

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Москва
2025**

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

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

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

Официальные оппоненты:

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

ФГКВООУ ВО «Военная академия
Ракетных войск стратегического
назначения имени Петра Великого»
ФГУП «Центральный научно-
исследовательский институт химии
и механики им. Д.И. Менделеева»

к.т.н., начальник лаборатории
Мисюрин Юрий Александрович

Ведущая организация: АО «ФЦДТ «Союз»

Защита состоится 29 мая в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 2.6.02. при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале в аудитории 433.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://muctr.ru>

Автореферат диссертации разослан _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



РХТУ 2.6.02

Козловский Р.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Пороха и ТРТ являются энергетической основой для всех видов вооружения, а также многих устройств, применяемых в гражданских целях (в газогенераторах, подушках безопасности автомобилей, пожаротушащих системах, противогородовых 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 ν в законе горения ($U=BP^\nu$) 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. 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 и 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 сажи и УНТ в катализе горения смесевых образцов с различным коэффициентом избытка окислителя ($\alpha=0,54$; $\alpha=0,99$).
- Исследование влияния 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.
- Определение 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 (поливинилбутирала, 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 ~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 копре 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 баллистических порохов, различных индивидуальных нитросоединений и данных этой работы по катализу горения смесевых образцов на основе перхлората и нитрата аммония можно полагать, что условия,

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

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 единых условий катализа горения энергетических материалов позволяет целенаправленно и с меньшими затратами решать вопросы по регулированию 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 сажой 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, профессора, д.т.н. Милехина Ю.М. за ценные советы при обсуждении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности и перспективности темы работы.

В первой главе проведен анализ данных по теме диссертации. Рассмотрены закономерности горения окислителей и смесевых систем на их основе. Проанализировано влияние различных катализаторов на скорость горения окислителей и смесевых систем на

их основе. Особое внимание уделено влиянию сажи и УНТ на эффективность действия каталитических добавок.

Во второй главе охарактеризованы свойства выбранных базовых топлив и их компонентов и методы их исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования и их обсуждение.

В работе рассмотрены основные закономерности горения базовых образцов на основе перхлората аммония и неактивного связующего, отличающихся по коэффициенту избытка окислителя ($\alpha=0,54$ и $\alpha=0,99$) (рис.1), температуре и скорости горения. Выбор связан с тем, что, как и для баллиститных порохов, катализ горения смесевой системы на основе ПХА зависит от скорости горения базового образца и его энергетики. Базовые образцы горят по газофазному механизму поскольку температура поверхности определяется температурой кипения пластификатора (ДБФ).

Закономерности горения базового образца с $\alpha=0,99$ существенно отличаются от закономерностей образца с $\alpha=0,54$ (рис.1):

- образец с $\alpha=0,99$ начинает гореть с атмосферного давления, а образец с $\alpha=0,54$ – с 3 МПа;
- для обоих образцов на зависимости $U(P)$ имеются два участка: на первом значения v близки (0,8 и 0,9), а на втором для образца с $\alpha=0,99$ значение v существенно выше (0,7), чем для образца с $\alpha=0,54$ (0,3);
- скорость горения образца №2 значительно выше, чем скорость горения образца №1, например, при давлении 3 МПа в 4,1 раза, а при 10 МПа в ~5,5 раза.

Установлено, что закономерности влияния катализаторов на скорость горения этих образцов качественно такие же, как и для баллиститных порохов (БП) и индивидуальных взрывчатых веществ, содержащих нитрогруппы. Эффективность действия катализаторов зависит от энергетики и скорости горения базового топлива (рис. 2-3).

Так, для образца с $\alpha=0,54$ ($T_r = 1868$ К) катализатор оказывает большее влияние (рис.3): образец начинает гореть при атмосферном давлении (рис.2), а скорость горения увеличивается в 2,2 раза при 3 МПа. Для этого образца зависимость $Z(P)$ имеет необычный характер (рис.4): в интервале давления 3-6 МПа значение Z несколько уменьшается и, следовательно, уменьшается значение v (от 0,8 до 0,5). В диапазоне выше 6 МПа значение Z несколько повышается, в результате возрастает значение v (от 0,3 до 0,4).

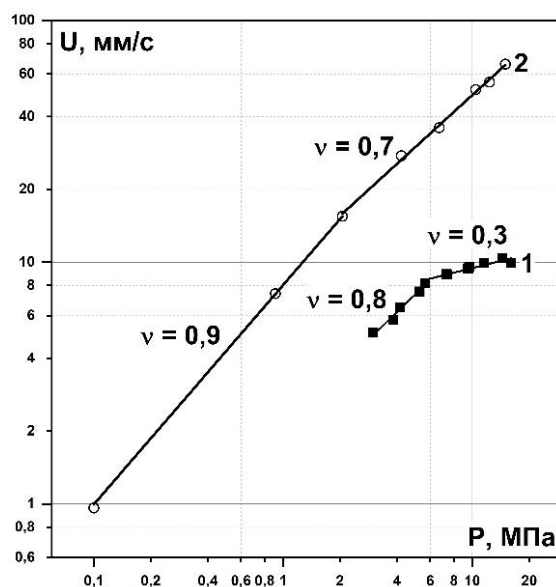


Рисунок 1 - Закономерности горения базовых образцов:
1 – $\alpha = 0,54$; 2 – $\alpha = 0,99$

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 ($Z_6 \sim 3$).

