

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ, ГОРЕНИЕ И АГЛОМЕРАЦИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В СОСТАВЕ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АГЛОМЕРАЦИИ

О. Г. Глотов<sup>1</sup>, Д. А. Ягодников<sup>2</sup>, В. С. Воробьев<sup>2</sup>, В. Е. Зарко<sup>1</sup>,  
В. Н. Симоненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, glotov@ns.kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва  
daj@mx.bmstu.ru

При давлениях 0.15 и 4.6 МПа исследованы характеристики горения топлив, содержащих ПХА, октоген, энергетическое связующее и частицы алюминия с различными полимерными покрытиями. Установлено, что покрытия влияют на скорость горения, распределение частиц конденсированных продуктов горения по размерам, полноту сгорания алюминия. Показана возможность снижения агломерации путем использования алюминия с фторсодержащими покрытиями. Применение некоторых покрытий приводит к уменьшению массы агломератов при незначительном увеличении их размера. Наибольший эффект достигнут при использовании алюминия с покрытием  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{H}]_2$  — бис-(аллилокси)-бис-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)силан. Для этого покрытия также зарегистрировано уменьшение размера оксидных частиц микронного диапазона размеров.

Ключевые слова: смешанное твердое топливо, алюминий, покрытие, фторсодержащий полимер, агломерация, конденсированные продукты горения, оксидные частицы, полнота сгорания алюминия.

### ВВЕДЕНИЕ

Поиск эффективных способов снижения интенсивности агломерации алюминия при горении смешанных твердых ракетных топлив является практически важной задачей. В этом отношении перспективными представляются методы, основанные на физической или химической модификации поверхности частиц металла. Краткий обзор известных методов дан в [1]. При использовании металлического порошка в составе ракетного топлива необходимо, чтобы модификация не оказывала существенного влияния на гранулометрический состав порошка и не ухудшала энергетических характеристик топлива.

В [1] нами проведены термодинамические расчеты равновесного состава продуктов горения условного алюминизированного топлива, содержащего небольшое количество (не более 5 % от массы алюминия) фторсодержащих веществ, используемых для создания полимерных покрытий на частицах алюминия. Расчеты показали, что присутствие этих веществ не только не снижает энергетических характеристик топлива, но в ряде случаев приводит к некоторому увеличению удельного пустотно-

го импульса, а также к снижению содержания конденсированной фазы в продуктах сгорания.

При использовании модифицированных порошков металла разумно потребовать, чтобы материал покрытий обладал следующими свойствами: не разлагался до температур примерно  $1\,000 \div 1\,200$  К; содержал окислительные элементы — фтор, хлор, кислород; приводил к снижению сил аутогезионного взаимодействия частиц (что влечет улучшение сыпучести, повышение коэффициента укладки и насыпной плотности порошка).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

#### Модельные топлива: рецептура и компоненты

Выбранные фторсодержащие полимеры в основном удовлетворяют этим требованиям. Порошки алюминия с соответствующими покрытиями были изготовлены в ИХФ им. Н. Н. Семенова РАН и МГТУ им. Н. Э. Баумана. Ранее экспериментально было исследовано горение азровзвесей этих порошков [2]. Некоторые покрытия обеспечивали существенное увеличение скорости распространения пла-

Таблица 1

## Состав топлив

Топливо	Компоненты, %									
	Связующее	ПХА1	ПХА2	Октоген	Алюминий					
					A1	A2	A3	A4	A5	A6
Y1	20	9	18	35	18	—	—	—	—	—
Y2					—	18	—	—	—	—
Y3					—	—	18	—	—	—
Y4					—	—	—	18	—	—
Y5					—	—	—	—	18	—
Y6					—	—	—	—	—	18

Таблица 2

Алюминиевые порошки А1 ÷ А6.  
Материал покрытия и результаты химического анализа

Порошок	Покрытие	$C_m^{Al}$ , %	$C_{tot}^{Al}$ , %
A1	АСД-4 без покрытия	97.2±0.2	98.6±0.3
A2	Si[OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H] <sub>4</sub> тетраakis-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилокси)силан	98.0±0.1	99.2±0.4
A3	Cl <sub>2</sub> Si[OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H] <sub>2</sub> бис-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)дихлорсилан	98.0±0.5	99.8±0.2
A4	(CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —O) <sub>2</sub> Si [OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H] <sub>2</sub> бис-(аллилокси)-бис-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)силан	97.8±0.2	99.0±0.1
A5	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> ) полиметилметакрилат (ПММА)	97.3±0.1	98.6±0.4
A6	CH <sub>2</sub> =CF(COOCH <sub>3</sub> ) полиметилфторакрилат (ПМФА)	96.8±0.5	99.4±0.1

Примечание.  $C_m^{Al}$  — массовое содержание металлического алюминия,  $C_{tot}^{Al}$  — общее содержание алюминия. Стандартная ошибка определена в результате статистической обработки результатов 2 ÷ 5 независимых определений.

мени по аэровзвеси. Было сделано предположение [3], что выделяющийся при разложении покрытий фтор служит добавочным окислителем и снижает защитные свойства пленки оксида алюминия на поверхности частицы. Оба фактора облегчают воспламенение частиц, что приводит к увеличению скорости горения аэровзвеси. Математическое моделирование процесса воспламенения частицы алюминия с фторсодержащим покрытием проведено в [1].

Несмотря на то, что идея воздействия на процесс агломерации посредством использования специальных покрытий частиц не нова, ис-

следования в этом направлении немногочисленны (см. сводку в [1]). Целью данной работы было экспериментальное изучение особенностей горения модельных твердых топлив, содержащих порошки алюминия с фторсодержащими покрытиями. Основное внимание уделено определению гранулометрического и химического состава конденсированных продуктов горения (КПГ), которые характеризуют агломерацию и полноту сгорания алюминия. Эксперименты проведены на установке для отборов КПГ по методике [4, 5]. Результаты частично опубликованы в [6, 7].

Таблица 3  
Средние размеры  $D_{mn}$  порошкообразных компонентов топлив

Компонент	Метод анализа	$D_{mn}$ , мкм				
		$D_{10}$	$D_{20}$	$D_{30}$	$D_{43}$	$D_{53}$
A1	<Малверн> <sup>1</sup>	4.6	5.1	5.7	9.3	10.2
	кондуктометрический счетчик <sup>2</sup>	4.5	5.5	5.3	7.9	8.7
A2	<Малверн> <sup>1</sup>	4.8	5.2	5.7	8.1	8.9
	оптический микроскоп <sup>2</sup>	4.5	5.0	5.5	7.9	8.4
A3	—//—	4.8	5.2	5.6	7.9	8.5
		4.6	5.1	5.6	7.9	8.4
A4	—//—	5.5	5.9	6.4	8.9	9.5
		5.6	6.0	6.5	8.4	8.9
A5	—//—	6.0	6.7	7.6	12.1	13.5
		5.4	6.0	6.6	9.0	9.4
A6	—//—	5.5	6.0	6.6	9.9	10.7
		4.9	5.6	6.2	9.1	9.7
ПХА1	<Малверн> <sup>3</sup>	4.5	5.4	6.6	13.1	14.8
ПХА2	Оптический микроскоп	282	285	288	301	304
Октоген	—//—	211	236	264	402	434

Примечание. <sup>1</sup> Автоматический гранулометр <Malvern-3600E>, несущая жидкость — смесь воды и этанола. <sup>2</sup> Анализ проведен в ИПХФ РАН, Черноголовка. <sup>3</sup> <Malvern-3600E>, несущая жидкость — гексан.

