

# ВОСПЛАМЕНЕНИЕ, ГОРЕНИЕ И АГЛОМЕРАЦИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В СОСТАВЕ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА. I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Д. А. Ягодников, Е. А. Андреев, В. С. Воробьев, О. Г. Глов\*

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва  
daj@mx.bmstu.ru

\*Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, glotov@ns.kinetics.nsc.ru

Дан краткий обзор методов модификации металлического горючего для смесевых твердых топлив, включая нанесение покрытий на частицы алюминия (капсулирование). Сформулированы требования к материалу покрытий. Посредством термодинамических расчетов показано, что некоторые фторсодержащие покрытия понижают содержание конденсированной фазы в продуктах сгорания топлива без уменьшения удельного импульса. Предложена математическая модель воспламенения одиночной капсулированной частицы. Расчетами установлено уменьшение времени воспламенения частицы алюминия с фторсодержащим покрытием.

Ключевые слова: твердое топливо, алюминий, полимерное покрытие, фторполимер, капсуляция, термодинамический расчет, воспламенение.

## ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ МОДИФИКАЦИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО

Одним из способов повышения энергетических и массовых характеристик ракетных топлив является введение в их состав порошкообразного алюминия. Алюминий имеет весьма высокую калорийность и высокую (для топливного компонента) плотность, однако его воспламенение затруднено наличием защитной пленки оксида  $Al_2O_3$ . Практическая реализация высокой теплоты сгорания алюминия ограничена относительно большими временами воспламенения и горения частиц алюминия, а также агломерацией частиц в волне горения. Кроме того, наличие конденсированного оксида как основного продукта сгорания алюминия обуславливает ряд специфических проблем — накопление шлаков в камере сгорания, эрозию элементов конструкции проточной части энергетической или двигательной установки и т. д.

Важной характеристикой процесса воспламенения является время воспламенения, традиционно называемое периодом индукции. В случае частицы алюминия оценкой сверху для периода индукции воспламенения можно считать время, за которое частица нагреется до  $\approx 2300$  К — температуры плавления оксидной пленки, покрывающей поверхность частицы и препятствующей окислению. При температу-

ре, близкой к температуре плавления, пленка утрачивает защитные свойства, реакции окисления алюминия интенсифицируются и происходит воспламенение частицы [1, 2].

Вследствие объединения частиц металла в волне горения часть металла попадает в газовую фазу в составе агломератов, размер и время горения которых существенно больше, чем у исходных частиц алюминия. Информация о характеристиках агломератов необходима для оптимизации рецептуры топлива, а также для расчета процессов в двигательной установке и совершенствования ее конструкции.

На практике для уменьшения периода индукции воспламенения, подавления процесса агломерации и, как следствие, уменьшения времени превращения металла в оксид в рецептуре топлива снижают массовую долю металла и выбирают оптимальную дисперсность порошкообразных компонентов, прежде всего окислителя. Очевидно, что возможности этих методов ограничены. Поэтому представляется актуальной задача изыскания нетрадиционных методов снижения агломерации, например, путем физико-химического воздействия на частицы металлического горючего.

Данная статья посвящена модификации частиц в составе смесевых твердых топлив и состоит из двух частей. Здесь, в первой части, дан краткий обзор методов модификации

частиц; приведены результаты термодинамических расчетов топлив с алюминием и фторсодержащими полимерами (материалами покрытий); построена модель воспламенения частицы с разлагающимся покрытием и представлены результаты математического моделирования. Выполненные расчеты обосновывают выбор фторсодержащих полимеров в качестве материала покрытий. Во второй части будут представлены результаты экспериментального исследования влияния покрытий на частицах алюминия на скорость горения и характеристики конденсированных продуктов горения смесевых твердых топлив на основе ПХА, октогена, алюминия и энергетического связующего.

#### МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ЧАСТИЦ Порошкообразного металлического горючего

В нормальных условиях алюминий покрыт плотной оксидной пленкой, препятствующей окислению. Снижение каким-либо способом защитных свойств пленки позволяет интенсифицировать процессы превращения алюминия в оксид и при горении алюминия в составе топлива — интенсифицировать процесс превращения топлива в продукты сгорания.

Одним из возможных методов модификации частиц алюминия является их раскисление, вследствие которого частицы реагируют с окружающей средой, будучи лишенными оксидной пленки. Для этого исходные частицы алюминия нагревают в инертной среде до  $\approx 800 \div 900$  К [3]. В результате химической реакции  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlO}$  образуется газообразный субоксид AlO, который удаляется во внешнюю среду. При поступлении в окислительную среду такие частицы практически мгновенно воспламеняются, создавая опасность взрыва смеси. Поэтому очевидно, что практическое использование раскисленного алюминия сопряжено с рядом трудностей, связанных с условиями безопасности его производства, транспортировки, а также с обеспечением заданного уровня надежности двигательной установки.