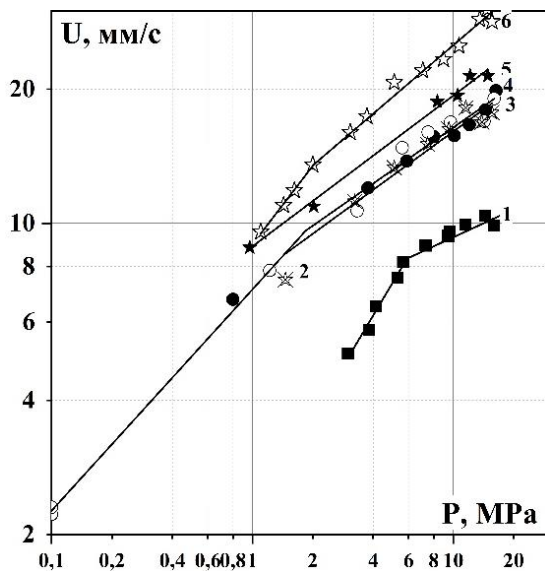


Рисунок 2 – Влияние 2% ДАФ-2 в индивидуальном виде, в сочетании с 3% сажи и с различным количеством УНТ на скорость горения базового образца с $\alpha=0,54$:
1 – база ; 2 – 3% сажи; 3 – 1% УНТ; 4 – без УНТ; 5 – 2% УНТ; 6 – 3%УНТ

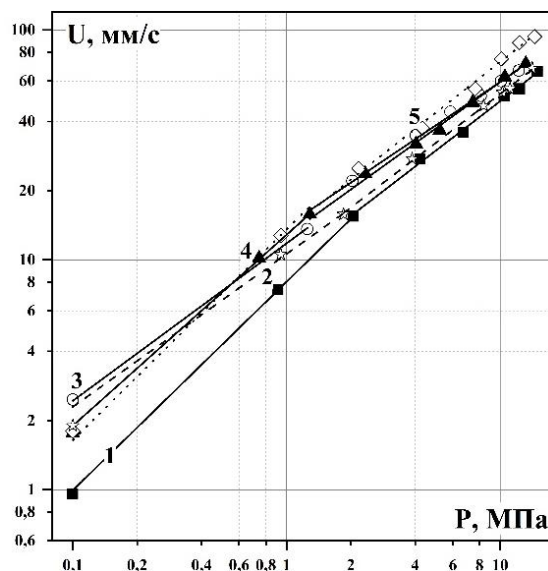


Рисунок 3 – Влияние различных добавок на скорость горения образца с $\alpha=0,99$:
1 – база; 2 – 2% ДАФ-2; 3 – 2% ДАФ-2+ 1% УНТ; 4 – 2% ДАФ-2+ 2% УНТ; 5 – 2% ДАФ-2+3% УНТ

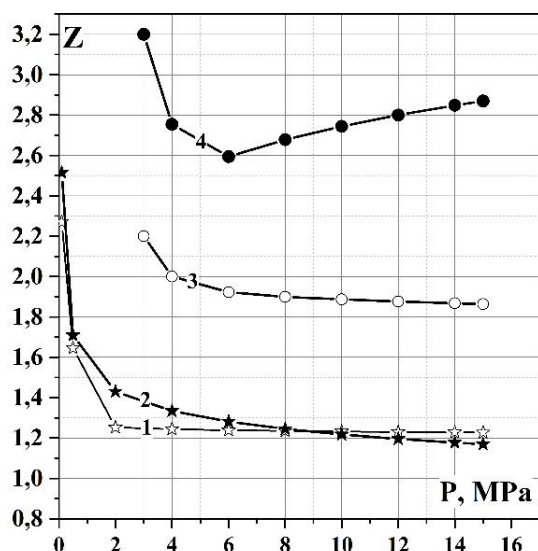


Рисунок 4 – Эффективность действия добавок при горении образцов с $\alpha=0,54$ (3,4) и $\alpha=0,99$ (1,2)

