их эксплуатацию. Поэтому в дальнейших опытах была проведена оценка чувствительности базового топлива к удару и трению. В качестве способа регулирования чувствительности было использовано введение различного количества фторопласта марки ф-4 [79]. В первой серии опытов была проведена оценка чувствительности базового состава к удару при содержании в нем тетрафторэтилена в количестве от 1,5 до 3%. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.40.

Таблица 3.40 - Чувствительность к удару топлива №2 при различном содержании фторопласта

Топливо №2	
количество введенного Ф-4, %	частость взрывов, %
1,5	68
2	0
3	0



Рисунок 3.82 - Локальные очаги воспламенения, образовавшиеся при ударе образца с 1,5% Ф-4

Видно, что чувствительность образцов к удару сильно зависит от количества фторопласта. При 2% и 3% Ф-4 она равна 0. Главное, для образца с 1,5% Ф-4 во всех случаях воспламенение происходит только в отдельных небольших центрах и без звука (рисунок 3.82), которое не распространяется вглубь таблетки по всей поверхности. Этому препятствуют нити фторопласта, поглощающие тепло и неспособные к самостоятельному горению. Важно, что чувствительность порохов и взрывчатых веществ является характеристикой, очень сильно зависящей от различных факторов (прочности, вязкости, от размера частиц наполнителя и его количества, от равномерности распределения энергии при ударе в сжатом объеме ВВ) [80].

В следующей серии экспериментов исследованы составы, содержащие 1,5 и 3% фторопласта и различное количество катализатора, а также образец с катализаторами и Al. Результаты наглядно видно в таблице 3.41

Таблица 3.41 - Чувствительность к удару составов, содержащих различное количество катализаторов

	Топливо №2	
	содержание СЖ и УНТ	Частота взрывов, %
1,5% Ф-4	2%+0%	0
	2%+2%	48
	2%+3%	84
3% Ф-4	2%+2%	32
	2%+3%	0
	2%+3%+2%АСД-6	0

Видно, что образцы с 1,5% Ф-4, при одинаковом количестве порошкообразных добавок, имеют более высокую чувствительность к удару, в отличие от образцов с 3% Ф-4. Введение 2% Al в этот образец практически не оказывает влияния на чувствительность. Добавление же углеродных нанотрубок в состав приводит к значительному увеличению чувствительности топлива к удару с 48 до 84% при 1,5%. Однако, при 3% Ф-4 имеет место обратный эффект: при увеличении количества ТМ на 1% чувствительность падает с 32% до 0.

Добавление в топливо фторопласта для улучшения реологических характеристик и уменьшения его чувствительности к механическим воздействиям неизбежно приводит к образованию фтороводорода в продуктах горения. Для уменьшения количества токсичных веществ в состав необходимо ввести алюминий, который будет связывать HF, образуя безопасный фторид алюминия. В ходе работы был выполнен расчет продуктов горения при охлаждении их от температуры 2404 К до 600 К при давлении 0,1 МПа, представленный в таблице 3.42.

Таблица 3.42 - Состав продуктов горения при охлаждении от температуры горения 2404 К до 600 К при 0,1 МПа

Состав продуктов, моль/кг	без Al	2% Al	5% Al
CO	0,04	0,05	0,01
CO ₂	33,4	36,9	34,2
CH ₄	1,4	4,2	4,7
H ₂	0,2	0,2	0,2
H ₂ O	35,7	27,9	25,8
N ₂	27,7	26	25,3
HF	1,6	0,07	0,07
Al ₂ O ₃	-	2,6	7,6
AlF ₃	-	1,4	1,4
Fe ₂ O ₃	-	0,5	0,5

Как видно, добавление 2% алюминия марки АСД-6 в состав приводит к снижению фтороводорода в продуктах в 23 раза. Дальнейшее увеличение количества Al до 5% не приводит к еще большему снижению содержания HF.

В следующих опытах была проведена оценка чувствительности состава к ударному сдвигу. Предполагаемая чувствительность состава должна быть близкой к чувствительности тротила, значит условия эксперимента подбираются следующим образом: давление прижатия в пределах от 5000 до 6000 кг/см², угол сброса маятникового груза 91°. Результаты эксперимента представлены в таблицах 3.43 и 3.44.

Таблица 3.43 - Чувствительность топлива №2 к ударному сдвигу при различном количестве фторопласта

Топливо №2	
количество фторопласта, %	частота взрывов, %
1,5	100
2	100
3	52
3,5	0

Таблица 3.44 - Чувствительность катализированного топлива к ударному сдвигу при различном количестве фторопласта

	Топливо F7N с добавками	
	содержание СЖ и УНТ	Частота взрывов, %
1,5%Ф-4	2%+3%+2%АСД-6	100
3%Ф-4	2%+3%+2%АСД-6	36
3,5%Ф-4	2%+3%+2%АСД-6	0

Как видно из полученных данных, чувствительность образцов к ударному сдвигу уменьшается с увеличением количества фторопласта, как для образцов с порошкообразными добавками, так и для базового состава. При вводе 3,5% фторопласта чувствительность наполненного образца снижается до нуля, а для базового образца достаточно увеличения содержания фторопласта до 3% для полного исчезновения срабатываний.

Для уменьшения чувствительности к механическому воздействию вводили дополнительное количество фторопласта, а для уменьшения содержания токсичного фтороводорода в продуктах горения алюминий марки АСД-6. Однако, такие изменения в составе могут повлечь за собой некоторые изменения в законе горения, что является недопустимым при постановке задачи. Поэтому в следующей серии опытов было проведено исследование влияния этих добавок на баллистические характеристики, исследованного ранее топлива. В таблице 3.45 и на рисунке 3.83 представлены результаты данных экспериментов.