Другой метод модификации заключается в объемной активации алюминия различными металлами, например, оловом, галлием, индием, магнием и др. Метод может быть реализован путем спекания или сплавления этих металлов с алюминием с последующим механическим измельчением или пульверизацией рас-

плава в инертной среде для получения порошка требуемой дисперсности [4]. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что активизирующие элементы располагаются на границе алюминий — оксид алюминия. В процессе нагрева это приводит к ускоренному растрескиванию оксидной пленки и нарушению ее сплошности, что облегчает воспламенение.

Имеется большое количество экспериментальных работ по исследованию влияния добавок магния в качестве легирующего компонента на характеристики воспламенения и горения алюминия, например, [5–7]. Для алюминиево-магниевых сплавов наблюдается снижение температурных и концентрационных пределов воспламенения по сравнению с чистым алюминием. Это объясняется тем, что в покрывающей частицу сплава оксидной пленке наряду с оксидом алюминия содержится пористый оксид магния, снижающий защитные свойства оксидной пленки. Использование данного метода ограничено необходимостью введения в алюминий значительного количества магния ( $\approx 10 \div 20$  %), что приводит к снижению энергетических характеристик топлива.

Свободным от вышеперечисленных недостатков является метод капсулирования частиц посредством нанесения на их поверхность покрытий из различных органических или неорганических веществ [8, 9]. При нагреве капсулированной частицы достаточно тонкое покрытие препятствует (до определенного момента) окислению основного металла и росту оксидной пленки. Известен метод капсулирования, заключающийся в нанесении на поверхность частиц замещающих оксидную пленку покрытий из металлов или их сплавов. Формирование покрытия может происходить путем химического осаждения металла на частицу, с поверхности которой предварительно удалена оксидная пленка [9, 10]. Такой способ модификации использован в работе [11], где для алюминизированного смесевоего твердого топлива зарегистрировано повышение скорости горения и уменьшение размеров агломератов при капсулировании частиц алюминия никелем, железом и медью.

Аналогичный метод модификации реализован в работе [12], посвященной исследованию влияния 10%-й добавки частиц аморфного бора, капсулированного магнием (доля магния 0.02), на горение баллистического твердого топлива. Размер частиц бора  $0.8 \div 1$  мкм. При дав-

лении  $p = 0.35$  МПа скорость горения топлива с добавками капсулированного бора возрастала на 25 % по сравнению с использованием чистого бора.

Полученный результат авторы [12] объясняют следующим. При нанесении (при повышенной температуре) покрытия происходит частичное удаление  $B_2O_3$  с поверхности бора в результате экзотермической реакции  $B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$ . При горении топлива во время прогрева капсулированной частицы в высокотемпературном потоке сначала воспламеняется магний. Выделяющееся при его горении тепло ускоряет нагрев ядра частицы. В результате снижается индукционный период воспламенения частиц бора и увеличивается скорость горения топлива. Однако при  $p > 0.5$  МПа скорости горения исходного и модифицированного топлив практически равны, что может быть связано с увеличением скоростей газофазных химических реакций, увеличением коэффициентов теплообмена между газом и частицами, между газом и поверхностью топлива, что приводит к уменьшению влияния тепловыделения, обусловленного сгоранием магниевое покрытие.

Известен метод газофазного синтеза тонких полимерных покрытий (толщиной в несколько мономолекулярных слоев) на свежесформированной поверхности ультрадисперсных частиц алюминия [13] диаметром около 100 нм, получаемых в процессе конденсации паров алюминия (метод Гена — Миллера [14]). Газообразный реагент вводится непосредственно в поток инертного газа, в котором происходит конденсация металла. В качестве исходных реагентов для формирования покрытий применяются ненасыщенные карбоновые кислоты (акриловая, метакриловая, пропиловая) и кремнийорганические вещества из класса силанов (гескаметилдисилазан, гескаметилциклотрисилазан). Как показано в [13], некоторые покрытия существенно снижают аутогезионное взаимодействие частиц, что уменьшает их агрегирование и при определенных условиях позволяет получить суспензию индивидуальных частиц алюминия.

Следует отметить, что вопрос капсулирования ультрадисперсных порошков алюминия особенно актуален в связи с проблемой деградации их свойств во время хранения вследствие окисления и гигроскопичности [15, 16].

Еще один способ модификации поверхно-

сти частиц металла заключается в создании дефектов в кристаллической структуре оксидной пленки с целью снижения ее защитных свойств. Так, в [17] исследовали характеристики горения стехиометрической смеси ПХА и Al с добавкой 1 % (по массе) оксида кремния  $SiO_2$  или оксида ванадия  $V_2O_5$ . При введении в состав топлива модификаторов зарегистрировано увеличение скорости горения, причем с ростом давления эффект усиливался. Более эффективным оказался диоксид кремния (увеличение скорости горения в 2.5 раза при  $p = 12$  МПа). Микроскопический анализ частиц алюминия, отобранных из зоны прогрева топлива, показал, что эффект обусловлен образованием трещин в оксидной пленке  $Al_2O_3$  вследствие разрушающего воздействия  $SiO_2$  и  $V_2O_5$ . Благодаря этому облегчается диффузия окисляющих агентов к поверхности металла, что приводит к увеличению темпа нагрева частиц и скорости горения топлива.