1 – 2% ДАФ-2; 2 – 2% ДАФ-2+1% УНТ
3 – 2% ДАФ-2; 4 – 2% ДАФ-2+3% УНТ

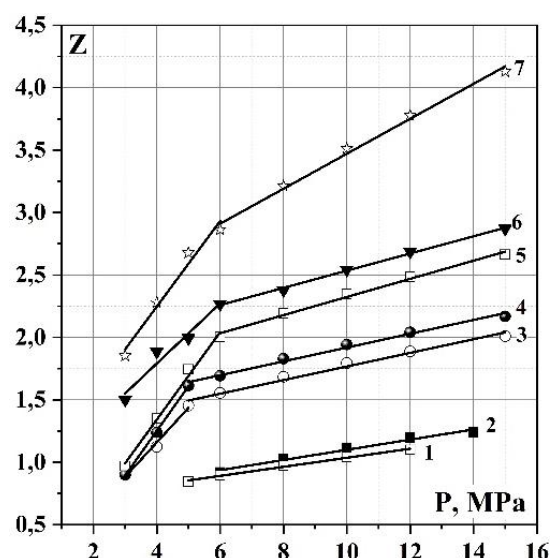


Рисунок 5 – Влияние различного количества УНТ и сажи (без ДАФ-2) на горение образца с $\alpha=0,54$:

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

На горение образца с $\alpha=0,99$ катализатор оказывает влияние только при атмосферном давлении ($Z=2,3$), а УНТ несколько повышают его действие ($Z=2,5$). С увеличением давления влияние катализатора резко уменьшается и при давлении >2 МПа значение $Z = 1,2$, при этом УНТ почти не повышают его действие. Это связано с тем, что образование поверхностного сажистого слоя при горении этого образца сильно затруднено из-за большой скорости и температуры горения по сравнению с образцом с $\alpha=0,54$.

Также, как и для баллиститных порохов, значительное влияние на эффективность действия катализатора оказывают углеродные нанотрубки. Детально это изучено для образца с $\alpha=0,54$. Действие УНТ и сажи в индивидуальном виде зависит от их количества и давления: чем выше давление, тем сильнее эффект увеличения скорости горения, а также, чем выше их содержание. (рис.5). Важно, что влияние сажи значительно слабее, чем УНТ, так как коэффициент ее теплопроводности существенно ниже.

Для образца с $\alpha = 0,54$ изучено влияние добавок на параметры волны горения при 3 и 1 МПа. Типичные осциллограммы представлены на рисунках 6-9.

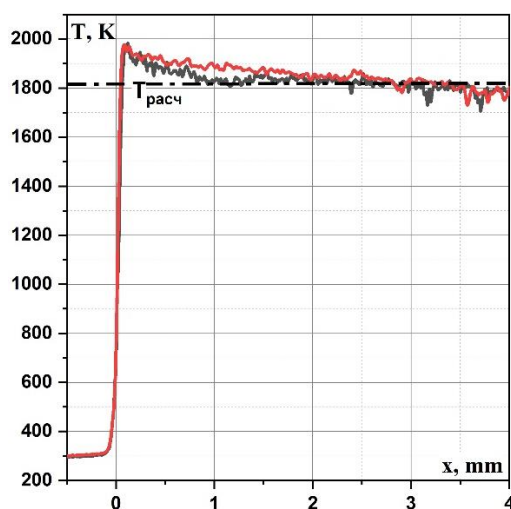


Рисунок 6 – Профили волны горения базового образца при 3 МПа

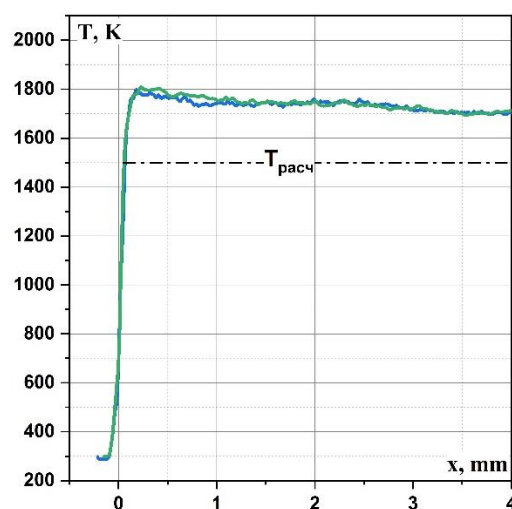


Рисунок 7 – Профили волны горения образца с 5% УНТ при 3 МПа ($Z_3 = 1.9$)

Особенностью волны горения всех образцов является то, что максимальная экспериментальная температура горения ($T_{\max}$) превышает расчетную ($T_{\text{расч}}$): для базового образца на 110 K, для образца с ДАФ-2 – на 170 K, для образца с катализатором и УНТ – на 266 K, а для образца с УНТ – на 296 K. Это связано с тем, что в продуктах горения при $T_{\max}$ содержатся сажи́стые частицы, образующиеся при разложении связующего, которые затем эндотермически взаимодействуют в широкой зоне продуктов горения с CO_2 и H_2O : $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ и $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, а равновесие этих реакций при $T > 1500$ K и при давлении до 10 МПа смещено вправо. В результате этого температура продуктов горения снижается в различной степени: для базового образца почти до расчетной ($\Delta T \sim 49$ K), а для образца с УНТ – до 1700 K ($\Delta T = 194$ K). Как показывает расчет в программе REAL, в продуктах горения содержится ~ 4 моль/кг сажи. Такие профили ранее получали при горении баллиститных порохов с пониженной энергетикой.