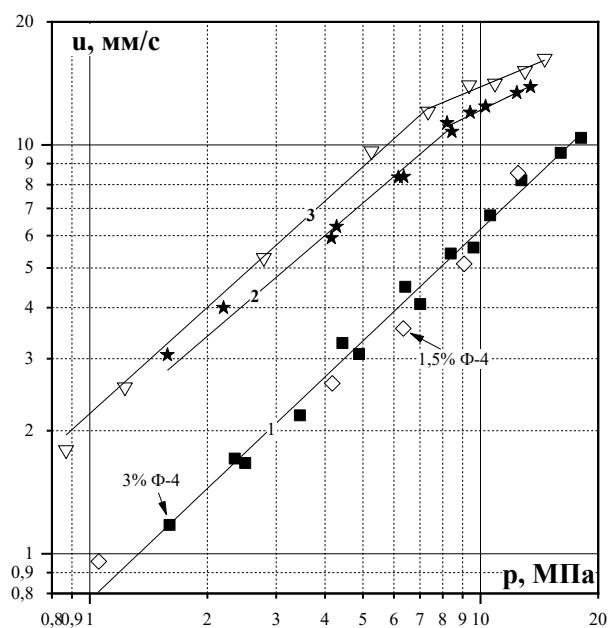


Рисунок 3.83 - Зависимость скорости горения от давления для образцов с различным содержанием фторопласта:

1 – 1,5 и 3% Ф-4; 2 – 3%Ф-4+2%СЖ+3%УНТ;
3 – 1,5%Ф-4+2%СЖ+3%УНТ

Таблица 3.45 - Влияние 3% фторопласта на скорость горения

Добавка	Закон горения $u = Bp^v$			u_1 , мм/с	Z_1	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	v	Δp (МПа)				
Без добавок	0,77	0,92	1–16	0,8	-	6,4	-
3%Ф-4	0,77	0,92	1–16	0,8	-	6,4	-
2%СЖ +3%УНТ	2,2	0,9	1 – 4	2,3	2,9	13,8	2,4
	5,5	0,5	4 – 16				
2%СЖ+3%УНТ+ 3%Ф-4+2%АСД-6	1,9	0,8	1 – 8	1,9	2,5	12,1	2,1
	4,2	0,5	8 – 15				

Как видно из полученных данных, увеличение количества фторопласта до 3% не оказывает влияние на скорость горения и ее зависимость от давления для топлива без катализаторов. Для образца с катализаторами добавление 3%Ф-4 и АСД-6 несколько снижает значения скорости горения, однако, что важно, не меняет ее зависимость от давления.

3.8.4. Реологические характеристики топлива на основе нитрата аммония

Для получения топливной массы методом проходного прессования важно, чтобы она обладала необходимыми реологическими характеристиками. Для оценки возможности прессования массы существует такое понятие, как коэффициент технологичности K_T , который равняется отношению внутреннего трения (σ_{cp}) к внешнему (τ_{μ}). Для нормального прессования пороховой массы этот коэффициент должен быть в пределе от 2,5 до 20.

Известно [79], что ввод фторопласта в состав значительно снижает внешнее трение, увеличивает прочность на срез и улучшает реологические характеристики состава, такие как: прочность на разрыв, модуль упругости. У составов также увеличивается морозостойкость и ударная вязкость.

Были проведены опыты по снятию реологических характеристик у модельных топлив с различным содержанием фторопласта. Данные экспериментов представлены на рисунке 3.84 и в таблице 3.46.

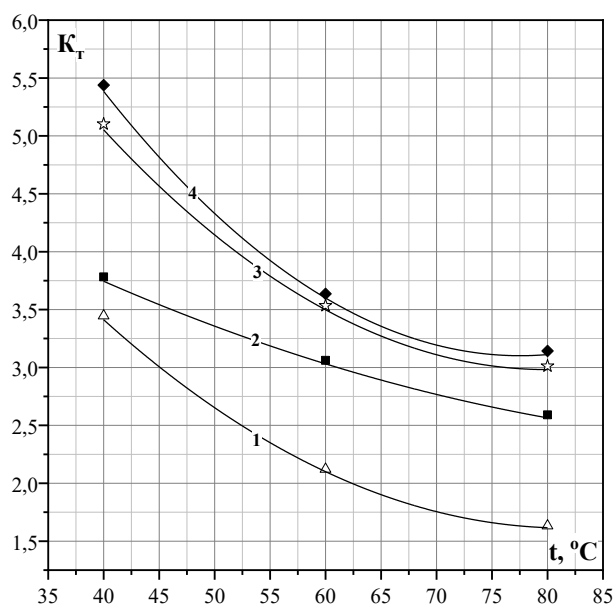


Рисунок 3.84 - Коэффициент технологичности состава в зависимости от температуры при различном содержании фторопласта:

1 – 1,5% Ф-4; 2 – 3% Ф-4; 3 – 2% Ф-4; 4 – 3%Ф-4+2%СЖ+3%УНТ

Таблица 3.46 - Коэффициент технологичности базового состава в зависимости от температуры и количества введенных добавок

	K _T			
t, C	+1,5% Ф-4	+2% Ф-4	+3% Ф-4	+3%Ф-4+2%СЖ+3%УНТ
40	3,45	5,10	3,78	5,44
60	2,12	3,53	3,06	3,64
80	1,63	3,01	2,59	3,14

Как видно из приведенных данных, введение фторопласта позволяет эффективнее получать топлива методом проходного прессования. Коэффициент технологичности уменьшается с ростом температуры, это может быть связано с тем, что под действием температуры частицы фторопласта раздавливаются в пленку. С увеличением количества фторопласта его частицы способны образовывать трехмерные структуры, которые улучшают реологию смеси.

Оптимальным количеством фторопласта, исходя из эксперимента, является 2%, при таком его содержании коэффициент технологичности остаётся больше 3 на всем диапазоне измеренных температур. Для наполненного образца коэффициент технологичности также лежит в необходимом для переработки методом проходного прессования пределе.