Представленный краткий обзор литературных данных показывает, что целенаправленным воздействием на поверхностную оксидную пленку можно изменить макрокинетику воспламенения и горения индивидуальных частиц металла, а также внутрибаллистические характеристики топлива.

Задача настоящего исследования состоит в определении влияния фторсодержащих полимерных покрытий на воспламенение частиц и на характеристики горения смесевых твердых топлив с добавками капсулированных частиц.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ, СОДЕРЖАЩИХ КАПСУЛИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ АЛЮМИНИЯ

При выборе состава и типа покрытия исходим из того, что оно должно быть термостойким, гидрофобным и содержать в продуктах разложения химически активные соединения. В наибольшей степени перечисленным требованиям отвечают фторсодержащие полимеры, которые и были использованы на практике для модификации частиц порошкообразного алюминия, а в данной работе исследуются теоретически. В табл. 1 приведены молекулярные формулы и обозначения рассмотренных в расчетах покрытий. Эти же обозначения используются для порошков алюминия с соответствующими покрытиями.

Таблица 1

Обозначения и названия покрытий и алюминиевых порошков

Обозначение	Формула, название
A1	Без покрытия
A2	$\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{H}]_4$ тетраakis-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилокси)силан
A3	$\text{Cl}_2\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{H}]_2$ бис-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)дихлорсилан
A4	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{H}]_2$ бис-(аллилокси)-бис-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)силан
A5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ полиметилметакрилат (ПММА)
A6	$\text{CH}_2=\text{CF}(\text{COOCH}_3)$ полиметилфторакрилат (ПМФА)

Таблица 2

Результаты термодинамического расчета,  
 $p_c/p_a = 40/1$

Покрытие	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , м/с	$z_c$	$k$	$\mu$
A1	3359	2734	0.309	1.186	27.44
A2	3360	2738	0.301	1.188	27.36
A3	3358	2738	0.301	1.188	27.35
A4	3352	2737	0.302	1.188	27.31
A5	3329	2733	0.306	1.188	27.13
A6	3344	2735	0.305	1.188	27.25

Очевидно, что любые методы модификации компонентов твердого топлива не должны приводить к снижению его энергетических характеристик. Для определения влияния покрытий на энергетические характеристики композиций проведены термодинамические расчеты по программе АСТРА [18] равновесного состава продуктов сгорания топлива, заданного формулой  $\text{C}_{9.89}\text{H}_{38.97}\text{N}_{5.9}\text{Al}_{6.67}\text{O}_{23.37}\text{Cl}_{5.79}$  с добавками веществ, соответствующих покрытиям. Содержание добавок-модификаторов  $g_n$  в расчетах варьировали в интервале  $0.02 \div 0.08$  (доля от массы алюминия).

В качестве критерия сравнения использовали теоретическое значение пустотного удельного импульса  $I_{sp}$ , который определяется (при прочих равных условиях) энтальпией топлива [19]. Для примера в табл. 2 приведены результаты расчетов при  $g_n = 0.05$ . Представлены значения пустотного удельного импульса  $I_{sp}$ ,

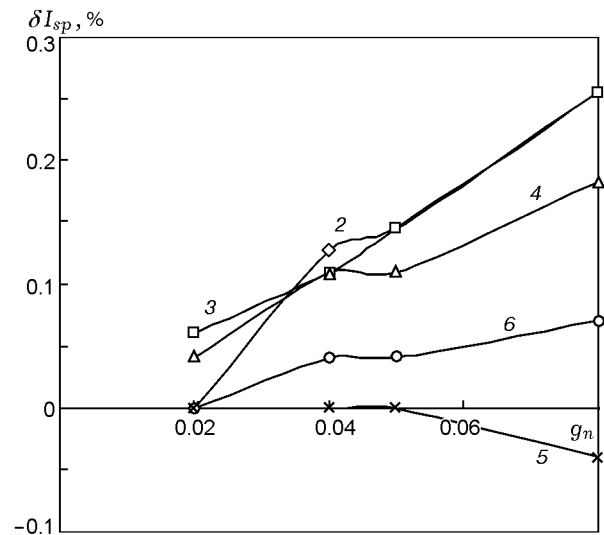


Рис. 1. Влияние массовой доли покрытия  $g_n$  на относительное изменение пустотного удельного импульса  $\Delta I_{sp}$ :

номера кривых 2–6 соответствуют номерам покрытий A2–A6

массовой концентрации конденсированной фазы  $z_c$ , температуры  $T_c$ , показателя адиабаты  $k$ , относительной молекулярной массы продуктов сгорания  $\mu$ . Термодинамические расчеты проведены при  $p = 4$  МПа и газодинамической степени расширения потока 40:1.