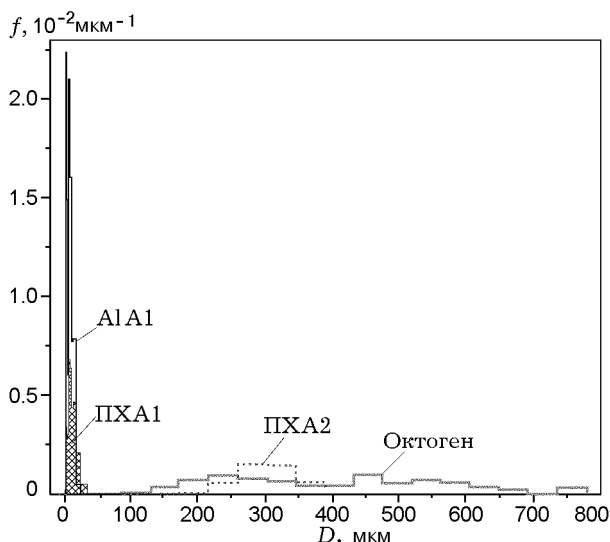


Рис. 1. Гранулометрический состав порошкообразных компонентов топлив:

по оси ординат — плотность распределения относительной массы по размерам, нормированная на массовую долю компонента в топливе, так что площадь под кривой пропорциональна массе соответствующего компонента

Для исследований было изготовлено шесть образцов модельных топлив, обозначаемых в дальнейшем Y1, Y2, ..., Y6, которые отличались типом использованного порошка алюминия. Порошок A1 — исходный алюминий АСД-4 без покрытия, порошки A2 ÷ A6 имели различные покрытия (номер топлива соответствует номеру порошка алюминия). Рецептуры топлив и молекулярные формулы материала покрытий представлены в табл. 1, 2. Топлива содержали энергетическое связующее на основе винилтетразольного полимера [8, 9], пластифицированного смесью нитроэфиров; перхлорат аммония двух фракций — ПХА1 с удельной поверхностью 6 700 см<sup>2</sup>/г и ПХА2 с размером частиц 160 ÷ 315 мкм; октоген с размером частиц крупнее 315 мкм.

Порошкообразные компоненты были подвергнуты гранулометрическому анализу, как описано в [4]. Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 3. Все порошки алюминия A1 ÷ A6 были проанализированы на автоматическом гранулометре <Malvern-3600E> и в дополнение к этому порошок A1 — кондуктометрическим методом, а порошки A2 ÷ A6 — мето-

дом оптической микроскопии. Данные табл. 3 демонстрируют хорошее согласие результатов гранулометрического анализа, полученных разными методами. Сравнение распределений по размерам показало, что порошки с покрытиями слабо отличаются от исходного порошка А1, т. е. нанесение покрытий не приводит к агрегированию частиц и практически не влияет на дисперсность порошков. Погрешность определения средних размеров, приведенных в табл. 3, составляет  $\pm 0.5$  мкм для частиц меньше 130 мкм;  $\pm 9$  мкм для частиц 130 ÷ 300 мкм;  $\pm 22$  мкм для частиц 300 ÷ 450 мкм.

Исходные порошки алюминия подвергали химическому анализу [5] двумя методами: перманганатометрическим для определения содержания металлического алюминия и комплекснометрическим для определения общего содержания алюминия. Результаты представлены в табл. 2. Видно, что по анализируемым параметрам химического состава порошки А1 ÷ А6 весьма близки и массовая доля материала покрытия невелика.

#### Образцы топлив. Проведение экспериментов

Отборы КППГ проводили по методике [4] в проточной бомбе (рис. 2) при давлениях  $p = 0.15$  и  $4.6$  МПа. Для создания давления и гашения частиц бомбу продували азотом с массовым расходом  $\approx 1$  г/с при  $p = 0.15$  МПа и с расходом  $\approx 2$  г/с при  $p = 4.6$  МПа. Поток азота на выходе из бомбы проходит через пакет сит и аналитический аэрозольный фильтр типа АФА, которые улавливают частицы. В данной работе использован отличный от базовой версии [4] узел крепления образца, который показан на врезке рис. 2.

Образцы топлив имели форму цилиндра диаметром 8 и длиной 17 мм и приклеивались торцом к подложке из оргстекла. Боковую поверхность бронировали раствором термостойкого каучука Solprene® в дихлорэтаноле. Бронировка сгорает вместе с образцом, но массовая доля материала бронировки не превышала 4 % массы образца, так что вклад продуктов горения бронировки в КППГ незначителен. Для надежного поджигания на передний торец образца наносили тонкий ( $< 1$  мм) слой неотвержденного безметалльного топлива (такого же, как топливо-матрица в [10]).

Использование образцов малого диаметра и сгорающей бронировки продиктовано стрем-

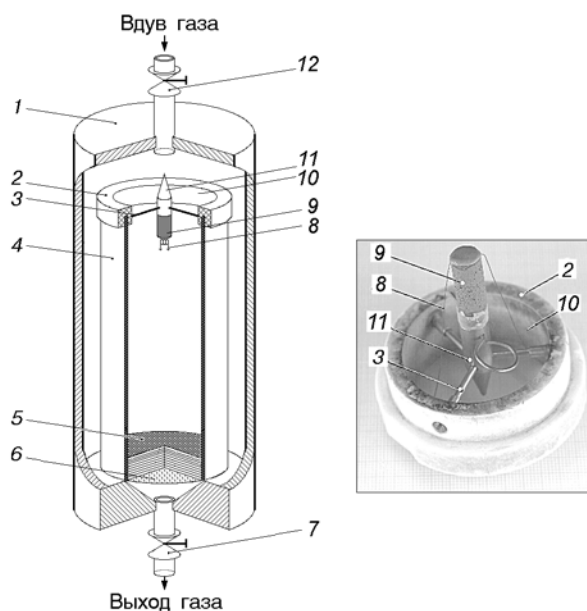


Рис. 2. Схема бомбы для отбора частиц КППГ:

справа фотография верхней крышки внутреннего цилиндра, вид со стороны образца; 1 — корпус бомбы, 2 — верхняя крышка цилиндра, 3 — одна из трех спиц, 4 — тонкостенный стальной цилиндр, 5 — пакет сит, 6 — фильтр АФА, 7 — выпускной вентиль, 8 — проволока поджигания, 9 — образец топлива, 10 — отверстие в крышке, 11 — обтекатель с подложкой, 12 — впускной вентиль

лением как можно быстрее <заморозить> частицы, покидающие поверхность. Поэтому мы отказались от стаканчиков, играющих роль бронировки, так как стенки стаканчика формируют струю продуктов горения, в которой агломераты продолжают гореть. При использовании сгорающей бронировки факел образца размывается потоком инертного газа, продувающего бомбу. При этом, однако, происходит осаждение частиц на внутренних стенках цилиндра (4 на рис. 2). Мелкие частицы прочно держатся на стенках, и их не удается полностью счистить и собрать для последующих анализов. Иначе говоря, имели место потери мелких частиц, причем тем большие, чем больше доля мелких частиц в КППГ. В результате в экспериментах при  $p = 4.6$  МПа представительность отборов П, определяемая как отношение реально собранной и подвергнутой анализам массы КППГ к расчетной массе, составляла  $0.64 \div 0.73$ . В экспериментах при  $p = 0.15$  МПа доля мелких частиц в КППГ меньше и  $\Pi = 0.80 \div 0.96$ .

Эксперименты проводили сериями, сжи-

гая в одинаковых условиях по четыре образца, так что суммарная масса образцов в серии  $\approx 5.7$  г, масса уловленных частиц КПП  $\approx 1.4$  г.

В экспериментах при  $p = 4.6$  МПа скорость горения определяли по записи кривой давления. Эффективное значение давления в опыте считали равным полусумме начального и конечного значений. В экспериментах при  $p = 0.15$  МПа прирост давления был незначителен (доли атмосферы) и время горения образца определяли по записи сигнала фотодиода, помещенного внутрь бомбы. Давление и скорость горения в серии определяли как среднее арифметическое по всем образцам.

#### Представление результатов. Определения параметров

Отобранные частицы КПП фракционировали на ситах с размерами ячеек 600, 480, 280, 160 и 120 мкм; фракции подвергали гранулометрическому и химическому анализам, как описано в [4, 5]. Результаты представляли в виде совокупных гистограмм плотности распределения относительной массы частиц КПП по размерам  $f_i(D) = m_i/M_{prop}\Delta D_i$  и плотности распределения относительной массы непрореагировавшего алюминия в частицах КПП по размерам  $f_i^{Al}(D) = f_i(D)\varepsilon_j^{Al}$ , где  $D$  — диаметр частиц,  $m_i$  — масса частиц в  $i$ -м гистограммном интервале,  $M_{prop}$  — масса топлива (суммарная масса образцов в серии),  $\Delta D_i$  — ширина  $i$ -го гистограммного интервала,  $\varepsilon_j^{Al}$  — массовая доля алюминия в той фракции  $j$ , в которую попадает  $i$ -й размерный интервал. В дальнейшем индекс  $i$  в обозначениях  $f(D)$  и  $f^{Al}(D)$  опускаем, а сами функции для краткости будем называть массовыми распределениями.