4. Обсуждение результатов

Катализ горения топлива на основе перхлората аммония

Основные исследования проводили на двух базовых образцах, существенно отличающихся по коэффициенту избытка окислителя ($\alpha = 0,54$ и $\alpha = 0,99$), температуре ($T_r = 1868$ К и $T_r = 2933$ К) и скорости горения. Выбор таких образцов связан с тем, что для баллиститных порохов и различных ВВ, содержащих NO_2 - группы, влияние катализаторов сильно зависит от указанных характеристик.

Образец с $\alpha=0,54$ при диаметре 6 мм начинает гореть только с 3 МПа со скоростью 5 мм/с. Скорее всего, это связано с тем, что этот диаметр является критическим. В [97] убедительно показано, что для баллиститных порохов при критическом диаметре скорость горения в $\sqrt{e}$ раз меньше адиабатической скорости. Отметим, что в указанной работе при выполнении этих исследований проводилось 5-7 параллельных опытов, что позволило повысить надежность этого вывода. Подтверждением того, что диаметр исследуемого образца является критическим, являются следующие аргументы: если экстраполировать скорость горения на втором участке $U(P)$ для базового образца, то скорость горения будет равна 7,3 мм/с, т.е. она будет в 1,45 раза выше экспериментальной, но всего в 1,12 раза меньше, чем $\sqrt{e}$.

Образец с $\alpha=0,99$ начинает гореть с атмосферного давления со скоростью 1 мм/с. Для обоих образцов на зависимости $U(P)$ имеются два участка: на первом значения v в законе горения близки (0,8 и 0,9), а на втором – для образца с $\alpha=0,99$ значение v существенно больше (0,7), чем для образца с $\alpha=0,54$ (0,3). Скорость горения образца с $\alpha=0,99$ значительно выше, чем для образца с $\alpha=0,54$. Например, при давлении 3 МПа в 4,1 раза, а при 10 МПа в $\sim 5,5$ раза.

Температуру поверхности горения указанных образцов по полученным профилям температуры в волне горения определить не удавалось: характерной точки перегиба на кривой $T(x)$ не обнаружено. Поэтому за температуру поверхности горения принимали температуру кипения летучего пластификатора (ДБФ), как это делали в [35, 86]: образовавшиеся пары диспергируют частицы

ПХА, которые взаимодействуют с продуктами разложения горючего. Расчет показывает, что при такой температуре поверхности горения степень распада ПХА менее 0,1%, поэтому, очевидно, что образцы горят по газофазному механизму.

В качестве катализаторов горения использовали широко распространённый для смесевых топлив жидкий катализатор-пластификатор ДАФ-2, а также порошкообразные добавки (фталат меди-свинца (1 мкм), оксид меди (0,5 мкм), оксид никеля (10 мкм)), которые оказывают влияние на скорость горения баллиститных топлив.

Установлено, что основные закономерности влияния катализаторов на скорость горения образцов с ПХА качественно такие же, как и для баллиститных порохов и индивидуальных взрывчатых веществ, содержащих нитрогруппы.

Эффективность действия ДАФ-2 существенно зависит от энергетики и скорости горения базового топлива. Так, для образца с $\alpha=0,54$ ($T_g = 1868$ К) ДАФ-2 в 30 раз снижает $P_{\min}$ с 3 до 0,1 МПа (рис.3.1), а скорость горения при 3 МПа увеличивается в 2,2 раза (Табл.3.1). Для этого образца зависимость $Z(P)$ имеет сложный характер: в интервале давления 3-6 МПа значение Z несколько уменьшается и, следовательно, снижается значение v (от 0,8 до 0,5). В диапазоне выше 6 МПа значение Z повышается и поэтому значение v слабо возрастает (от 0,3 до 0,4).

На горение образца с $\alpha=0,99$ 2% ДАФ-2 оказывают значительное влияние только при атмосферном давлении ($Z=2,3$) и при этом 1% УНТ слабо повышают его действие ($Z=2,5$), а 3% УНТ даже несколько снижают его ($Z=1,6$). Такая же картина наблюдается и для промежуточного образца с $\alpha=0,75$: 3% УНТ снижают эффективность действия катализатора. С увеличением давления влияние катализатора резко уменьшается и при давлении >2 МПа значение $Z = 1,2$, при этом УНТ также почти не повышают его действие, в отличие от баллиститных порохов. Это связано с тем, что образование каркаса при горении этого образца сильно затруднено за счет значительно большей скорости и температуры горения по сравнению с образцом с $\alpha=0,54$.

Отметим, что для образца с $\alpha = 0,54$ без УНТ порошкообразные катализаторы (оксид никеля и ФМС) не оказывают влияния на скорость горения ($Z_6 = 1,1$). Углеродные нанотрубки существенно усиливают действие этих добавок ($Z_6 \sim 3$).

В работе установлено, что на горение образцов значительное влияние оказывают непосредственно УНТ (без катализатора). Оно зависит от их количества и давления: чем выше эти параметры, тем сильнее эффект увеличения скорости горения. Поэтому УНТ увеличивают значение v в ~ 2 раза на обоих участках. В отличие от этого, сажа в индивидуальном виде не влияет на скорость горения, так как ее коэффициент теплопроводности значительно ниже, чем у УНТ, но она способствует образованию каркаса.

На основании этих данных сделано предположение, что различные металлические порошки с высокой теплопроводностью при объемном содержании, равным содержанию УНТ ($\sim 4\%$), могут влиять на горение этого образца. Эксперименты подтвердили это. Так, высокодисперсный порошок CuO оказывает значительное влияние на горение образца с $\alpha=0,54$. Образец с 20% CuO имеет сложную зависимость $U(P)$: при пониженном давлении ($P < 2$ МПа) частицы оксида меди выполняют роль катализатора. В области давлений > 2 МПа влияние катализатора уменьшается и значение v на этом участке равно нулю. При дальнейшем увеличении давления частицы меди, как и УНТ, увеличивают скорость горения за счет высокого значения коэффициента теплопроводности, в результате этого параметр Z повышается с ростом давления и, следовательно, повышается значение v .