Анализ результатов расчетов показал, что для всех фторсодержащих покрытий A2–A4, A6 (покрытие A5 не содержит фтора) наблюдается увеличение  $I_{sp}$ . Относительное увеличение пустотного удельного импульса  $\Delta I_{sp} =$

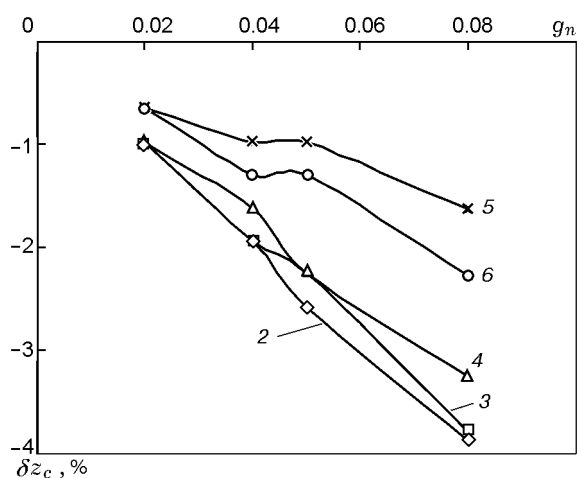


Рис. 2. Влияние массовой доли покрытия  $g_n$  на относительное изменение доли конденсированной фазы  $\delta z_c$  в камере сгорания:

номера кривых 2–6 соответствуют номерам покрытий А2–А6

$\frac{I_{sp} - I_{sp}^0}{I_{sp}^0}$ , где  $I_{sp}^0$  — значение для топлива с алюминием А1 без покрытия, практически пропорционально массовой доле покрытия  $g_n$  (рис. 1).

Известно [20], что если рабочее тело РДТТ содержит конденсированную фазу, имеются потери удельного импульса, обусловленные скоростной и температурной неравновесностью потока. Величина потерь пропорциональна массовой концентрации конденсированной фазы  $z_c$ . Поэтому следующей задачей исследования является определение влияния модификаторов на величину  $z_c$ .

Поскольку при горении алюминия в кислородсодержащей среде образуется конденсированный  $Al_2O_3$ , уменьшение массы алюминия вследствие частичной замены его материалом покрытия приводит к снижению массовой концентрации конденсированной фазы. Как видно на рис. 2, наибольшее ее уменьшение реализуется при использовании модифицированного алюминия А2 и А3. Отметим, что снижение содержания конденсированной фазы происходит как в камере сгорания, так и на срезе сопла РДТТ.

Таким образом, анализ результатов термодинамических расчетов позволяет заключить, что присутствие фторсодержащих покрытий не только не снижает энергетических характеристик топлива, но и приводит к увеличению теоретического значения пустотного удельного

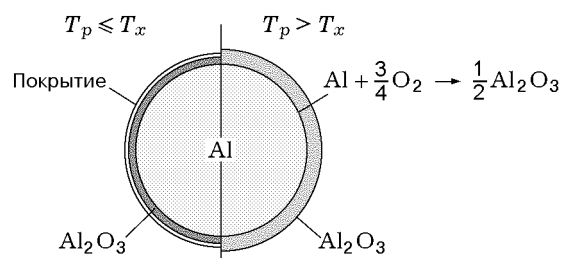


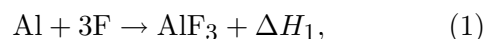
Рис. 3. К модели воспламенения капсулированной частицы:

$T_p$  — температура частицы,  $T_x$  — температура завершения стадии разложения покрытия

импульса и уменьшению содержания конденсированной фазы в продуктах сгорания.

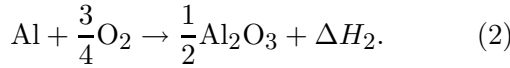
#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦЫ А1 С РАЗЛАГАЮЩИМСЯ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

В данном параграфе представлена модель расчета характеристик воспламенения частиц алюминия, капсулированных фторполимерным покрытием. Модель базируется на следующих представлениях о протекающих физико-химических процессах (рис. 3). На первой стадии нагрева (до температуры частицы  $T_x = 1300 \div 1600$  К) термостойкое покрытие предохраняет алюминий от окисления и толщина оксидной пленки на поверхности частицы не меняется. В процессе нагрева материал покрытия постепенно разлагается и уменьшается его толщина. После полного разложения покрытия поверхность частицы оголяется и начинается вторая стадия нагрева, связанная с окислением алюминия. При этом толщина оксидной пленки на поверхности частицы и, следовательно, ее диффузионное сопротивление будут меньше, чем в случае нагрева частицы без покрытия. Кроме того, на первой стадии нагрева частицы разложение органического покрытия может сопровождаться выделением фтора или его соединений. Предположим, что имеет место экзотермическая реакция алюминия с фтором



приводящая к увеличению скорости нагрева частицы. Заметим также, что образующийся трифторид алюминия может способствовать нарушению сплошности оксидной пленки  $Al_2O_3$ .