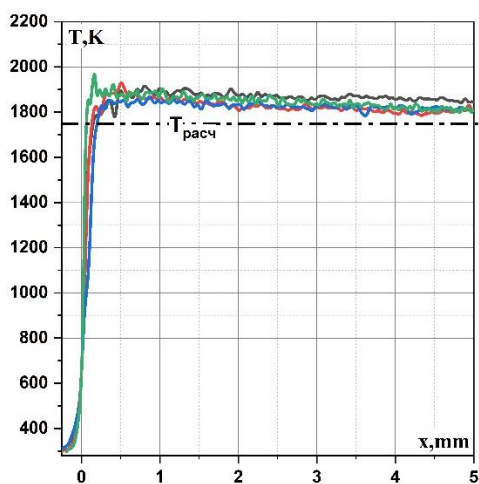


Рисунок 8 – Профили волны горения образца с 2% ДАФ-2 при 1 МПа

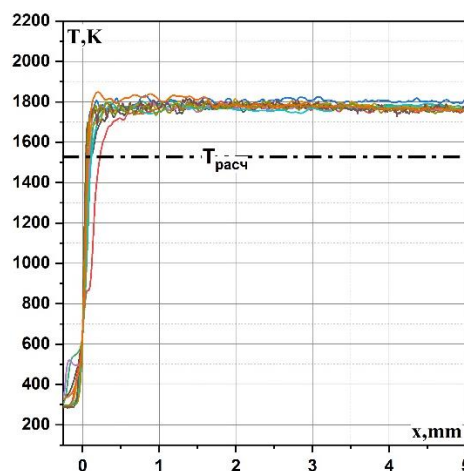


Рисунок 9 – Профили волны горения образца с 2% ДАФ-2 + 3% УНТ при 1 МПа

При 1 МПа экспериментальная температура горения образца с катализатором (рис.9) и образца с катализатором и УНТ (рис.10) превышает расчетную (на 170 К и на 266К, соответственно), которые затем понижаются: для образца с катализатором она становится близка к расчетной ($\Delta T \sim 20$ К), а для образца с ДАФ-2+УНТ почти не изменяется ($\Delta T \sim 214$ К). Это обусловлено более низкой температурой в зоне продуктов горения этого образца (1798 К), в которой протекает эндотермическая реакция $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$, по сравнению с образцом только с ДАФ-2 (1916 К). Из этого следует, что при 1 МПа УНТ, вероятно, не успевают полностью эндотермически прореагировать с CO_2 в волне горения и этот процесс происходит в зоне продуктов горения за существенно большее время. Расчёт показывает, что при $T_{уст}$ в продуктах горения содержится ~ 3 молей углерода.

По данным термопарных исследований можно оценить коэффициент теплопроводности углеродного слоя, образованного из продуктов пиролиза полимера и УНТ. Как уже отмечалось, за температуру поверхности горения образца с $\alpha=0,54$ принималась температура кипения ДБФ. 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 составляет всего лишь 0,1% и он диспергируется парами пластификатора. Тогда тепловой баланс можно записать в следующем виде и рассчитать значение λ :

$$C_p (T_p - T_0) + Q_{исп.ДБФ} = Q_\lambda = (\lambda/\rho \cdot u) \cdot \phi;$$

где C_p – теплоемкость смесового образца – 1,254 Дж/г·К; T_p – температура поверхности (К); $Q_{исп.ДБФ}$ – 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); ϕ – градиент температуры (К/см)

Таблица 1 - 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
C_p , Дж/г	1,254	1,254	1,254	1,254
T_p , К	686	686	646	646
$C_p (T_p - T_0) + Q_{исп.ДБФ}$	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
$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	21,2	15,1	11,2	15,3
$\lambda \cdot 10^4$, Дж/см·с·К	20	52	45	45

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 поверхностного сажистого слоя качественно согласуются с данными работ, в которых отмечается, что УНТ значительно повышают коэффициент теплопроводности полимерных композиций.