Температурные профили в волне горения образца с $\alpha=0,54$, полученные при 1 и 3 МПа, имеют общую особенность: экспериментальная температура горения превышает расчетную. Это обусловлено тем, что сажистые частицы, образовавшиеся при распаде полимерного связующего, и УНТ не успевали эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O . Из расчета состава продуктов горения в программе REAL количество CO_2 меньше в 1,2 раза, а количество H_2O – в 1,9 раз. Для образца без добавок и образца с 2% ДАФ-2 экспериментальная температура со временем снижается до расчетной. Для образцов с 5% УНТ и

2%ДАФ-2+3%УНТ в конце горения экспериментальная температура также превышает расчетную на ~ 200 К. Расчет показал, что в продуктах горения 1 кг образца содержится ~ 4 молях углерода. Базовый образец имеет высокое значение градиента температуры над поверхностью горения ($21 \cdot 10^4$ К/см), значение градиента для образца с 5% УНТ в 1,4 раза меньше ($15,6 \cdot 10^4$ К/см). Но это не означает, что скорость реакции в зоне каркаса меньше, чем для образца без УНТ. Расчёт показывает, что времена (τ) повышения температуры от $T_{\text{п}}$ до $T = 1500$ К для обоих образцов отличаются всего лишь в 1,025 раза. ($\tau = l_{1500}/u_{\text{г}}$, $u_{\text{г}} = u_{\text{к}} \rho_{\text{к}} / \rho_{\text{г}}$, где l_{1500} – расстояние от $T_{\text{п}}$ до температуры 1500 К; $u_{\text{х}}$ – скорость движения газа и к-фазы, соответственно, $\rho_{\text{х}}$ – плотность газа и к-фазы, соответственно).

Относительно теплового баланса к-фазы при горении образцов необходимо отметить следующее: обоснованно было принято, что все тепло, необходимое для распространения горения, поступает из газовой зоны, т.е. $C_p (T_{\text{п}} - T_0) = \lambda / \rho U \cdot \phi$. Из этого уравнения можно рассчитать коэффициент теплопроводности каркаса. Так, для базового образца значение λ составляет 20 Дж/см $\cdot$ с $\cdot$ К, для образца с 2%ДАФ-2 значение λ в 2,3 раза больше, а для для образца с 5% УНТ значение λ в 2,6 раз больше. Полученные значения λ достаточно близки к значению λ , рассчитанной по экспериментальным данным электронно-микроскопического исследования структуры и элементного состава поверхности горения по методике, предложенной в [93].

Электронно-микроскопические исследования подтверждают наличие на поверхности горения катализируемых образцов высокоразвитого сажистого каркаса, покрывающего до 90% погашенной поверхности. На этом каркасе содержание частиц катализатора в ~ 14 -15 раз больше, чем в реакционном слое к-фазы. Именно за счет этого коэффициент теплопроводности каркаса значительно выше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны. Таким образом, поверхность горения погашенных смесевых высоконаполненных образцов является более сложной, чем для баллиститных порохов. На ней просматриваются как сажистый слой, который покрывает как частицы наполнителя, так и участки между ними.

На основании полученные закономерностей катализа горения образцов на основе ПХА можно заключить, что они качественно аналогичны катализу горения баллиститных порохов [41, 42, 49] и индивидуальных нитросоединений [83, 84, 94]:

- Эффективность действия катализатора (жидкого и порошкообразного) зависит от температуры и скорости горения базового образца. Чем они выше, тем меньше каталитический эффект.
- Влияние катализатора увеличивается с введением углеродных нанотрубок, при этом каталитический эффект зависит от соотношения количества катализатора и углеродных материалов.
- Для высококалорийного образца ($T_r = 2933 \text{ K}$) с повышенной скоростью горения катализаторы влияют только в сочетании с сажой или УНТ.

Таким образом, есть основание полагать, что катализ горения смесевых систем на основе ПХА так же, как и для баллиститных топлив и индивидуальных ВВ, содержащих нитрогруппы, происходит при наличии двух условий:

- 1) на поверхности горения должен образовываться сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора;
- 2) теплопроводность этого каркаса должна быть значительно выше теплопроводности газовой зоны и основное количество тепла необходимое для распространения горения смесевого образца должно поступать в к-фазу из зоны каркаса, которая является ведущей стадией горения.

Разработка топлива на основе нитрата аммония

В данной работе была поставлена задача для использования в гражданских целях разработать смесевое топливо, с регулируемой скоростью горения, с низкой зависимостью ее от давления, малой чувствительностью к механическим воздействиям и с низкой стоимостью. Заряды этого топлива должны получать по баллиститной технологии, т.е. с использованием вальцевания и проходного прессования. Эта задача решалась следующим образом: в качестве связующего использован низкокалорийный баллиститных порохов с высоким соотношением

пластификаторов (ДНДЭГ, ДБФ ДНТ) к нитроцеллюлозе равным 1,8 (для штатных составов это соотношение равно 0,7-1,0); с использованием 1,5% фторопласта-4. Это позволило ввести в этот состав 70% нитрата аммония и получать качественные образцы с использованием вальцевания и проходного прессования. Опыты показали, что без 1,5% фторопласта невозможно получать качественные образцы.

Для регулирования скорости горения этого топлива можно использовать бихромат калия, который оказывает значительное влияние на горение нитрата аммония [32], а также салицилаты никеля и железа. Влияние этих катализаторов повышается при введении их в состав в сочетании с УНТ, при этом эффективность их действия зависит от соотношения между катализатором и УНТ. С увеличением давления эффективность указанных добавок снижается и, соответственно, уменьшается значение v .