Будем также считать, что на второй стадии нагрева (т. е. после разложения покрытия) на границе раздела оксидной пленки и поверхности частицы протекает экзотермическая реакция



Наряду с общепринятыми допущениями [1] теории воспламенения одиночных частиц, дополнительно примем следующие:

- 1) отсутствует градиент температуры по толщине покрытия,
- 2) пленка покрытия располагается поверх пленки оксида,
- 3) покрытие непроницаемо для внешнего окислителя,
- 4) выделяющийся при разложении покрытия атомарный фтор реагирует с алюминием с бесконечно большой скоростью.

С учетом принятых допущений запишем уравнения для изменения энтальпии  $H$  частицы, массы частицы и массы образующегося на ее поверхности оксида:

$$\frac{d}{dt} \left( \sum H_i \right) = \sum Q,$$

$$\sum H_i = \begin{cases} 4\pi r_p^2 T_p (r_p c_2 \rho_2 / 3 + \delta_1 c_1 \rho_1 + \delta_{23} c_{23} \rho_{23}), & T_p \leq T_x, \\ 4\pi r_p^2 T_p (r_p c_2 \rho_2 / 3 + \delta_{23} c_{23} \rho_{23}), & T_p > T_x; \end{cases}$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -I_i, \quad (3)$$

$$m_i = \begin{cases} m_1 = 4\pi r_p^2 \delta_1 \rho_1, & dm_2/dt = 0, & T_p \leq T_x, \\ m_2 = 4/3\pi r_p^3 \rho_2, & dm_1/dt = 0, & T_p > T_x; \end{cases}$$

$$\frac{dm_{23}}{dt} = \frac{I_2}{\nu_{23}},$$

$$m_{23} = \begin{cases} dm_{23}/dt = 0, & T_p \leq T_x, \\ m_{23} = 4\pi r_p^2 \delta_{23} \rho_{23}, & T_p > T_x. \end{cases}$$

Здесь  $\delta$  — толщина покрытия или оксидной пленки,  $c$  — удельная теплоемкость,  $\rho$  — плотность,  $m$  — масса,  $I$  — скорость изменения

массы алюминия или разлагающегося покрытия,  $T_p$  — температура частицы,  $r_p$  — радиус частицы. Для обозначения компонентов используем индексы: 1 — покрытие, 2 — алюминий, 23 — оксид алюминия. Массовый стехиометрический коэффициент  $\nu_{23}$  вычисляется по соответствующим коэффициентам реакции (2)  $\nu_{23} = 2\mu_2/\mu_{23}$ , где  $\mu$  — относительная молекулярная масса.

Суммарный поток тепла, обусловленный конвективным и радиационным теплообменом частицы с окружающей средой и тепловыделением за счет химической реакции, вычисляется по формуле

$$\sum Q = 2\pi r_p \text{Nu} \lambda (T - T_p) + 4\pi r_p^2 \varepsilon \sigma (T^4 - T_p^4) + Q_i.$$

Здесь  $\text{Nu}$  — число Нуссельта,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа,  $T$  — температура газа,  $\varepsilon$  — коэффициент интегральной излучательной способности поверхности частицы,  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $Q_i$  — тепловыделение за счет химической реакции (1) или (2).

В данной работе моделирование процесса нагрева капсулированной частицы проведено для политетрафторэтилена  $(\text{CF}_2)_n$  в качестве материала покрытия, поскольку для этого соединения известны термокинетические константы. Термическое разложение полимерного покрытия при  $T_p < T_x$  описывается следующим уравнением [21]:

$$I_1 = m_1(t) K_1 \exp \left( - \frac{E_1}{R_\mu T_p} \right),$$

где  $K_1 = 4.7 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_1 = 337 \text{ МДж}/\text{кмоль}$  — энергия активации,  $R_\mu$  — универсальная газовая постоянная,  $m_1(t)$  — масса покрытия в момент времени  $t$ .

Используя предположение, что в процессе разложения политетрафторэтилена выделяется атомарный фтор, мгновенно реагирующий с алюминием, массовый поток выделяющегося фтора можно определить по формуле  $I_F = M_F I_1$ , где  $M_F$  — массовая доля атомарного фтора в материале покрытия. Тогда количество тепла, выделяющегося в реакции (1), составит  $Q_1 = \frac{I_F}{\nu_1} \Delta H_1$ , где  $\nu_1 = 3\mu_F/\mu_{\text{Al}}$  — массовый стехиометрический коэффициент реакции

(1),  $\Delta H_1 = 56$  МДж/кг — тепловой эффект химической реакции (1) на 1 кг алюминия.