Пока формально введем предельные размеры агломератов — наименьший  $D_l$  и наибольший  $D_r$ . Способ определения этих размеров будет указан ниже. Частицы с размером  $D < D_l$  будем называть мелкими, частицы с  $D_l < D < D_r$  — агломератами.

Используя функции  $f(D)$  и  $f^{Al}(D)$ , вычисляли ряд безразмерных интегральных массовых параметров. Обезразмеривание проводили путем деления на массу топлива. Например, безразмерная масса агломератов  $m_{ag} = M_{ag}/M_{prop}$ , где  $M_{ag}$  — масса агломератов, г.

Использовали следующие параметры:  $m_f$  — безразмерная масса мелких частиц,  $m_f^{Al}$  — безразмерная масса несгоревшего алю-

миния в мелких частицах,  $m_{ag}$  — безразмерная масса агломератов,  $m_{ag}^{Al}$  — безразмерная масса несгоревшего алюминия в агломератах,  $m_{ccp}$  — общая безразмерная масса КПП,  $m_{ccp}^{Al}$  — общая безразмерная масса несгоревшего алюминия в КПП,  $m_{prop}^{Al} \equiv 0.18$  — безразмерная начальная масса алюминия в топливе,  $\eta_f = m_f^{Al}/m_{prop}^{Al}$  — неполнота сгорания алюминия в мелких частицах,  $\eta_{ag} = m_{ag}^{Al}/m_{prop}^{Al}$  — неполнота сгорания алюминия в агломератах,  $\eta = m_{ccp}^{Al}/m_{prop}^{Al}$  — суммарная неполнота сгорания алюминия,  $Z_m^a = [m_{ag}^{Al} + (9/17)(m_{ag} - m_{ag}^{Al})]/m_{prop}^{Al}$  — доля массы металла, участвующего в образовании агломератов (совпадает с параметром  $Z_m^a$  в [11]),  $\Pi = m_{ccp}/\{m_{ccp} + [m_{prop}^{Al} - m_{ccp}^{Al}(8/17) - m_{ccp}(9/17)]/(m_f^{Al}/m_f + 9/17)\}$  — представительность отборов. Формула получена из балансных соотношений при следующих допущениях: (1) исходный порошок алюминия в топливе на 100 % состоит из металлического алюминия; (2) КПП топлива содержат только алюминий и оксид  $Al_2O_3$ ; (3) процедура отбора и препарирования КПП обеспечивает полный сбор крупных частиц-агломератов, недобор массы возможен только за счет потери мелких частиц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ $p = 4.6$ МПа

#### Сценарий агломерации и предельные размеры агломератов

Ранее было установлено, что на качественном уровне агломерационное поведение топлив может быть описано одним из двух сценариев — сильной или слабой агломерации [12–14]. Сценарий слабой агломерации реализуется, когда металлические частицы в основном выходят в газовую фазу в неагломерированном виде. При этом вклад агломератов в КПП существенно меньше, чем в случае сильной агломерации. Образующиеся агломераты сравнительно невелики, и левый хвост функции распределения агломератов попадает в диапазон размеров, соответствующий исходному металлу и частицам оксида, образованным при горении алюминия. В связи с этим отсутствует характерное для сценария сильной агломерации разделение мод агломератов и оксидных частиц локальным минимумом функции массового распределения. Именно такая ситуация реализуется для исследу-

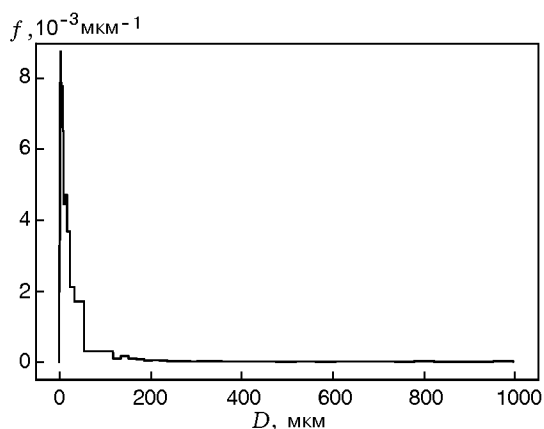


Рис. 3. Массовое распределение КПГ топлива Y1 в диапазоне размеров от 0.5 мкм до максимального (отборы при  $p = 4.6$  МПа)

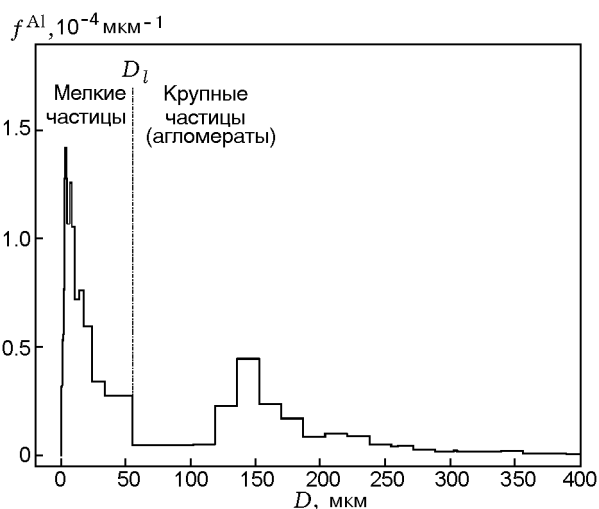


Рис. 4. Массовое распределение несгоревшего алюминия в КПГ топлива Y1 в диапазоне размеров 0.5 ÷ 400 мкм (отборы при  $p = 4.6$  МПа)

дованных топлив при  $p = 4.6$  МПа, что иллюстрирует рис. 3, где представлено массовое распределение частиц КПГ топлива Y1 во всем исследованном диапазоне размеров. Вид распределений для топлив Y2 ÷ Y6 аналогичен, так что все топлива при  $p = 4.6$  МПа подчиняются сценарию слабой агломерации.

Для анализа результатов отборов КПГ слабоагломерирующих топлив в [13] нами предложен способ определения наименьшего размера агломератов  $D_l$  как локального минимума функции распределения непрореагировавшего алюминия в КПГ  $f^{Al}(D)$ . Применение этого способа иллюстрирует рис. 4. Видно, что функция  $f^{Al}(D)$  имеет локальный минимум, который расположен в области размеров частиц,

анализируемых с использованием гранулометра <Малверн>, и в данном примере соответствует интервалу 55 ÷ 118 мкм. В качестве  $D_l$  принята левая граница этого интервала. Определенный таким образом предельный размер равен 55 мкм для топлив Y1, Y2, Y3, Y5 и Y6; для топлива Y4  $D_l = 24$  мкм.

Опишем способ установления наибольшего размера агломератов  $D_r$ . Как видно на рис. 3, правый хвост функции распределения КПГ  $f(D)$  может быть протяженным и достигать до 1000 мкм (в примере для топлива Y1  $D_{max} = 995$  мкм). Этот хвост обусловлен наличием малого количества (1 ÷ 8 штук) очень крупных частиц КПГ. Исследования показали, что такие частицы содержат значительную долю никрома. При горении образца в сгорающей бронировке остатки проволоки поджига остаются в факеле горящего топлива. В результате оплавления на концах проволок образуются шарики, которые периодически отрываются и улавливаются наряду с частицами КПГ. Для топлив с сильной агломерацией вклад таких аномальных никромсодержащих частиц несуществен, поскольку их масса пренебрежимо мала по сравнению с агломератами. Для топлив со слабой агломерацией вклад аномальных частиц может быть заметным и его необходимо учитывать. Отметим, что внешне аномальные частицы неотличимы от обычных агломератов, однако их можно отличить по плотности. Плотность аномальных частиц из-за присутствия никрома составляет 4 ÷ 7 г/см<sup>3</sup>, в то время как типичная плотность агломератов 2.1 ÷ 3.2 г/см<sup>3</sup>. Оказалось, что для исследованных топлив фракции КПГ крупнее 480 мкм состоят из никромсодержащих частиц. Поэтому предельный размер агломератов  $D_r$  устанавливали как максимальный размер частиц во фракции 280 ÷ 480 мкм, которая состоит из несколько десятков обычных агломератов. Вследствие неидеальности рассева, во фракции 280 ÷ 480 мкм встречаются частицы крупнее 480 мкм, потому предельные размеры  $D_r$  для исследуемых топлив варьировались от 500 до 650 мкм.