Установлено, что среди изученных экологически безопасных катализаторов горения наиболее эффективен салицилат железа ($Z_1 = 2,2$). При его разложении в зоне каркаса образуется высокодисперсный оксид железа, который оказывает каталитическое действие на реакцию взаимодействия $C + 2NO \rightarrow CO_2 + N_2$ [89].

Добавление к салицилату железа углеродных нанотрубок приводит к усилению действия катализатора, при этом их влияние на параметр v зависит от их соотношения. 2%СЖ+2%УНТ снижают v от 0,92 до 0,42 в широком интервале давления от 4 до 16 МПа.

Отметим, что имеется возможность значительно повысить удельный импульс этого топлива введением в его состав октогена и металлического горючего за счет пропорционального уменьшения всех его компонентов. Так, удельный импульс образца с 20% октогена выше на 7 с, чем у базового образца, и при этом его скорость горения в $\sim 1,4$ раза больше. 20% АСД-4 и АМД-10 повышают импульс значительно сильнее, чем октоген (на 25 и 25,2 с, соответственно). Однако, влияние катализаторов на горение образца с металлом существенно меньше, чем на образец с октогеном. Так, 3%СН+1,5%БХК+1,5%сажи для образца с 20% ВВ при 2 МПа увеличивают скорость горения в 6,3 раза, а для образца с металлом – в 3,4-4,6 раз.

Подобное влияние добавок на закономерности катализа горения можно объяснить следующими образом: 20% металлического горючего существенно увеличивают температуру горения образца (от 2473 К до 3293 К), что снижает возможность образования сажистого каркаса на поверхности горения, а большое количество металлических частиц на поверхности препятствует взаимодействию горючего и окислителя и, следовательно, снижается влияние катализатора.

Это происходит и для топлива с 25% октогена и 15% АМД-10, на горение которого комбинированный катализатор (3% СН+1,5% БХК+1,5% сажи) оказывает более слабое влияние, чем на образец без ВВ и металлического горючего ($Z_2 = 3,5 < Z_2 = 6,5$).

Подобные закономерности характерны и для баллиститных топлив, когда «введение металлического горючего в образец приводит к снижению эффективности действия катализаторов» [95].

В целом, можно считать, что на горение составов, содержащих металлическое горючее, катализаторы оказывают значительно меньшее влияние на скорость горения. Полученные данные являются дополнительным подтверждением, что катализ горения различных энергонасыщенных материалов протекает по единому механизму.

Низкая чувствительность топлива (вплоть до 0%) обеспечивается за счет введения в топливо 2-3% фторопласта. Это связано с тем, что фторопласт при вальцевании и прессовании топливной массы образует однородную взаимопроникающую структуру, которая значительно повышает прочность и эластичность образца [79] и снижает чувствительность. Это связано с тем, что нити фторопласта, поглощающие тепло и неспособные к самостоятельному горению, препятствуют распространению горения от возникающих очагов.

Разработанное топливо имеет необходимый коэффициент технологичности, что позволяет перерабатывать его по баллиститной технологии с использованием вальцевания и проходного прессования.

5. Выводы

1. Изучено влияние ДАФ-2 на горение модельных смесевых топлив, состоящих из неактивного связующего и ПХА (частицы размером 22-25 мкм), существенно отличающихся по α (0,54 и 0,99), температуре ($T_r = 1868$ К и $T_r = 2933$ К) и скорости горения.

2. Установлено, что влияние ДАФ-2 на горение этих топлив качественно не отличается от влияния катализаторов на горение баллиститных порохов и индивидуальных ВВ: чем выше энергетика и скорость горения базового топлива, тем меньше влияние ДАФ-2. Также, как и для БП, УНТ усиливают действие ДАФ-2.

3. Показано, что катализ горения смесевых образцов происходит также, как для БП: на поверхности горения формируется сажистый слой, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора, концентрация которого на каркасе в ~ 15 раз выше, чем в реакционном слое к-фазы, за счет этого коэффициент теплопроводности каркаса в ~ 4 раза больше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны над поверхностью горения.

4. Показано, что УНТ без катализатора повышают скорость горения образца с $\alpha=0,54$, при этом, в отличие от катализатора, их влияние усиливается с ростом давления, так как зона с максимальной температурой приближается к поверхности горения. Сажа способствует формированию каркаса, но не увеличивает скорость горения топлива, так как ее коэффициент теплопроводности значительно ниже, чем у УНТ.

5. Установлено, что на горение образца с $\alpha=0,54$ сложное влияние оказывает оксид меди ($d < 0,5$ мкм): в диапазоне давления от 0,1 до 3,3 МПа он выполняет роль катализатора и снижает значение v до нуля, при увеличении давления медь увеличивает скорость горения также, как и УНТ, за счет высокого коэффициента теплопроводности.

6. Показано, что комбинированными катализаторами в сочетании с УНТ можно регулировать скорость горения топлива на основе нитрата аммония в широком диапазоне давления (от 1 до 200 МПа).

7. На основании ранее полученных данных по катализу горения БП, различных индивидуальных ВВ и полученных данных этой работы следует, что закономерности влияния катализаторов для всех систем качественно одинаковые – катализ горения происходит только при определенных условиях: необходимо накопление частиц катализатора на поверхности горения для повышения каталитического эффекта и увеличения коэффициента теплопроводности сажистого слоя.

8. Разработано топливо с низкой зависимостью скорости горения от давления и низкой чувствительностью к механическому воздействию для использования его в газогенераторах и ракетных систем гражданского применения.