На второй стадии нагрева (воспламенения) при  $T_p > T_x$  изменение массы алюминия определяется в предположении справедливости параболического закона окисления алюминия [22]:

$$I_2 = \frac{\nu_{23} 4\pi r_p^2 K_2 C_{O_2} \rho_{23} \exp(-E_2/R_\mu T_p)}{\delta_{23}},$$

где  $K_2 = 0.6 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с — предэкспоненциальный множитель,  $E_2 = 70$  МДж/кмоль — энергия активации реакции (2),  $C_{O_2}$  — относительная массовая концентрация кислорода в окружающей среде. Количество теплоты, выделяющейся при окислении алюминия, составит  $Q_2 = I_2 \Delta H_2$ , где  $\Delta H_2 = 31$  МДж/кг — тепловой эффект химической реакции (2) на 1 кг алюминия.

Алгоритм численного решения предусматривает определение температуры частицы во времени, проверку условия существования покрытия и переход к расчету второй стадии воспламенения частицы алюминия вплоть до перехода к парофазному горению. Следуя [1, 2], в качестве критерия перехода к парофазному горению примем достижение частицей температуры плавления оксида 2300 К, поскольку при этом оксидная пленка утрачивает свои защитные свойства (снижаются диффузионное сопротивление и прочность пленки, возможно ее механическое разрушение). Время, за которое частица нагреется до температуры 2300 К, будем называть периодом индукции воспламенения  $\tau_i$ . Выбор данного критерия оправдан также тем, что целью проведенного моделирования было исследование влияния покрытия на изменение периода индукции воспламенения частиц при прочих равных условиях.

Систему уравнений (3) решали при следующих условиях:

- температура окружающей среды  $T = 2500 \div 3500$  К;
- начальная толщина покрытия  $\delta_1^0 = 0.5 \times 10^{-8}$  м;
- начальная толщина оксидной пленки  $\delta_{23}^0 = 2 \cdot 10^{-8}$  м;
- начальная температура частицы  $T_0 = 293$  К;
- массовая доля фтора в покрытии  $M_F = 0.76$ ;
- вариация относительной массовой концентрации кислорода в окружающей среде в

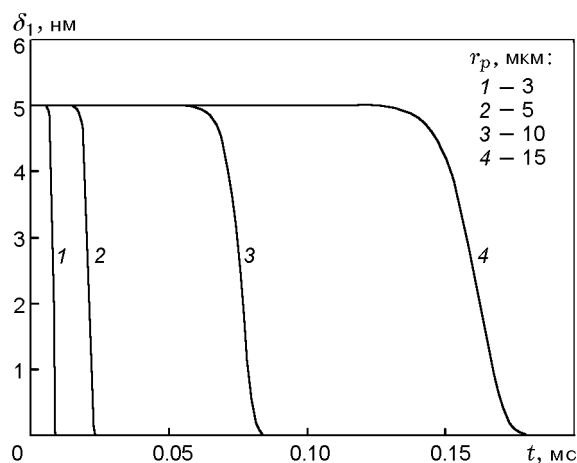


Рис. 4. Изменение толщины покрытия с течением времени в процессе термического разложения для частиц разного радиуса

диапазоне  $C_{O_2} = 0.4 \div 0.7$ , что соответствует суммарной концентрации активных кислородоносителей  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  в смесях на основе ПХА [1, с. 147].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 4 представлены зависимости времени термической деструкции покрытия от радиуса частицы. Расчеты проведены при  $p = 0.1$  МПа и температуре 2500 К. Более продолжительное существование покрытия наблюдается у частиц с большим радиусом вследствие более длительного времени их прогрева.

Сравнение динамики прогрева частицы с покрытием и без покрытия представлено на рис. 5. До температуры  $\approx 1300$  К прогрев в обоих случаях происходит идентично и линии 1, 2 на рис. 5 совпадают. При дальнейшем нагреве процесс окисления частицы алюминия без покрытия, определяемый кинетикой нарастания оксидной пленки, протекает без качественных изменений. В случае капсулированной частицы при достижении температуры  $1200 \div 1300$  К начинается активное разложение покрытия, выделяется фтор, вступающий в экзотермическую реакцию (1) с алюминием, что увеличивает подвод тепла и скорость прогрева частицы. Вследствие этого вторая стадия воспламенения заканчивается быстрее и время индукции уменьшается.