Таким образом были определены предельные размеры агломератов  $D_l$  и  $D_r$ . Средние размеры и интегральные массовые параметры агломератов вычисляли в диапазоне  $D_l ÷ D_r$ . При вычислении суммарной (для всей совокупности КПГ) неполноты сгорания алюминия учитывали количество несгоревшего алюминия

Таблица 4

Предельные размеры агломератов  $D_l$  и  $D_r$  и интегральные массовые параметры КПП при  $p = 4.6$  МПа

Топ-ливо	$D_l$ , мкм	$D_r$ , мкм	$m_{ссп}$	$m_{ссп}^{Al}$	$\eta$	$m_f$	$m_f^{Al}$	$\eta_f$	$m_{ag}$	$m_{ag}^{Al}$	$\eta_{ag}$	$m_f:m_{ag}:m_a$	$\frac{m_f^{Al}:m_{ag}^{Al}}{m_a^{Al}}$	П	$Z_m^a$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
У1	55	500	0.2104	0.0062	0.034	0.1782	0.0033	0.018	0.0302	0.0029	0.016	85 : 14 : 1	53 : 47 : 0	0.64	0.10
У2	55	525	0.2419	0.0069	0.038	0.2143	0.0030	0.017	0.0250	0.0033	0.018	89 : 10 : 1	43 : 48 : 9	0.73	0.08
У3	55	625	0.2363	0.0086	0.048	0.2191	0.0046	0.026	0.0150	0.0038	0.021	93 : 6 : 1	53 : 44 : 3	0.72	0.05
У4	24	525	0.2332	0.0067	0.037	0.2190	0.0036	0.020	0.0122	0.0027	0.015	94 : 5 : 1	54 : 40 : 6	0.70	0.04
У5	55	650	0.2302	0.0078	0.043	0.2011	0.0049	0.027	0.0292	0.0025	0.014	87 : 13 : 0	63 : 32 : 5	0.70	0.09
У6	55	600	0.2392	0.0072	0.040	0.2163	0.0035	0.019	0.0143	0.0026	0.014	90 : 6 : 4	49 : 36 : 15	0.72	0.05

Примечание.  $m_{ссп} - m_f - m_{ag} = m_a$  — безразмерная масса никромсодержащих частиц.  $m_{ссп}^{Al} - m_f^{Al} - m_{ag}^{Al} = m_a^{Al}$  — безразмерная масса непрореагировавшего алюминия в этих частицах. В графе 13 представлено соотношение масс мелких частиц, агломератов и аномальных никромсодержащих частиц, в графе 14 — соотношение масс непрореагировавшего алюминия в этих же частицах. Вследствие наличия непрореагировавшего алюминия в никромсодержащих частицах  $\eta \geq \eta_f + \eta_{ag}$ .

в частицах с  $D > D_r$ .

Таблица 5

Скорость горения  $r$  и средние размеры  $D_{mn}$  частиц КПП при  $p = 4.6$  МПа

Топ-ливо	$r$ , мм/с	$D$ , мкм	$D_{mn}$ , мкм				
			$D_{10}$	$D_{20}$	$D_{30}$	$D_{43}$	$D_{53}$
Агломераты, $D_l < D < D_r$							
У1	15.8	55 ÷ 500	87	90	95	127	145
У2	14.8	55 ÷ 525	90	94	99	133	152
У3	16.0	55 ÷ 625	156	162	169	219	242
У4	16.4	24 ÷ 525	151	155	159	184	196
У5	13.9	55 ÷ 650	86	89	95	140	173
У6	13.9	55 ÷ 600	138	149	163	249	280
Мелкие частицы (оксид), $0.5 \text{ мкм} < D < D_l$							
У1	—	0.5 ÷ 55	1.6	2.3	3.6	19.7	24.5
У2			1.4	1.9	3.0	18.1	22.8
У3			1.1	1.4	2.0	10.4	13.6
У4		0.5 ÷ 24	1.1	1.3	1.7	6.1	7.4
У5		0.5 ÷ 55	1.2	1.6	2.4	15.4	20.8
У6			1.2	1.6	2.4	13.8	18.2

Характеристики КПП

Интегральные массовые параметры, рассчитанные по функциям  $f(D)$  и  $f^{Al}(D)$ , представлены в табл. 4, средние размеры агломератов  $D_{mn}$  — в табл. 5. Оценку случайной погрешности параметров в табл. 4 проводили с помощью теста на воспроизводимость [15, с. 75]. Для этого в одинаковых условиях было выполнено две серии экспериментов с последующей полной обработкой результатов, включающей гранулометрический и химический анализы и расчеты интегральных параметров. Для любого параметра  $X$  полученные при повторении экспериментов значения  $X_1$  и  $X_2$  рассматривались как две реализации случайной величины. По известным формулам математической статистики [16, с. 143] для них вычислялись выборочные оценки среднего  $\bar{X}$ , среднеквадратичного отклонения  $S_{X_i}$  и среднеквадратичного отклонения среднего  $S_{\bar{X}} = S_{X_i}/\sqrt{n}$ , где  $n$  — число измерений. В предположении нормального распределения величин  $X_i$  доверительный интервал для  $\bar{X}$  составляет  $\Delta X = t_{pn} S_{\bar{X}}$ , где  $t_{pn}$  — коэффициент Стьюдента для  $n$  измерений при заданном значении доверительной вероятности  $P$ . Было принято  $P = 68 \%$ , так что  $t_{pn} = 2$  при  $n = 2$ . Величина относительной случайной погрешности  $(\Delta X/\bar{X}) \times$

100 % для параметров в табл. 4 не превышает  $10 \div 15$  %. Дублирующие серии экспериментов были проведены с топливами Y1 и Y6, полученные значения погрешностей распространены на остальные серии. Следует помнить, однако, о систематической погрешности параметров  $m_{ср}$ ,  $m_f$ ,  $m_f^{Al}$ , обусловленной потерей мелких частиц. Представленные значения этих параметров следует рассматривать как оценку снизу.

Отметим, что погрешность результатов химического определения содержания несгоревшего алюминия во фракциях КПП мала по сравнению с разбросом данных и не влияет на значения массовых параметров в табл. 4.

Абсолютная погрешность средних размеров агломератов  $D_{mn}$  в табл. 5 составляет  $\pm(8 \div 30)$  мкм в зависимости от размера и обусловлена в основном точностью измерения диаметров частиц под микроскопом [4].

Анализ данных табл. 4, 5 показал следующее.

- Размеры агломератов сравнительно невелики. Для всех топлив значения  $D_{43}$  варьируют в диапазоне  $127 \div 249$  мкм (табл. 5).

- Доля  $Z_m^a$  массы металла, участвующего в агломерации, невелика и составляет  $0.04 \div 0.10$  (графа 16 в табл. 4).

- Соотношение массы мелких частиц и массы агломератов в КПП  $m_f : m_{ag}$  изменяется от  $85 : 14$  до  $94 : 5$ , т. е. мелкие частицы преобладают. Относительная масса никромсодержащих частиц в КПП обычно не превышает 1 % (см. графу 13 в табл. 4).

- Непрореагировавший алюминий примерно поровну распределен между мелкими частицами и агломератами, так что соотношение  $m_f^{Al} : m_{ag}^{Al}$  составляет от  $63 : 32$  до  $43 : 48$ . В никромсодержащих частицах типично содержится  $0 \div 6$  % массы несгоревшего алюминия, но в отдельных случаях — до 15 % (см. графу 14 в табл. 4).

- Неполнота сгорания алюминия в мелких частицах находится в пределах  $\eta_f = 0.017 \div 0.027$  (графа 9 в табл. 4). Неполнота сгорания алюминия в агломератах составляет  $\eta_{ag} = 0.014 \div 0.021$  (графа 12). Суммарная неполнота сгорания алюминия равна  $\eta = 0.034 \div 0.048$  (графа 6). Таким образом, для всех топлив при  $p = 4.6$  МПа  $95 \div 97$  % алюминия превратилось в оксид.

Перечисленные особенности характерны для сценария слабой агломерации [12–14] и обусловлены главным образом тем, что в агломерации участвует относительно малая доля алюминия (по сравнению со сценарием сильной агломерации). Для всех топлив Y1  $\div$  Y6 алюминий в агломератах практически полностью сгорает. Причинами этого являются, по-видимому, сравнительно небольшие размеры как агломерирующих частиц в поверхностном слое, так и агломератов, покидающих поверхность. В [10] показано, что агломераты меньшего размера за один и тот же промежуток времени достигают большей глубины превращения, чем крупные (т. е. содержат меньше непрореагировавшего алюминия).