Список литературы

1. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука. – 1967. – 228 с.
2. Фролов Ю.В., Зенин А.А., Яковлев В.П. Горение перхлората в слоевой системе // Физика горения взрыва. – 1969. - №4. – с.544 -549.
3. Powling J., Smith W.A.W. Measurement of the burning surface temperature of propellant compositions by infra-red emission // Combustion and Flame. – 1962. – V.6. – p. 173-181.
4. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Серушкин В.В., Филатов С.А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48, №1 – С.89-109.
5. Bakhmann N.N., Nikiforov V.S., Avdyunin V.L., Fogelzang A.E. at al. Catalytic Effect of Ferrous Oxide on burning rate of condensed mixtures // Combustion and flame. – 1974. - №22. – С 77-87.
6. Глазкова А.П. О влиянии каталитических добавок на горение перхлората аммония и некоторых смесей на его основе // Физика горения и взрыва. – 1966. - №1. – С. 59-67.
7. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Чжо С.Х., Бобылев Р.С. Горение смесей перхлората аммония с высококалорийными горючими // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т.30, №8. – с. 18-20.
8. Ромоданова Л.Д., Мальцев В.М., Похил П.Ф. О влиянии физико-химических свойств горючего и окислителя на характер зависимости скорости горения смесевых составов от дисперсности горючего // Физика горения взрыва. – 1972. – №1. – С.8-15.
9. Новиков С.С., Похил П.Ф., Рыскова-Ромашкан О.П. Зависимость скорости беспламенного горения конденсированных смесей от дисперсности окислителя // Физика горения взрыва. – 1969. - №4. – С. 574-577.

10. Похил Ф.П., Ромоданова Л.Д. Исследование структуры поверхности горения модельных смесевых твердых топлив // Журнал физической химии. – 1965. – Т.39. – С.294.
11. Sabadell A.J., Wenograd J., Summerfield M. Measurement of temperature profiles through solid-propellant flame using fine thermocouples // AIAA Journal. – 1965. – V. 3, №9. – P.1580-1584.
12. Евдокимов В.В., Бахман Н.Н. Влияние добавок сажи Fe_2O_3 на богатый предел горения конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. – 1969. - №4. – С. 585-586.
13. Лейпунский О.И. Журнал физической химии, 1960. – Т. 34, № 177.
14. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 294 с.
15. Summerfield, M, Sutherland, G. S., Webb, M. J., Taback, H. J. and Hall, K. P. Burning mechanism of ammonium perchlorate propellants. Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, p. 141.
16. Beckstead M. W., Derr R.L., Price C. F. Model of Composite Solid-Propellant Combustion Based on Multiple Flames // AIAA Journal. – 1970. – vol. 8 no. 12. – p. 2200-2207.
17. Selzer H. The temperature profile beneath the burning surface of a composite ammonium perchlorate propellant // Symposium (Int.) on Combustion. – 1967. – V.11, №.1. – P.439-446.
18. Waesche R. H. W., Wenograd J. The effects of pressure and additives on the kinetics of decomposition of ammonium perchlorate. – 1967.
19. Manelis, G. B., Strunin, V. A. Mechanism and Elementary Theory of Burning of Composite Solid Propellants// Proceedings of Inst-Symp. Space Technol. Sc. – 1975. – P.97.
20. Kishore K., Pai Verneker V.R., Radhakrishnan Nair M.N. Condensed phase reactions in solid propellants // AIAA Journal. – 1975. – V.13, №9. – p. 1240-1242.

21. Rastogi R.P., Kishore K., Gurdip S. Solid propellant decomposition studies by differential scanning calorimetry // *Termochimica Acta*. – 1975. – V.12, № 1. – P. 89-96.
22. Waesche, R.H. W., Wenograd, J. Calculation of Solid Propellant Burning Rate from Condensed-Phase Decomposition Kinetics // *AIAA journal*. – 1969. – P. 69-145.
23. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical aspects of combustion. – Wiley-VCH, 2002. – 300 p.
24. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука. – 1995. – 217 с.
25. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Исследование горения топлив на основе перхлората аммония с низким коэффициентом избытка окислителя // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2012. – Т.14, №4. – С. 519-524.
26. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г. Определение баллистических характеристик и параметров горения порохов и ТРТ: лабораторный практикум: Учебное пособие - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 136 с.
27. Coates R.L. Linear pyrolysis rate measurements of propellants constituents // *Journal of AIAA*. – 1965. – №5. – p. 1257-1261.
28. Ромоданова Л.Д., Похил П.Ф. О механизме действия двуокси кремния на скорость горения составов // *Физика горения и взрыва*. – 1970. - №3. – с. 285-290.
29. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение. – 1973. – 280 с.
30. С. Ю. Нарыжный, В. В. Фоменко, М. В. Ахтырский и др. Влияние дисперсности перхлората аммония на горение смесевых ракетных топлив // Тезисы XVI Всероссийского симпозиума по горению и взрыву : Тезисы докладов, Суздаль, 04–09 сентября 2022 года. – Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2022. – С. 257.
31. Горбенко Т.И. Закономерности горения высокоэнергетических гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий, в широком

диапазоне давлений: автореф... дис. кан. физ.-мат. наук. – Томск. – 2007. – 23 с.
 Коротких А.Г. О влиянии дисперсности алюминия на скорость горения смесевых композиций // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады IV Всероссийской научной конференции. – Томск. – 2004. – С. 109-110.

32. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука. – 1976. – 264 с.

33. Price E.W., Sambamurthy J.K. Mechanism of Burning Rate Enhancement by Ferric Oxide// CPIA Publication. – 1984. – V. 1, № 412.

34. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена. 1. Горение Перхлората аммония и ферроцена // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, №1. – С. 59-68.

35. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена. 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 40-50.

36. Agrawal J.P., Gore G.M., Prasad U.S., Bhatewara R.G., and Tipre K.R. Development of ferrocene derivatives as burn rate modifiers for composite propellants// HEMRL Report – 1997 - №. HEMRL/22/97.