Следующей задачей исследования было сравнение значений  $\tau_i$  для частиц с покрытием

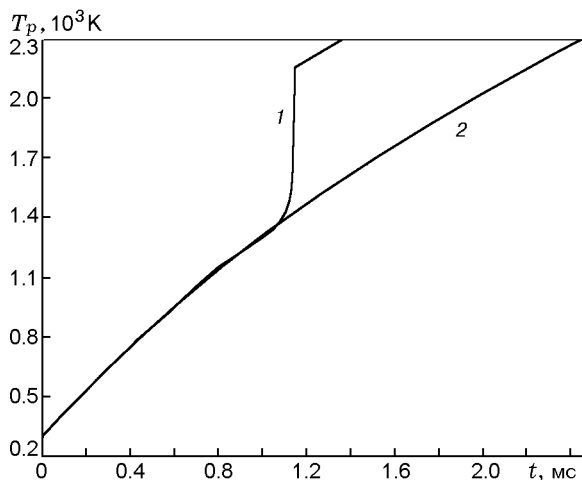


Рис. 5. Динамика нагрева частицы с покрытием (кривая 1) и без покрытия (кривая 2):

$r_p = 1$  мкм, толщина покрытия  $0.5 \cdot 10^{-8}$  м

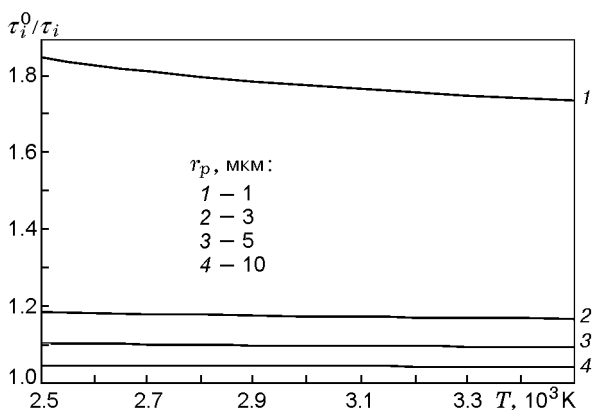


Рис. 6. Зависимость относительного периода индукции воспламенения от температуры среды ( $C_{O_2} = 0.5$ )

ем и без него. На рис. 6 представлена зависимость относительного периода индукции воспламенения частиц  $\tau_i^0/\tau_i$  от температуры среды. Здесь  $\tau_i^0$  и  $\tau_i$  — соответственно времена индукции воспламенения исходной и модифицированной частиц. Видно, что значение  $\tau_i^0/\tau_i$  тем больше, чем меньше радиус частицы. Это обусловлено тем, что толщина покрытия у всех частиц одинакова, и поэтому массовая доля покрытия по отношению к алюминию увеличивается с уменьшением радиуса частицы. Поэтому, чем больше доля покрытия, тем больше относительный вклад тепловыделения от реакции алюминия с фтором. В результате уменьшаются характерное время второй стадии воспламе-

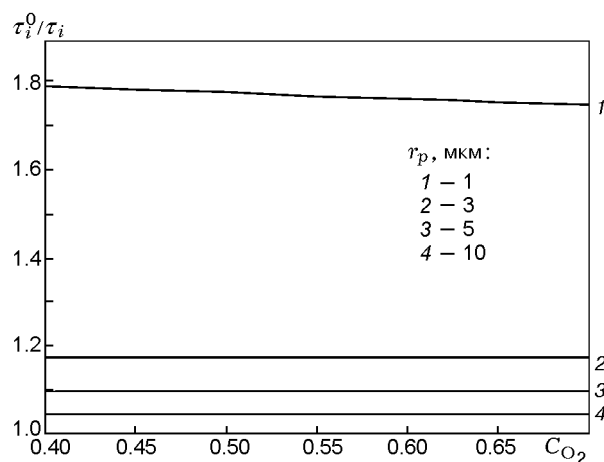


Рис. 7. Зависимость относительного периода индукции воспламенения от концентрации окислителя ( $T = 3000$  К)

нения и значение  $\tau_i$  в целом.

Расчетами также установлено, что с уменьшением температуры окружающей среды наблюдается увеличение относительного периода индукции воспламенения  $\tau_i^0/\tau_i$  (в наибольшей степени у частицы с радиусом 1 мкм). Это можно объяснить меньшей скоростью разложения полимерного покрытия и большей продолжительностью его существования при меньших температурах, а большее время жизни покрытия приводит к более позднему началу окисления алюминия. Кроме того, снижение темпа нагрева частиц приводит к образованию на поверхности частицы большей толщины оксидной пленки, которая замедляет процесс окисления. Причем для частицы без покрытия это влияние будет более существенным, поскольку оксидная пленка на ее поверхности нарастает в течение всего процесса воспламенения.

Также была проведена серия расчетов с вариацией массовой концентрации кислорода в окружающей среде с целью определения ее влияния на длительность периода индукции воспламенения. Установлено, что увеличение концентрации окислительных элементов слабо влияет на относительный период индукции воспламенения частиц начального радиуса 3 ÷ 10 мкм (рис. 7). Некоторое снижение отношения  $\tau_i^0/\tau_i$  с увеличением относительной массовой концентрации кислорода для частицы радиусом 1 мкм обусловлено более быстрым прогревом частицы после полного разложения покрытия до температуры ее воспламенения.



Таким образом, анализируя данные рис. 6, 7, можно заключить, что при прочих равных условиях факторы, способствующие снижению скорости нагрева частицы, одновременно приводят к увеличению эффективности капсулирования частиц алюминия, оцениваемой по сокращению периода индукции воспламенения.