Отметим еще одно важное обстоятельство. Согласно данным табл. 4 содержание непрореагировавшего алюминия в мелких частицах  $[(m_f^{Al}/m_f) \cdot 100 \text{ %}]$  во всех случаях не превышает 2.4 %. То есть, как и в случае сильноагломерирующих топлив, подавляющая часть массы мелких частиц — это оксид алюминия. При этом масса непрореагировавшего алюминия в мелких частицах сопоставима с массой алюминия в агломератах вследствие большой доли мелких частиц в КПП.

Сравним характеристики продуктов горения топлив Y1  $\div$  Y6. Один из важных параметров — размер агломератов, который характеризует объединение исходных частиц алюминия в волне горения. Общепринято, что скорость горения  $r$  является одним из ключевых факторов, определяющих размер агломератов. Поэтому на рис. 5 данные представлены в виде точек в координатах  $\{r; D_{43}\}$ . Анализируя рис. 5, отметим следующее.

- Использование порошков с покрытиями может изменять скорость горения топлив как в сторону уменьшения (для Y2, Y5, Y6), так и в сторону увеличения (Y4) по отношению к базовому топливу Y1. Эффект во всех случаях невелик (например, повышение скорости горения топлива Y4 по отношению к Y1 составляет 4 %).

- По значениям  $r$  и  $D_{43}$  топлива можно условно разделить на две группы — (Y1, Y2, Y5) и (Y3, Y4, Y6). Соответствующие группы точек на рис. 5 обведены пунктирными овалами.

На рис. 6 представлены массовые распределения агломератов для этих групп топлив. Их сравнение показывает следующее.

- Формы кривых в диапазоне размеров



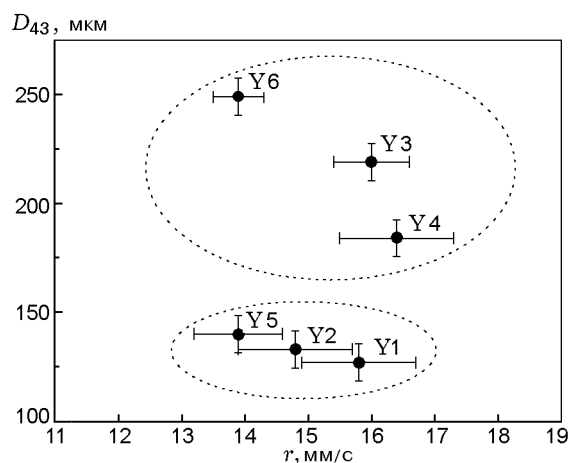


Рис. 5. Скорости горения и средние размеры агломератов для топлив Y1 ÷ Y6 при  $p = 4.6$  МПа

118 ÷ 300 мкм подобны. Имеются максимум в гистограммном интервале 136 ÷ 153 мкм и правосторонняя асимметрия.

- Топлива Y3 и Y6 по сравнению с остальными характеризуются большей массой частиц крупнее 300 мкм. Была проведена оценка максимально возможного размера агломератов, обусловленного структурой топлива, описываемой моделью <карманов> [17] в следующих предположениях: эффективный объем кармана равен объему наибольшего геометрического кармана; весь алюминий в кармане сплавляется в единый агломерат; размер агломерата вычисляется посредством пересчета объема кармана в сферу. Оценка дает значение максимального диаметра агломератов 280 ÷ 290 мкм. Наличие в КППГ частиц крупнее 300 мкм, по-видимому, обусловлено <межкарманным> механизмом агломерации [18]. Поскольку топлива отличались только типом алюминия, можно предположить, что покрытия А3 и А6 либо усиливают агрегацию частиц в волне горения, либо модифицируют условия отрыва агломератов таким образом, что размер агломератов увеличивается.

- Основное отличие массовых распределений агломератов для выделенных групп топлив состоит в том, что для топлив Y1, Y2, Y5 масса частиц в интервале размеров 55 ÷ 118 мкм существенно больше, чем для топлив Y3, Y4, Y6. Как следствие, мода массового распределения 136 ÷ 153 мкм для топлив Y1, Y2, Y5 имеет меньшую амплитуду, чем для топлив Y3, Y4, Y6. Для топлив Y3, Y4, Y6 можно гово-

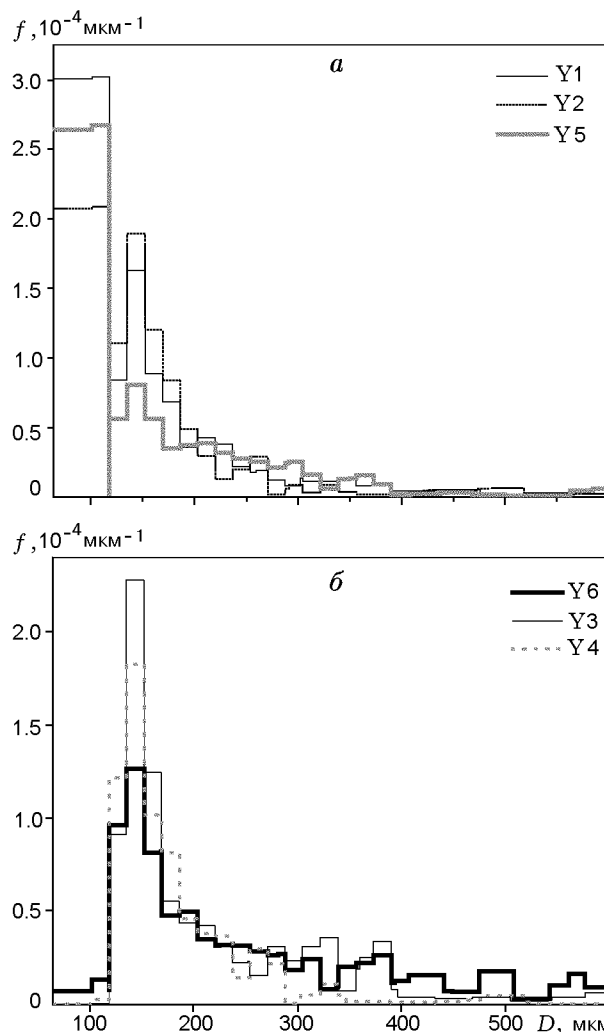


Рис. 6. Массовые распределения агломератов в диапазоне размеров 55 ÷ 600 мкм: отборы при  $p = 4.6$  МПа; масштабы оси ординат на графиках а и б различны

рить о перераспределении массы из интервала размеров частиц 100 ÷ 300 мкм в интервал 55 ÷ 118 мкм и соответствующем уменьшении средних размеров агломератов. Поскольку геометрическая структура топлив одинакова, данный факт можно связать с <докарманным> механизмом агломерации [18], суть которого в том, что не все частицы алюминия, находящиеся в кармане, сливаются в один агломерат. Возможно, это обусловлено действием покрытий, которые в случае топлив Y3, Y4, Y6 либо препятствуют агломерации частиц, принадлежащих одному карману, либо модифицируют условия отрыва агломератов.

Проанализируем данные по безразмерной

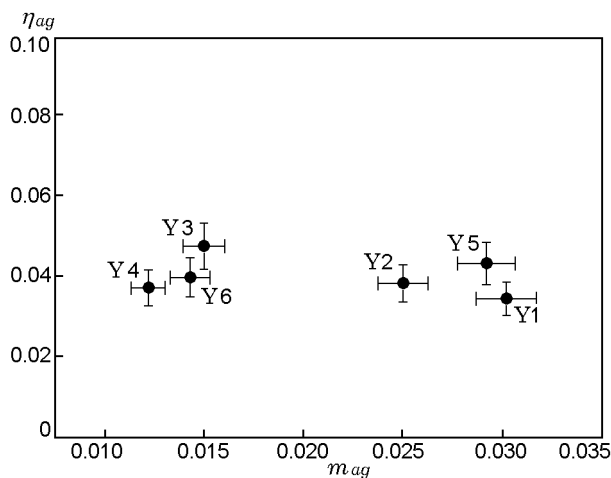


Рис. 7. Сравнение топлив Y1 ÷ Y6 по неполноте сгорания алюминия агломератов при  $p = 4.6$  МПа

массе агломератов  $m_{ag}$  и неполноте сгорания алюминия агломератов  $\eta_{ag}$ , представив их в виде точек в координатах  $\{m_{ag}; \eta_{ag}\}$  (рис. 7). Отметим, что топлива можно выстроить в следующую последовательность по убыванию массы агломератов: Y1—Y5—Y2—Y3—Y6—Y4. В координатах  $\{m_{ag}; \eta_{ag}\}$  точки, соответствующие группам топлив (Y1, Y5, Y2) и (Y3, Y6, Y4), располагаются компактно. Обратим внимание на то, что масса агломератов для Y1, Y5, Y2 примерно вдвое больше, чем для Y3, Y6, Y4. Выраженной корреляции между величинами  $m_{ag}$  и  $\eta_{ag}$  не наблюдается. С учетом погрешности можно считать, что топлива Y1, Y2, Y6, Y4 характеризуются примерно одинаковой неполнотой сгорания алюминия агломератов, а для топлив Y5, Y3 неполнота сгорания алюминия агломератов несколько выше.