37. Gore G.M., Tipare K.R., Bhatewara R.G., and other. Evaluation of ferrocene derivatives as burn rate modifiers in AP/HTPB- based composite propellants // Defence Science Journal. – 1999. – V. 49, №2. – PP. 151-158.

38. Raynal S., Doriath G. New Functional Prepolymers For High Burning Rates Solid Propellants // 22nd Joint Propulsion Conference. – AIAA, USA, Alabama. – 1986, 86-1594 – p. 1-9.

39. Kay K.-Y., Kim L. H., Oh I. C. The first methano-bridged diferrocenyl fullerene // Tetrahedron Letters – 2000 - 41(9), 1397–1400.

40. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical aspects of combustion. – Wiley-VCH, 2002. – 300 p.

41. 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.
42. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И., Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 32-40.
43. 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.
44. Yan Q.-L., Gozin M., Zhao F.-Q., Cohen A., Pang S.-P. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials // *Nanoscale*. – 2016. – V.8, №9. – P. 4799–4851.
45. Zhang C.; Li J.; Luo Y.; Zhang X.; Zhai B. Preparation and properties of carbon nanotubes modified glycidyl azide polymer binder film // *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 2013. – V.29. – P.105-108.
46. Jeong H.Y.; So K.P.; Bae J.J.; Chae S.H.; Ly T.H.; Kim T.H.; Keum D.H.; Kim C.K.; Hwang J.S.; Choi Y.J.; Lee Y.H. Tailoring oxidation of Al particles morphologically controlled by carbon nanotubes // *Energy*. – 2013. – V.55. – P. 1143-1151.
47. Liu Y.; Jiang W.; Liu J.-X.; Wang Y.; Liu G.-P.; Li F.-S. Study of catalyzing thermal decomposition and combustion of AP/HTPB propellant with nano Cu/CNTs // *Acta Armamentarii*. – 2008. – V. 29. – P. 1029-1033.
48. Abrahamson, J.T.; Nair, N.; Strano, M.S. Modelling the increase in anisotropic reaction rates in metal nanoparticle oxidation using carbon nanotubes as thermal conduits // *Nanotechn.* – 2008. – V.19. – P. 195.
49. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности горения низкокалорийного пороха // Горение и взрыв. – 2017. Т.10. №1. – С.59-63.

50. Yadav N., Srivastava, P.K., Varma, M. Recent advances in catalytic combustion of AP-based composite solid propellants // Defence Technology. - 2021. - №3. - С. 1013-1031.
51. Isert S., Xin L., Xie J., Son S.F. The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants // Combustion and Flame. - 2017. - С. 322-329.
52. Ping Cui, An-juan Wang Synthesis of CNTs/CuO and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate // Journal of Saudi Chemical Society. - 2016. - №3. - С. 343-348.
53. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Университетская книга, 2006. – 376 с.
54. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. Nature materials, 2011. – V.10, №8. – P. 569-581.
55. Андреев К. К. ДАН СССР / К.К. Андреев, А.П. Глазкова – 1952. – Т. 86, – 801 с.
56. Андреев К. К. Влияние некоторых добавок на горение нитрата аммония / К.К. Андреев, А.П. Глазкова // сб. ст. по теории взрывчатых веществ. – М.: Высшая школа, 1967. – С. 314-321.
57. Andreev K. K. Burning of dinammones and ammatol / К.К. Andreev, A. P. Glaskova // IBID. – С. 321-328.
58. Glaskova A. P. Effect des catalyseurs sur la deflagration du nitrate d'ammonium et de ses melanges // Explosives. – 1967. – № 1. – P. 5-13.
59. Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Храповский В. Е.; Фотеенков В. А. Начальная фаза развития взрыва в нитрате аммония и порошкообразных смесях на его основе // Химическая физика. – 2011. – Т.30, №8. – с. 34-43.
60. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Levshenkov A. I., Serushkin V. V. Ammonium Nitrate: Combustion Mechanism and Role of Additives // Propellant, Explosives, Pyrotechnics. – 2005. – Vol.30, №4. – P. 269-280.

61. Robertson A.J.B. The thermal decomposition of pentaerythritol tetranitrate, nitroglycerin, ethylenediamine dinitrate and ammonium nitrate // J.S.C.I., 1948, 67, pp. 221-224.
62. Филатова Л.Б. Исследование термического разложения нитрата аммония: диссертация .. кандидата технических наук: 05.00.00. — Москва, 1970. — 154 с.: ил..
63. W. H. Andersen, K. W. Bills, E. Mishuck, G. Moe, and R. D. Schultz, A Model Describing Combustion of Solid Composite Propellants Containing Ammonium Nitrate, Combust. Flame 1959, 3(3), 301.
64. R. F. Chaiken, A Thermal Layer Mechanism of Combustion of Solid Composite Propellants: Application to Ammonium Nitrate Propellants, Combust. Flame 1959, 3(3), 285.
65. B. N. Kondrikov, V. E. Annikov, and L. T. DeLuca, Combustion of Ammonium Nitrate-based Compositions, 29th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 30 – July 3, 1998, P. 163/1.
66. B. N. Kondrikov, V. E. Annikov, V. Yu. Egorchev, L. T. DeLuca, and C. Bronzi, Combustion of Ammonium Nitrate-Based Compositions, Metal-Containing and Water-Impregnated Compounds, J. Propulsion and Power 1999, 15(6), 763.
67. Денисюк А.П., Е Зо Тве, Черных С.В. Исследование закономерностей горения порохов с нитратом аммония // Успехи в химии и химической технологии. — 2007. — Т. №7. — 5 с.
68. Денисюк А.П., Е Зо Тве. Механизм горения порохов с нитратом аммония // Вестник Казанского технологического университета. — 2014. — Т. 17, № 9. — С. 65-70.
69. Demidova L.A., Htwe Y.Z., Denisjuk A.P. Catalytic mechanism in combustion of propellant with ammonium nitrate // Sci.Technol. Energ. Ma., 2015. T.76. №3-4. C.87-91.
70. Денисюк А.П., Е Зо Тве, Чжан Хуэй Кунь. Горение энергетических композиций на основе активных связующих с нитратом аммония различной

дисперсностью // Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – № 3-4. – С. 142-147.