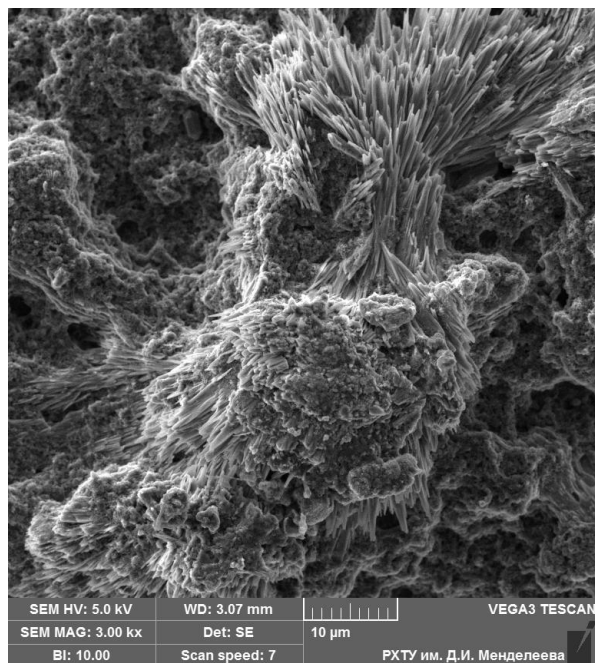
С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского электронно-зондового микроанализа исследованы структура и элементный состав поверхности горения погашенных образцов (рис.10). Электронно-микроскопические исследования показали следующее:

- на погашенной поверхности горения базового образца при 3 МПа наблюдается сажистый слой высотой 5 мкм, покрывающий 50% поверхности (рис 10 а);
- на погашенной поверхности горения образца с 5% УНТ при 3 МПа наблюдается углеродистый слой высотой 10 мкм, который покрывает 95% поверхности (рис.10 б);
- на поверхности горения образца с ДАФ-2 при 1 МПа виден сажистый слой высотой 10 мкм, покрывающий 80% погашенной поверхности (рис.10 в);
- при горении образца с ДАФ-2+УНТ при 1 МПа на поверхности образуется густой, хорошо-разветвлённый сажистый слой высотой 20 мкм, который покрывает 90% погашенной поверхности (рис.10 г);
- на погашенной поверхности горения всех образцов содержится повышенное количество F по сравнению с исходными образцами, т.е. фторопласт способствует образованию сажистого слоя на поверхности горения и накоплению частиц катализатора, что значительно увеличивает каталитический эффект и коэффициент теплопроводности слоя, в результате этого скорость горения увеличивается.

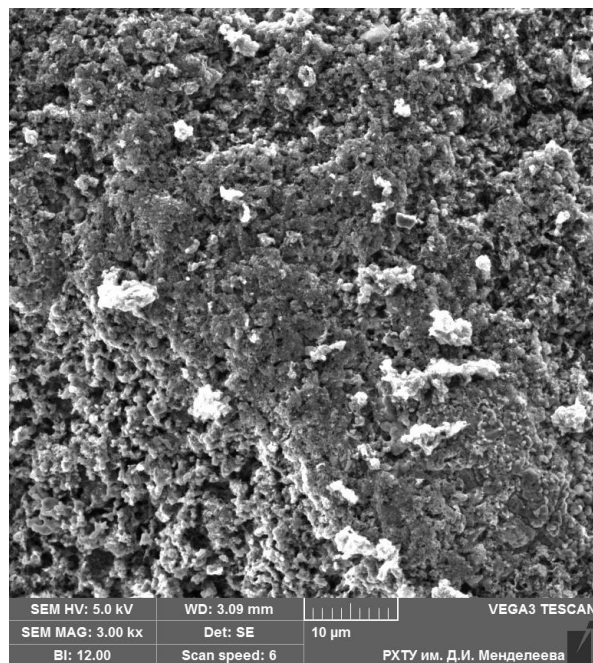
Таким образом, поверхность горения погашенных смесевых высоконаполненных образцов является более сложной (более гетерогенной), чем для баллистических порохов. На ней просматриваются частицы окислителя и сажистый слой, который покрывает как частицы наполнителя, так и участки между ними.

Можно полагать, что различные металлические порошки с высоким значением коэффициента теплопроводности будут качественно влиять на горение этого образца также,

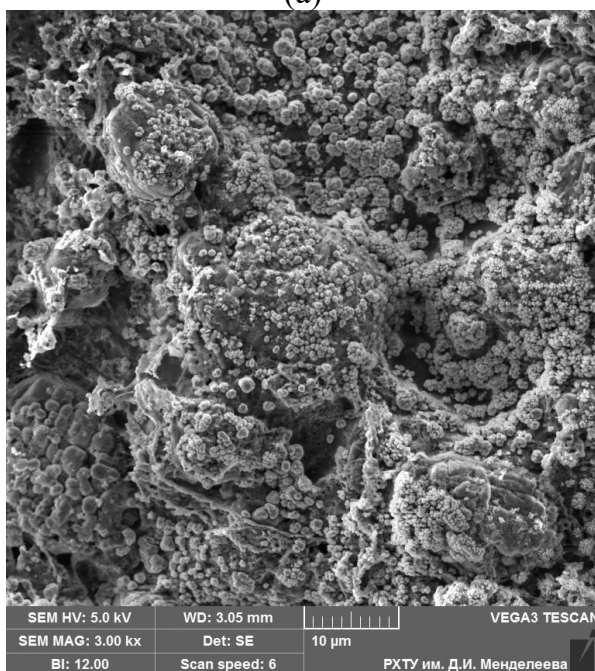
как и УНТ при одинаковом объемном их содержании, но при этом они могут выполнять и роль катализатора горения.