В табл. 5 представлены средние размеры  $D_{mn}$  мелких (оксидных) частиц КПП, вычисленные в диапазоне  $0.5 \text{ мкм} < D < D_l$ . Как видно, средние размеры частиц в случае топлива Y4 заметно меньше, чем у остальных топлив. Анализ массовых функций распределения частиц во фракциях мельче 120 мкм, определенных с помощью гранулометра «Малверн-3600E», показал, что в случае топлива Y4 масса частиц из интервала размеров  $24 \div 55$  мкм перераспределяется в интервал  $0.5 \div 1.2$  мкм. Из-за этого, в частности, для топлива Y4  $D_l = 24$  мкм, в то время как для остальных топлив  $D_l = 55$  мкм (см. табл. 4). Таким образом, покрытие может оказывать влияние и на массовое распределение оксидных частиц в диапа-

зоне размеров  $0.5 \div 120$  мкм. Возможное объяснение этого факта состоит в следующем. Поскольку топливо Y4 характеризуется наименьшей долей металла, участвующего в образовании агломератов ( $Z_m^a = 0.04$ , графа 16 в табл. 4), алюминий поступает в газовую фазу в основном в виде исходных неагломерировавших частиц. Размер  $D_{43}$  исходного алюминия во всех топливах  $\approx 10$  мкм (см. табл. 3). Размер  $D_{43}$  оксидных частиц (см. табл. 5) составляет примерно 6 мкм для топлива Y4 и  $10 \div 20$  мкм для остальных топлив. Логично предположить, что в случае топлива Y4 в результате полного выгорания алюминия из каждой начальной частицы размером 10 мкм образуется частица оксида 6 мкм. Для других топлив доля неагломерировавших частиц меньше, соответственно больше средний размер горящих частиц и порожденного ими оксида.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ $p = 0.15$ МПа

### Сценарий агломерации и предельные размеры агломератов

Вначале отметим методические отличия и упрощения в обработке отобранных частиц КПП в случае  $p = 0.15$  МПа, оправданные тем, что нас интересовали в основном параметры агломератов: (1) для фракционирования использовали сита 480, 280, 160, 80 мкм; (2) гранулометрический анализ фракции мельче 80 мкм не проводили; (3) химическому анализу подвергали всю совокупность КПП (а не отдельные фракции).

На рис. 8 показаны массовые распределения частиц КПП топлива Y1 во всем диапазоне размеров для двух уровней давления. При  $p = 0.15$  МПа фракция частиц мельче 80 мкм представлена одним гистограммным интервалом вследствие указанного выше упрощения (2). Для удобства сравнения на графике для  $p = 4.6$  МПа фракция частиц мельче 130 мкм также представлена одним интервалом. Функции распределения на рис. 8 демонстрируют существенные различия: (1) размер и масса агломератов (которая пропорциональна площади под кривой) в случае  $p = 0.15$  МПа существенно больше, чем при  $p = 4.6$  МПа; (2) при  $p = 0.15$  МПа функция распределения в районе  $80 \div 85$  мкм имеет локальный минимум.

Большой размер агломератов, значительная доля агломератов в массе КПП и естествен-

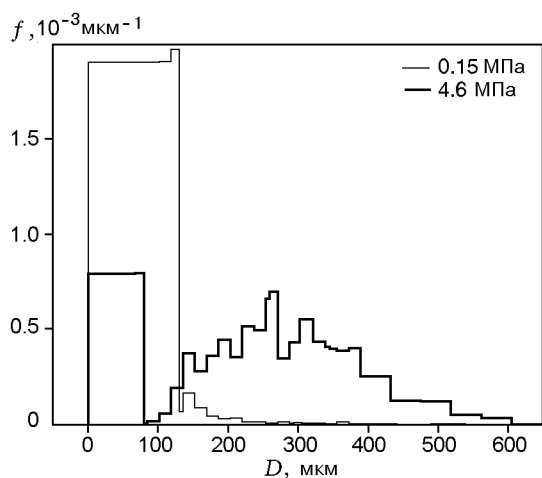


Рис. 8. Массовые распределения частиц КПП топлива Y1 при различных давлениях

ное разделение частиц КПП на мелкие и крупные локальным минимумом функции распределения являются характерными особенностями сценария сильной агломерации [12–14]. Представленные данные позволяют заключить, что при  $p = 0.15$  МПа поведение топлива Y1 следует сценарию сильной агломерации. То же самое можно сказать и о топливах Y2 ÷ Y6. Графики функций распределения для них аналогичны показанным на рис. 8 и поэтому не приводятся.

В экспериментах при  $p = 0.15$  МПа были приняты меры, исключившие попадание остатков проволоки поджига в КПП. В результате аномально крупные никромсодержащие частицы отсутствовали. Поэтому для  $p = 0.15$  МПа будем считать фракцию частиц КПП меньше 80 мкм мелкими частицами, а совокупность фракций больше 80 мкм — агломератами. Соответственно предельные размеры агломера-

тов установим следующие:  $D_l = 80$  мкм и  $D_r = D_{max}$ .

### Характеристики КПП

В табл. 6 представлены интегральные массовые параметры  $m_{csp}$ ,  $m_f$ ,  $m_{ag}$ , рассчитанные по функциям  $f(D)$ . Суммарная неполнота сгорания алюминия  $\eta$  вычислена по результатам химического анализа всей совокупности КПП. С помощью теста на воспроизводимость (см. выше) оценена относительная погрешность параметров, приведенных в табл. 6. Она составляет 2 ÷ 9 % для  $m_{csp}$ , 2 ÷ 19 % для  $m_f$ , 1 ÷ 11 % для  $m_{ag}$  и 5 ÷ 6 % для  $\eta$ .

В табл. 7 представлены скорость горения топлив и средние размеры агломератов  $D_{mn}$ , вычисленные по совокупности фракций крупнее 80 мкм. Абсолютная погрешность  $D_{mn}$  в табл. 7 составляет  $\pm 22$  мкм.

На рис. 9 показаны массовые распределения агломератов при  $p = 0.15$  МПа. Отметим, что все графики функций распределения имеют моду вблизи размера 150 мкм, которая при  $p = 4.6$  МПа (см. рис. 6) была основной. Однако в случае  $p = 0.15$  МПа размер основной массы агломератов более 200 мкм. Можно заметить, что зависимости  $f(D)$  для топлив Y1, Y2, Y3, Y5 близки между собой, а для топлив Y4 и Y6 отличаются меньшей массой частиц крупнее 390 мкм. Кроме того, в распределении для топлива Y4 существенно больше масса частиц в диапазоне размеров 150 ÷ 250 мкм. Поскольку безразмерные массы агломератов  $m_{ag}$  для всех топлив близки (см. табл. 6), можно утверждать, что в случае Y4 имеет место перераспределение массы агломератов из диапазо-

Таблица 6

Предельные размеры агломератов и интегральные массовые параметры КПП при  $p = 0.15$  МПа

Топливо	$D_l$ , мкм	$D_r$ , мкм	$m_{csp}$	$m_{csp}^{Al}$	$m_f$	$m_{ag}$	$m_f : m_{ag}$	$\eta$	П
Y1	80	822	0.204	0.108	0.063	0.141	31 : 69	0.60	0.84
Y2		692	0.217	0.108	0.072	0.145	33 : 67	0.60	0.89
Y3		735	0.202	0.097	0.063	0.138	31 : 69	0.54	0.80
Y4		735	0.230	0.113	0.083	0.147	36 : 64	0.63	0.96
Y5		692	0.222	0.108	0.082	0.140	37 : 63	0.60	0.91
Y6		735	0.207	0.101	0.074	0.132	36 : 64	0.56	0.83