71. Денисюк А.П., Шабалин В.С., Шепелев Ю.Г. Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т.34, №5. – С. 59-69.

72. Е Зо Тве, Денисюк А.П. Влияние нитрата аммония на горение баллиститных порохов // Горение и взрыв. – 2012. – №5. – С. 221-225.

73. Денисюк А.П., Е Зо Тве, Русин Д.Л., Ульянова Е.В. Свойства баллиститных порохов с высоким содержанием нитрата аммония // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – Т.12, №5. – 471-477.

74. Иванов М.Е., Олевский В.М., Поляков Н.Н. и др. Технология аммиачной селитры // М.: Химия. – 1978. – 312 с.

75. Htwe Y.Z., Denisyuk A.P. Combustion of double-base propellants of various compositions containing ammonium nitrate // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2013. — Vol. 3, no. 49. — P. 288–298.

76. Пат. 2543019 МПК C06B 31/32 B82Y 30/00 C06B 45/02 C06D 5/06. Твёрдотопливная композиция на основе нитрата аммония/ Попок В.Н., Жарков А.С., Попок Н.И; заявитель и патентообладатель ОАО "Федеральный научно-производственный центр "Алтай". – № 2013153423/02; заявл. 2013.12.02; опубл. 2015.02.27, Бюл. № 6.

77. Пат. 2580735 МПК C06D 5/06 C06B 31/28 C06B 25/12. Твёрдотопливная металлизированная композиция на основе нитрата аммония/ Попок В.Н., Хмелев В.Н.; заявитель и патентообладатель АлтГТУ. - № [2014136730/05](#); заявл. 2014.09.09; опубл. 2016.04.10, Бюл.№ 10.

78. Патент США №6913661 от 05.07.2005 г.

79. Русин Д.Л. Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием. - 1 изд. - Москва: РХТУ им. Менделеева, 2008. - 222 с.

80. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз, 1960. – 597 с.
81. Денисюк А.П., Козырева Т.М., Хубаев В.Г. О влиянии соотношения между PbO с сажей на скорость горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва, 1975, –Т.11, –№3, –С. 315–318.
82. Белов Г.В. Программный комплекс «REAL» для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления, Версия 3.5, МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2003.
83. Denisyuk A. P., Zar N. A., Shepelev Y. G. Energetic materials combustion catalysis: Necessary conditions for implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2021. — Vol. 46, no. 1. — P.90–98.
84. Denisyuk A.P, Zar Ni Aung., Sizov V.A., Demidova L.A., and Merkushkin A.O. Burning rate catalysts action on the trinitroresorcinol combustion wave parameters. International Journal of Chemical Kinetics, 2023. – Vol.55, №8. – P.467–478.
85. Зенин А. А. Структура температурного распределения при стационарном горении баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. – 1966. – Т. 2. №3. – с. 67 - 76.
86. Похил Ф.П., Ромоданова Л.Д. Исследование структуры поверхности горения модельных смесевых твердых топлив // Журнал физической химии. – 1965. – Т.39. – С.294.
87. Справочник химика. М. – Л.: Издательство «Химия», 1966. – 1071с.
88. Зенин А.А. О теплообмене микротермопар в условиях горения конденсированных веществ // Жур. прикл. математики и техн. физики. – 1963. – №5. – С.125-131.
89. Головина Л.А., Денисюк А.П., Токарев Н.П., Хубаев В.Г. и др. О механизме действия Fe_2O_3 при горении модельного нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва, 1981. – Т.17, №6. – С.137-140.
90. Yang SM, Lin W, Huang YL, et al. Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. Carbon. 2011; 49(3):793-803.

91. Tao WJ, Zeng S, Xu Y, et al. 3D Graphene – sponge skeleton reinforced polysulfide rubber nanocomposites with improved electrical and thermal conductivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021;143
92. Araby S, Meng Q, Zhang L, et al. Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing. *Polymer*. 2014;55(1):201-210.
93. E. N. Marmer, Y. P. Lyakhin, Reactions of Carbon-Graphite Materials With Gases – A review, *Powder Metal Met Ceram*, 1973. – V.12. – P. 328-336.
94. Зар Ни Аунг. Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы: автореф. канд. дис... техн. наук: 2.6.12/ Зар Ни Аунг. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. – 20с.
95. Денисюк А. П. Роль учёных РХТУ им. Д.И. Менделеева в решении проблемы катализа горения порохов // Проблемы энергетических материалов. Сб. трудов Всероссийской науч.-техн. конференции "Успехи в специальной химии и химической технологии". Ч. 2. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2005. С. 19–23.
96. А. А. Зенин. Процессы в зонах горения баллистических порохов // Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат. 1980. с. 68-105.
97. Нгуен Зюи Туан. Изучение закономерностей и механизма горения энергонасыщенных систем на основе нитратов различных металлов: специальность 05.17.07 "Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Нгуен Зюи Туан, 2021. – 152 с.
98. Нгуен Дык Лонг. Исследование реологических свойств и закономерностей горения аэрозольных пожаротушающих топлив на основе фенолформальдегидной смолы: автореф. канд. дис...техн.наук: 05.17.07/ Нгуен Дык Лонг. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 20с.
99. Е Зо Тве. Закономерности горения композиций на основе активного связующего и нитрата аммония: канд. Дисс...техн.наук: 05.17.07 / Е Зо Тве. – Москва, 2007. – 136с.