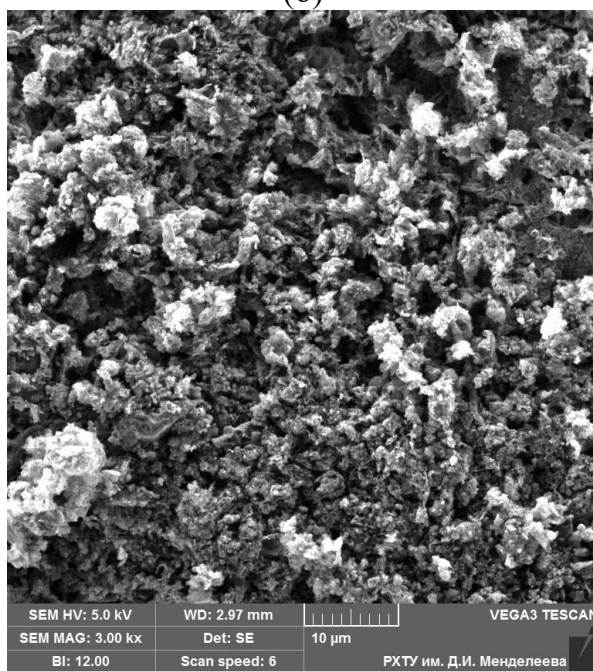
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 10 - Структура поверхности горения погашенных образцов:
а – без добавок (3 МПа); б – с 5% УНТ (3 МПа);
в – с 2% ДАФ-2 (1 МПа);
г – с 2% ДАФ-2 + 3% УНТ (1 МПа)

Эксперименты показали, что для высокодисперсного порошка оксида меди это действительно происходит (рис.11) и сложная зависимость $U(P)$ обусловлена тем, что при

пониженном давлении частицы CuO выполняют роль катализатора, а при более высоком давлении медь влияет на скорость горения за счет коэффициента теплопроводности.

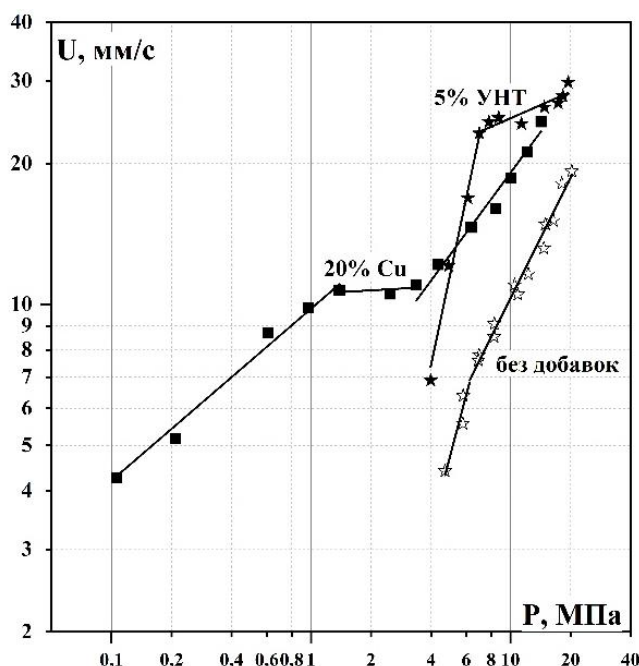


Рисунок 11 – Влияние оксида меди и УНТ в индивидуальном виде на скорость горения базового образца с $\alpha=0,54$

Установлено, что закономерности влияния катализаторов на горение топлив на основе ПХА качественно аналогичны катализу горения баллиститных порохов и индивидуальных нитросоединений:

- Влияние катализатора увеличивается с введением углеродных нанотрубок, причем каталитический эффект зависит от соотношения количества катализатора и углеродных материалов.
- Для высококалорийных систем с повышенной скоростью горения катализаторы влияют только в сочетании с сажой или УНТ.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают наличие на поверхности горения высокоразвитого сажистого слоя, покрывающего до 90% погашенной поверхности катализируемых образцов.

Рассчитанный тепловой баланс является уравновешенным только в том случае, если все тепло, необходимое для распространения горения, приходит в конденсированную фазу из зоны сажистого слоя, причем его коэффициент теплопроводности должен быть в несколько раз (более 2 раз) выше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны.

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

- 1) на поверхности горения образуется сажистый слой, на котором происходит накопление частиц катализатора;
- 2) коэффициент его теплопроводности значительно выше коэффициента теплопроводности газовой зоны и основное количество тепла поступает в к-фазу из зоны сажистого слоя, что приводит к тому, что зона каркаса становится ведущей.