Таблица 7

Скорость горения  $r$   
и средние размеры агломератов  $D_{mn}$ ,  
вычисленные в диапазоне  $D_l \div D_r$   
(отборы при  $p = 0.15$  МПа)

Топливо	$r$ , мм/с	$D_{mn}$ , мкм				
		$D_{10}$	$D_{20}$	$D_{30}$	$D_{43}$	$D_{53}$
Y1	1.9	195	209	226	304	326
Y2	1.4	185	202	220	307	328
Y3	1.8	197	213	230	310	330
Y4	1.8	170	179	190	246	266
Y5	1.8	177	193	211	305	332
Y6	2.1	180	193	207	278	298

на  $390 \text{ мкм} \div D_{\max}$  в диапазон  $150 \div 250 \text{ мкм}$ . Указанные особенности проявляются в средних размерах (см. табл. 7). Так, размеры  $D_{43}$  для топлив Y1, Y2, Y3, Y5 варьируют в диапазоне  $304 \div 310 \text{ мкм}$  (в пределах погрешности совпадают) и близки к значению  $\approx 290 \text{ мкм}$ , оцененному по модели <карманов>. Для топлив Y4 и Y6 величины  $D_{43}$  несколько ниже и составляют соответственно 246 и 278 мкм. Заметим, что при  $p = 0.15$  МПа использование алюминия А4 в топливе Y4 не меняет существенно массу агломератов, но трансформирует их функцию распределения таким образом, что размеры агломератов заметно уменьшаются. Иными словами, покрытие на алюминии А4, по-видимому, препятствует объединению частиц.

Для топлива Y6 также наблюдается снижение интенсивности агломерации, т. е. уменьшение массы и размеров агломератов по сравнению с базовым топливом Y1 (см. табл. 6, 7 и рис. 9). При этом Y6 — единственное топливо, скорость горения которого выше, чем у базового. Хотя повышение скорости горения невелико ( $r = 2.1 \text{ мм/с}$  для Y6 и  $r = 1.9 \text{ мм/с}$  для Y1), в случае топлива Y6 можно говорить об опосредованном влиянии покрытия на интенсивность агломерации через увеличение скорости горения.

Проанализируем данные о неполноте сгорания алюминия  $\eta$ . Рис. 10 демонстрирует корреляцию между  $\eta$  и  $m_{ag}$ . Известно [12–14], что для сильноагломерирующих топлив большая часть массы непрореагировавшего алюминия находится в агломератах, т. е.  $m_{ср}^{\text{Al}} \approx m_{ag}^{\text{Al}}$  и  $\eta \approx \eta_{ag}$ . Поэтому чем больше масса агломе-

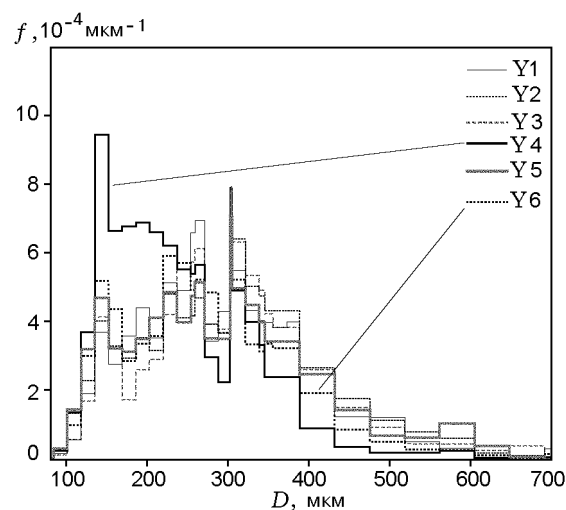


Рис. 9. Массовые распределения агломератов топлив Y1 ÷ Y6 в диапазоне размеров  $80 \div 700 \text{ мкм}$  (отборы при  $p = 0.15$  МПа)

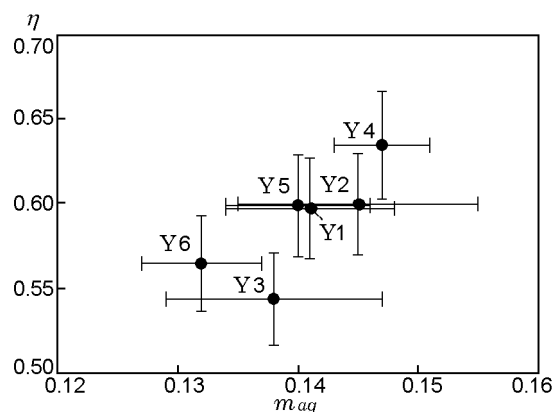


Рис. 10. Корреляция между массой агломератов и неполнотой сгорания алюминия для топлив Y1 ÷ Y6 при  $p = 0.15$  МПа

ратов в КПП, тем больше неполнота сгорания алюминия. Значения  $\eta$  для топлив Y1, Y2, Y5 близки, и соответствующие точки расположены кучно. Для топлив Y6 и Y3  $\eta$  несколько ниже, для Y4 — выше. Наблюдаемые особенности не связаны со скоростью горения, которая максимальна для топлива Y6, минимальна для Y2, а для Y3, Y4, Y5 близка к скорости горения базового топлива Y1 (см. табл. 7). Важно отметить, что топливо Y4 по скорости горения близко к Y1 и в то же время характеризуется минимальным размером агломератов и максимальной неполнотой сгорания алюминия среди всех топлив. Это позволяет предположить, что покрытие на алюминии А4 не только подавля-

ет агломерацию частиц, но и препятствует их окислению, что приводит к повышению неполноты сгорания.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние покрытий на размер агломератов, массу агломератов, суммарную неполноту сгорания алюминия и скорость горения иллюстрирует рис. 11. Видно, что при разных давлениях покрытия в общем случае действуют по-разному. Это неудивительно, поскольку при увеличении давления с 0.15 до 4.5 МПа скорость горения возрастает на порядок и сценарий сильной агломерации сменяется сценарием слабой агломерации.

Представленные результаты показывают, что агломерационное поведение топлив следует характеризовать комплексом параметров, например  $m_{ag}$ ,  $D_{43}$ ,  $\eta_{ag}$  (в сценарии сильной агломерации при  $p = 0.15$  МПа  $\eta_{ag} \approx \eta$ ), и анали-

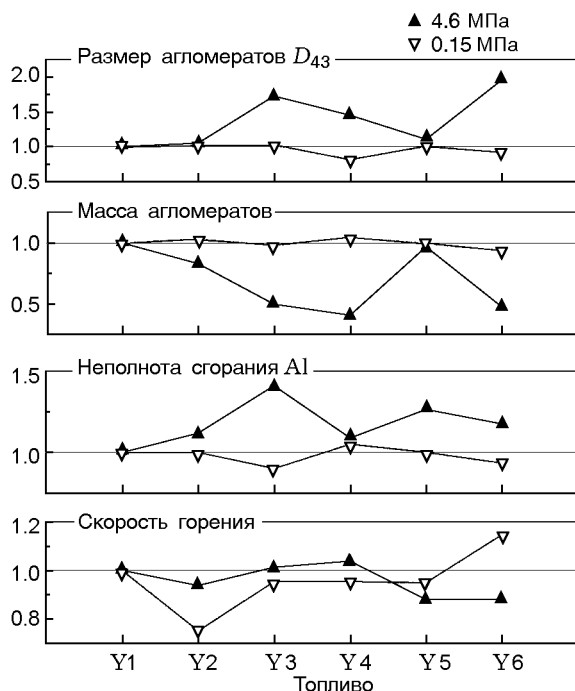


Рис. 11. Влияние покрытий на размер агломератов  $D_{43}$ , массу агломератов  $m_{ag}$ , суммарную неполноту сгорания алюминия  $\eta$  и скорость горения  $r$  при двух уровнях давления: на оси абсцисс — обозначения топлив, по оси ординат отложено частное от деления значения рассматриваемого параметра для конкретного топлива на соответствующее значение для базового топлива Y1

зировать их совместно. <Интенсивность> агломерации тем больше, чем больше численное значение каждого из этих параметров.

Подытожим основные результаты для  $p = 4.6$  МПа.