В заключение отметим, что снижение периода индукции воспламенения капсулированных частиц (т. е. увеличение относительного периода индукции воспламенения  $\tau_i^0/\tau_i$ ) согласуется с результатами экспериментов с аэрозвесьями исходных и капсулированных частиц [23], где зарегистрировано повышение скорости распространения пламени в 1.7 ÷ 2.1 раза для аэрозвесей частиц с фторсодержащими покрытиями А2, А3, А4, А6 по отношению к аэрозвесьям частиц без покрытия.

## ВЫВОДЫ

1. Результаты термодинамических расчетов показали, что модификация частиц алюминия посредством нанесения рассмотренных полимерных покрытий не только не снижает энергетических характеристик твердого топлива, но и приводит к некоторому увеличению удельного пустотного импульса, а также к снижению содержания конденсированной фазы в продуктах сгорания.

2. Предложена математическая модель, позволяющая исследовать влияние разлагающегося покрытия на время воспламенения частицы алюминия. Расчеты показали принципиальную возможность снижения периода индукции воспламенения частиц, капсулированных полимерными покрытиями, что может способствовать повышению полноты сгорания металла в камере ракетного двигателя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
2. Ермаков В. А., Раздобреев А. А., Скорик А. И. и др. Температура частиц алюминия в момент воспламенения и горения // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 2. С. 141–143.
3. Попов Е. И. Влияние окисленности металлов на их воспламеняемость // Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. С. 141–146.
4. Козин Л. Ф., Городынский А. В., Сахаренко В. А. Повышение реакционной способности алюминия к воде и ее связь с твердофазными превращениями алюминия в процессе сплавообразования с галлием, оловом и индием // Хим. физика процессов горения и взрыва. Кинетика и горение. Черноголовка, 1986. С. 9–13.
5. Попов Е. И., Кашпоров Л. Я., Мальцев В. М., Брейтер А. Л. О механизме горения частиц алюминиево-магниевого сплава // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 2. С. 240–246.
6. Попов Е. И., Брейтер А. Л., Великанова В. Л. Исследование воспламеняемости дисперсных металлов и сплавов // Физика аэродисперсных систем. Киев; Одесса: Вища шк., 1986. Вып. 29. С. 33–37.
7. Сухов А. В. Исследование процессов воспламенения и горения металлов как горючих реактивных двигателей: Дис. ... д-ра. техн. наук: 05.07.07. М., 1980.
8. Солодовник И. Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980.
9. Егорова Л. Г., Сахивев А. С., Бассель А. Б. Химическое никелирование дисперсного алюминия // Защита металлов. 1975. Т. 11, № 4. С. 505–506.
10. Кудрявцев Н. Т., Головчанская Р. Г., Гаврилина Л. П. Химическое никелирование алюминия и его сплавов // Защита металлов. 1969. Т. 5, № 2. С. 174–176.
11. Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 97–104.
12. Pace K. K., Jarmowycz T. A., Kuo K. K. Effect of magnesium-coated boron particles on burning characteristics of solid fuels in high-speed crossflows // Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels / K. K. Kuo, R. Pein (Eds). Publ. by Boca Raton. NY: CRC Press and Begell House, 1993. P. 332–346.
13. Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л. Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 4. С. 72–78.
14. Способ получения аэрозолей металлов: А. с. 814432 СССР / Ген М. Я., Миллер А. В. Бюл. изобрет. 1981. № 11. С. 25.
15. Young-Soon Kwon, Gromov A. A., Piyin A. P. Reactivity of superfine aluminum powders stabilized by aluminum diboride // Combust. Flame. 2002. V. 131. P. 349–352.
16. Cliff M., Tepper F., Lisetsky V. Ageing characteristics of Alex nanosize aluminum // AIAA Paper. 2001. № 3287. P. 1–11.
17. Ромоданова Л. Д., Похил П. Ф. О механизме действия двуокиси кремния на скорость горения составов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 3. С. 285–290.

18. **Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов** / Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов, Г. К. Моисеев. М.: Наука, 1982.
19. **Основы теории и расчета ЖРД** / А. П. Васильев, В. М. Кудрявцев, В. А. Кузнецов и др. / Под ред. В. М. Кудрявцева. М.: Высш. шк., 1993.
20. **Орлов Б. В., Мазинг Г. Ю.** Термодинамические и баллистические основы проектирования РДТТ. М.: Машиностроение, 1979.
21. **Фторполимеры** / Под ред. И. Л. Кнуянца, В. А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
22. **Гуревич М. А., Озеров Е. С., Юринов А. А.** О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 4. С. 50–55.
23. **Ягодников Д. А., Воронежский А. В., Мальцев В. М., Селезнев В. А.** О возможности увеличения скорости распространения фронта пламени в аэровзвеси алюминия // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 51–54.

*Поступила в редакцию 6/VII 2004 г.,  
в окончательном варианте — 20/III 2006 г.*