В работе проведены исследования по разработке топлива на основе нитрата аммония и активного связующего (баллиститного пороха) для использования его в мирных целях.

Показано, что УНТ усиливают действие комбинированного катализатора (салицилата никеля и бихромата калия) сильнее, чем сажа (рис.12), при этом значение параметра $\nu = 0,47$.

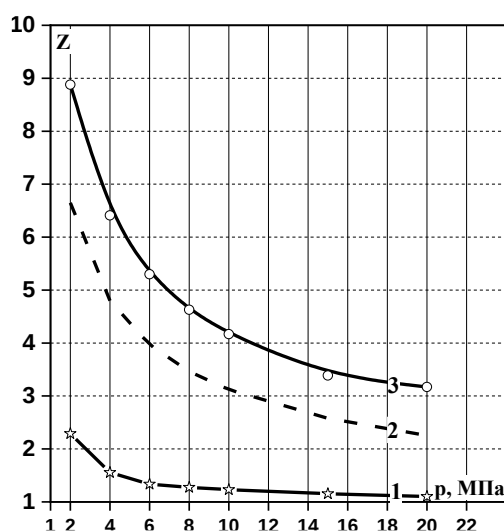


Рисунок 12 - Зависимость эффективности действия комбинированных катализаторов от давления: 1 - 3%БХК+1,5%СН; 2 – 3%NiCO₃+1,5%БХК+1,5%сажи; 3 – 3%СН+1,5%БХК+1,5%УНТ

Показано, что среди изученных экологических катализаторов горения (табл.2) наиболее эффективным является салицилат железа (СЖ).

Таблица 2 - Параметры горения образцов с экологическими катализаторами горения

Добавка	Закон горения $u = Br^{\nu}$			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%Bi ₂ O 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

Он увеличивает скорость горения 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 горит с 1 МПа). В целом, 3% SnO_2 оказывают отрицательное влияние на скорость горения, снижая ее на участке давления от 4 до 13 МПа в 0,8 раз.

Влияние УНТ на эффективность действия салицилата железа представлено в табл.3.

Таблица 3 - Влияние УНТ на эффективность действия 2% СЖ

Добавка	Закон горения $u=Vp^\nu$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}	Z_{16}
	V	ν	Δp , МПа					
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	1,5	6,9	1,2	1,1
2%СЖ+1%УНТ	2,30	0,67	1-16	3,7	2,5	10,8	1,7	1,7
2%СЖ+1,5%УНТ	2,30	0,71	1-16	3,8	2,5	11,8	1,8	1,9
2%СЖ+2%УНТ	2,40	0,75	1-8	4,0	2,7	12,9	2,0	1,9
	3,60	0,42	8-16					

Как видно из результатов, с увеличением давления эффективность действия добавки снижается, что приводит к снижению параметра ν также, как это наблюдается и для салицилата железа без УНТ. УНТ несколько усиливают эффективность действия катализатора.

Чувствительность топлив к различным импульсам является очень важной характеристикой, оценка которой позволяет обеспечить в дальнейшем безопасное производство составов и их эксплуатацию. В качестве способа регулирования чувствительности было использовано введение различного количества фторопласта марки Ф-4 (табл.4).

Таблица 4 – Чувствительность топлива к удару при различном содержании фторопласта

Количество введенного Ф-4, %	Частота взрывов, %
1,5	68
2	0
3	0

Видно, что чувствительность образцов к удару сильно зависит от количества фторопласта. При 2% и 3% Ф-4 она равна 0. Для образца с 1,5% Ф-4 во всех случаях воспламенение происходит только в отдельных небольших центрах и без звука, которое не

распространяется вглубь таблетки по всей поверхности. Этому препятствуют нити фторопласта, поглощающие тепло и неспособные к самостоятельному горению. Фторопласт также снижает чувствительность и образца с комбинированным катализатором горения (табл.5).

Таблица 5 - Чувствительность образцов с катализатором

	Содержание СЖ и УНТ	Частота взрывов, %
1,5% Ф-4	2%+2%	84
	2%+3%	48
3% Ф-4	2%+2%	32
	2%+3%	0
	2%+3%+2%АСД-6	0

Введение 2% Al в этот образец практически не оказывает влияния на чувствительность. Такое количество алюминия необходимо для нейтрализации HF в продуктах горения по расчетам в программе REAL.

Были проведены опыты по определению реологических характеристик модельных топлив с различным содержанием фторопласта. Результаты представлены на рис.13.