Исследованные фторсодержащие полимерные покрытия в большинстве случаев слабо влияли на неполноту сгорания алюминия и приводили к небольшому увеличению размера агломератов по отношению к базовому топливу Y1, содержащему исходный алюминий марки АСД-4 без покрытия. При этом масса агломератов в случае топлив Y3, Y4, Y6 была примерно вдвое меньше, чем у топлива Y1. Очевидно, что даже при некотором увеличении размеров агломератов в определенных случаях нанесение покрытий может играть положительную роль в плане уменьшения накопления шлаков в двигательной установке и уменьшения эрозии элементов конструкции.

По совокупности данных наибольший эффект снижения интенсивности агломерации достигнут для топлива Y4 с алюминием А4, покрытым  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{H}]_2$  — бис-(аллилокси)-бис-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси) силаном. Кроме того, для этого топлива зарегистрировано уменьшение размеров оксидных частиц, что способствует снижению двухфазных потерь расчетного удельного импульса.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить следующим образом. Предположим, что рост размера агломерата ограничен прочностью связи, удерживающей его на поверхности [18, 19], и отрыв агломерата произойдет, когда аэродинамическая сила оттекающих газов превысит удерживающую силу. Прочность связи с увеличением давления, по-видимому, может уменьшаться вследствие роста температуры поверхности <в среднем>, а также отдельных элементов каркасного слоя, ответственных за удержание агломератов на поверхности — углеродистых образований, <мостиков> из спеченных частиц металла и т. д. Есть основания полагать, что прочность мостиков тем выше, чем более окислен металл (т. е. чем больше доля оксида) [20]. Тогда влияние покрытий на агломерацию может быть связано с их термостойкостью: чем больше термостойкость покрытия, тем менее окислен металл, тем меньше прочность удерживающей связи и меньше размер агломератов. Как предполагается в [1], в начальной стадии процесса воспламенения части-

цы алюминия покрытие препятствует окислению, т. е. росту оксидной пленки. Окисление начинается после разложения (исчезновения) покрытия, при этом на частице имеется только сравнительно тонкая начальная оксидная пленка. Кроме того, при разложении покрытий выделяется фтор, реакции с фтором дают дополнительное тепловыделение, а их продукты могут разрушать защитную оболочку оксида на частицах алюминия. В результате, как следует из расчетов [1], время индукции воспламенения частицы с покрытием меньше, чем у частицы без покрытия. По-видимому, этим также можно объяснить повышение скорости горения при использовании некоторых покрытий. Вследствие ускоренного воспламенения зона тепловыделения от горения металла в газовой фазе приближается к поверхности топлива, что приводит к росту скорости горения. Подобный эффект реализуется при введении в состав топлив ультрадисперсного алюминия [21, 22].

К сожалению, мы не располагаем данными о сравнительной термостойкости покрытий. Если покрытие А4 наиболее термостойко, это стало бы свидетельством в пользу высказанных предположений.

С другой стороны, покрытия могут способствовать агрегированию частиц в топливной массе. Основанием для этого заключения служит наблюдаемое для ряда покрытий увеличение размера агломератов при неизменной геометрической структуре топлива.

Обсуждение результатов следует дополнить сравнением с данными работы [11], где проведено исследование топлив на основе ПХА (64 % по массе), изопренового каучука (12 %) и алюминия А1, А3 и А6 (те же самые порошки, что и в данной работе). В [11] установлено, что при  $p = 6$  МПа наличие покрытий приводит к увеличению размера агломератов, снижению доли оксида алюминия в агломератах и снижению массовой доли агломератов в КПП. Большинство этих результатов качественно согласуется с полученными в настоящей работе. Однако, в отличие от наших данных, в [11] зарегистрировано снижение скорости горения на 25 % при использовании модифицированного алюминия. Этот факт служит еще одним свидетельством определяющего влияния топливной рецептуры (в частности, типа связующего) на агломерационные характеристики.

Таким образом, проведенные эксперименты продемонстрировали принципиальную воз-

можность улучшения агломерационных характеристик топлива посредством использования алюминия с фторполимерными покрытиями. Следует иметь в виду ограниченность вариации условий горения в данной работе (одно значение повышенного давления, однотипные топливные рецептуры). Работу целесообразно продолжить с иными рецептурами и связующими, а также в более широком диапазоне давлений. Представляет интерес исследовать возможность влияния покрытий на показатель степени в зависимости скорости горения от давления. Для дальнейших исследований рекомендуется в первую очередь алюминий А4.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ягодников Д. А., Андреев Е. А., Воробьев В. С., Глотов О. Г. Воспламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. I. Теоретическое исследование воспламенения и горения алюминия с фторсодержащими покрытиями // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 5. С. 46–55.
2. 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.
3. Ягодников Д. А., Воронежский А. В. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения аэровзвеси капсулированных частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 1. С. 60–68.
4. Глотов О. Г., Зырянов В. Я. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. I. Методика исследования эволюции частиц дисперсной фазы // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 74–80.
5. Fedotova T. D., Glotov O. G., Zarko V. E. Chemical analysis of aluminum as a propellant ingredient and determination of aluminum and aluminum nitride in condensed combustion products // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2000. V. 25, N 6. P. 325–332.
6. Glotov O. G., Zarko V. E., Shandakov V. A., Yagodnikov D. A. Study of the effect of polymer coating on aluminum agglomeration // Energetic Materials. Ignition, Combustion and Detonation: 32th Intern. Annu. Conf. of ICT, Germany, Karlsruhe. 2001. P. 115-1–115-14.
7. Glotov O. G., Kiskin A. B., Zarko V. E., et al. Ignition and combustion characteristics of propellants containing coated aluminum particles //

- Energetic Materials. Synthesis, Production and Application: 33th Intern. Annu. Conf. of ICT, Germany, Karlsruhe. 2002. P. 80-1-80-14.
8. **Суханов Г. Т., Гареев Г. А., Кижняев В. Н., Кириллова Л. П.** Синтез поли-5-винилтетразола // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химическим реактивам. Ашхабад, 1989. Т. 3. С. 102.
  9. **Кижняев В. Н., Суханов Г. Т., Смирнова А. И.** Влияние остаточных галогенных групп на гидродинамические свойства метилированного поли-5-винилтетразола // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1991. Т. 33, № 9. С. 681-684.
  10. **Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В. и др.** Макрокинетика горения монодисперсных агломератов в факеле модельного твердого топлива // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 5. С. 74-85.
  11. **Babuk V. A., Vassiliev V. A., Sviridov V. V.** Propellant formulation factors and metal agglomeration in combustion of aluminized solid rocket propellant // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 163. P. 261-289.
  12. **Glotov O. G., Zarko V. E., Karasev V. V., Beckstead M. W.** Condensed combustion products of metallized propellants of variable formulation // AIAA Paper 98-0449. 1998. P. 1-7.
  13. **Glotov O. G., Zarko V. E., Karasev V. V., Beckstead M. W.** Aluminum agglomeration in solid propellants: Formulation effects // Propellants, Explosives, Rockets, and Guns: 2nd Intern. High Energy Materials Conf., India, IIT Madras, Chennai. 1998. P. 131-137.
  14. **Glotov O. G., Zarko V. E.** Condensed combustion products of aluminized propellants // Trans. of the Aeronaut. Astronaut. Soc. Republic of China. 2002. V. 34, N 3. P. 247-256.
  15. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. II. Эволюция частиц при удалении от поверхности горения // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 66-78.
  16. **Новицкий П. В., Зограф И. А.** Оценка погрешности результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1991.
  17. **Коэн Н. С.** Модель <карманов> для описания процесса агломерации алюминия в смесевых ракетных топливах // Аэрокосмическая техника. 1984. Т. 2, № 2. С. 67-75.
  18. **Бабук В. А., Белов В. П., Ходосов В. В., Шелухин Г. Г.** Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесевых конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 3. С. 20-25.
  19. **Зырянов В. Я.** Модель для прогнозирования агломерации при горении металлизированных систем // Горение конденсированных систем. Черногловка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1986. С. 59-62.
  20. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. IV. Влияние природы нитраминол на агломерацию и эффективность горения алюминия // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 4. С. 78-92.
  21. **Simonenko V. N., Zarko V. E.** Comparative study of the combustion behavior of composite propellants containing ultra fine aluminum // Energetic Materials: 30th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 1999. P. 21-1-21-14.
  22. **Де Лука Л. Т., Галфетти Л., Северини Ф. и др.** Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. С. 80-94.

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