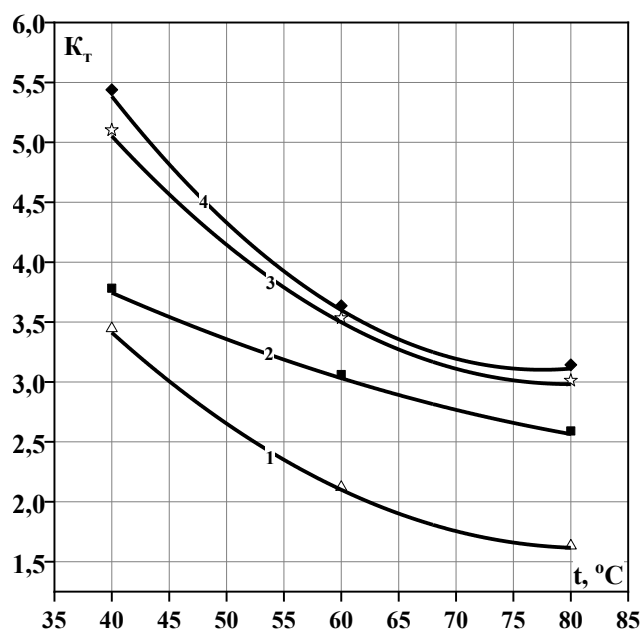


Рисунок 13 - Коэффициент технологичности состава в зависимости от температуры при различном содержании фторопласта:

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

Как видно из приведенных данных, введение фторопласта позволяет эффективнее получать топлива методом проходного прессования. Оптимальным количеством фторопласта, исходя из эксперимента, является 2%, при таком его содержании коэффициент технологичности остаётся больше 3 во всем диапазоне измеренных температур. Для этого

образца коэффициент технологичности также лежит в необходимом для переработки методом проходного прессования пределе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние ДАФ-2 на горение модельных смесевых топлив, состоящих из неактивного связующего и ПХА (частицы размером 22-25 мкм), существенно отличающихся по коэффициенту избытка окислителя (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 баллистических 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 его теплопроводности 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 слоя, 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 увеличение 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 системах гражданского применения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Денисюк А.П., Гулаков М.Ю., Сизов В.А., Бажанов Д.А., Степанова Е.Р. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13, №4. – с. 116-121.
2. Гулаков М.Ю., Денисюк А.П., Аверьянов А.А. Регулирование комплекса свойств топлива на основе нитрата аммония // Химическая промышленность сегодня. – 2022. - №4. – С. 28-35.
3. Гулаков М.Ю., Денисюк А.П., Апарина Г.В., Аверьянов А.А. Влияние углеродных нанотрубок на катализ горения топлива на основе перхлората аммония // Вестник Самарского государственного университета. Серия: «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология». – 2022. - №15. – С.144-152.
4. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Гулаков М.Ю., Аверьянов А.А. Закономерности катализа горения твердых ракетных топлив, содержащих различные порошкообразные компоненты // Вестник Самарского государственного университета. Серия: «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология». – 2023. - №16. – С. 25-35.
5. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Гулаков М.Ю., Меркушкин А.О. Единый механизм катализа горения энергонасыщенных материалов // Горение и взрыв. – 2024. – Т.17, №3. – С.84-91. (Scopus)
6. Патент № 2797695 С1 Российская Федерация, МПК С06В 25/18, С06В 27/00, С06В 29/06. Топливо на основе нитрата аммония с низкой чувствительностью к удару и экологически чистыми продуктами горения: № 2022122207: заявл. 16.08.2022: опубл. 07.06.2023 / А. П. Денисюк, М. Ю. Гулаков, А. А. Аверьянов и др.

Тезисы докладов международных конференций

7. **Гулаков М.Ю.**, Соколов В.В., Шепелев Ю.Г. Закономерности горения смесевых топлив при высоких давлениях // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т.33, №9. – С. 69-71.
8. **Гулаков М.Ю.**, Денисюк А.П., Соколов В.В., Бажанов Д.А. Изучение закономерностей горения топлива на основе нитрата аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т.34, №9. – С. 95-97.
9. **Гулаков М.Ю.**, Сизов В.А. Влияние катализаторов горения на горение топлива на основе нитрата аммония // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов 2021». – 2021. – Т.38. – С. 1038.
10. **Гулаков М.Ю.**, Шишков В.О., Денисюк А.П. Влияние октогена и металлического горючего на эффективность действия катализаторов на горения топлив на основе нитрата аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т.35, №10. – С. 22-24.
11. **Гулаков М.Ю.**, Аверьянов А.А. Влияние углеродных материалов на горение модельного топлива основе перхлората аммония // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов 2022». – 2022. – Т.39. – С. 821.
12. **Гулаков М.Ю.**, Аверьянов А.А., Денисюк А.П. Экологический катализатор горения для топлив на основе нитрата аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, №10. – С. 108-111.
13. **Гулаков М.Ю.**, Ткачев К.А., Тарасова С.Э., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на профиль волны горения модельного состава на основе перхлората аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37, №10. – С.29-31.
14. **Гулаков М.Ю.**, Бунина А.А., Аверьянов А.А., Денисюк А.П. Различные железосодержащие катализаторы горения для составов на основе нитрата аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. - Т.37, № 10 – С. 6-9.