

УДК 662.31

АГЛОМЕРАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ

Е. А. Лебедева¹, И. Л. Тутубалина¹, В. А. Вальцифер¹,
В. Н. Стрельников¹, С. А. Астафьева¹, И. В. Бекетов²

¹Институт технической химии УрО РАН, 614013 Пермь, itch.elena@mail.ru

²Институт электрофизики УрО РАН, 620016 Екатеринбург

Проведен термодинамический анализ алюминийсодержащих энергетических конденсированных систем. Показано снижение количества конденсированной фазы в продуктах сгорания и уменьшение удельного импульса при замене алюминия карбидом алюминия. Экспериментально изучен дисперсный состав конденсированной фазы образцов энергетических конденсированных систем с различным содержанием порошков алюминия, покрытых карбидом алюминия. Установлено, что замена алюминия с размером частиц $18 \div 20$ мкм наноразмерным алюминием приводит к уменьшению в два раза максимальных размеров агломератов конденсированной фазы продуктов сгорания исследованных образцов.

Ключевые слова: энергетические конденсированные системы, продукты сгорания, агломерация, наноалюминий, защитное покрытие, карбид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из способов повышения энергоэффективности энергетических конденсированных систем (ЭКС) является введение значительного количества металлического горючего. Однако при горении металлизированных ЭКС возрастают «двухфазные» потери в результате образования конденсированной фазы и неполноты сгорания алюминия [1, 2].

Уменьшение агломерации при горении алюминийсодержащих ЭКС может быть достигнуто несколькими способами: снижением доли металлического горючего в составе, подбором оптимального дисперсного состава компонентов ЭКС, применением наноразмерных порошков, созданием специальных защитных покрытий на поверхности металла.

Как показано в работах [3, 4], одним из основных подходов к решению вопросов повышения эффективности горения ЭКС является применение ультра- и нанодисперсных порошков металлов. В работе [5] установлено, что

малые добавки сверхтонких порошков алюминия позволяют увеличить скорость горения модельных четырехкомпонентных ЭКС и снизить показатель степени ν в законе скорости горения, при этом реологические характеристики модельных топлив не ухудшаются. Данные результаты согласуются с работой [6], в которой описаны исследования горения смесевых твердых топлив на двойном окислителе (перхлорат аммония/октоген) в диапазоне давлений $0.03 \div 0.1$ МПа. Показано, что замена порошка алюминия АСД-4 ультрадисперсным порошком марки Alex в топливных системах приводит к росту скорости горения. Выявлено влияние дисперсности алюминия и коэффициента избытка окислителя на показатель степени в законе скорости горения.

Целью данной работы являлось исследование влияния количества и размера частиц алюминия, в том числе и покрытого карбидом алюминия, на дисперсность конденсированных продуктов горения алюминийсодержащих энергетических конденсированных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В Институте электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки в аргоне получен наноразмерный порошок алюминия. Исследования показали, что формирова-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-96030-р-урал-а), проектов УрО РАН 11-3-05-НО, 12-П-23-2011.

© Лебедева Е. А., Тутубалина И. Л., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н., Астафьева С. А., Бекетов И. В., 2012.

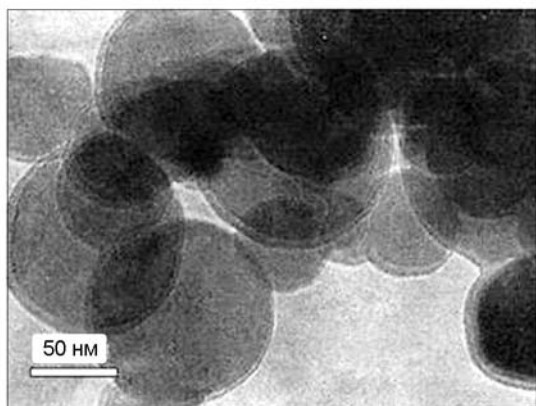


Рис. 1. Микрофотография наноразмерного алюминия, покрытого карбидом алюминия

ние покрытия из карбида алюминия на поверхности частиц наноразмерного порошка алюминия в процессе его получения происходит при введении в инертный рабочий газ контролируемых добавок кислорода и бутана. С целью сохранения свойств порошка его заливали гексаном непосредственно в установке, без извлечения на воздух. Микрофотография полученного порошка показана на рис. 1.

Порошок анализировался методами ВЕТ, XRD, SEM, TEM, содержание металлического алюминия определялось волюмометрическим методом. Предлагаемый способ получения нанодисперсного алюминия позволяет существенно снизить степень агломерации, увеличить дисперсность порошка, а также еще в процессе получения устранить его пирофорность. Удельная поверхность порошка алюминия, покрытого 15 % карбида алюминия, составляет $14 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частиц алюминия $90 \div 300 \text{ нм}$ (средний размер частиц 160 нм). Как показывал термогравиметрический анализ (рис. 2), медленное окисление порошка начинается при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (одновременно с уходом углерода в виде CO_2), существенно ускоряется в области $400 \div 650 \text{ }^\circ\text{C}$, а при более высокой температуре переходит в горение.

Из анализа методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектропии (МС) следует, что процесс горения состоит из двух стадий. Первая начинается при $\approx 660 \text{ }^\circ\text{C}$ в точке плавления алюминия, который разрывает оболочку Al_4C_3 и горит с высокой скоростью, вторая стадия соответствует разложению Al_4C_3 и горению его компонентов.

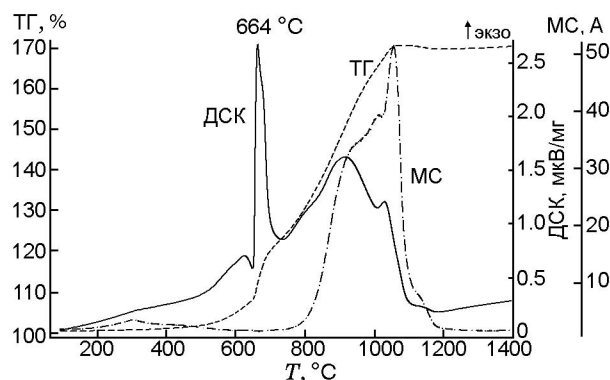


Рис. 2. Дериватограмма наноразмерного алюминия, покрытого карбидом алюминия

Энергоэффективность ЭКС, а также количество конденсированной фазы в продуктах их сгорания при замене алюминия на алюминий, покрытый карбидом алюминия, оценивали по результатам термодинамических расчетов (программа TERRA, разработанная в МГТУ им. Н. Э. Баумана [7]). Рассмотрено влияние количества карбида алюминия в составе металлического горючего на содержание конденсированной фазы и величину удельного импульса для композиции, включающей перхлорат аммония (87.5 %), полидивинилэпокси (6.9 %), диоктилсебацат (5.6 %), металлическое горючее вводилось вместо окислителя (таблица).

Установлено, что повышение содержания металлического горючего в составе ЭКС в пределах $0 \div 20 \text{ } \%$ приводит к росту температуры продуктов сгорания на $33 \div 42 \text{ } \%$, а также к увеличению удельного импульса на 5.44, 4.90, 4.54 и 3.82 % для составов 2, 3, 4 и 5 соответственно (см. таблицу). Необходимо отметить, что наибольший прирост удельного импульса наблюдается при повышении содержания металлического горючего вплоть до 10 % для всех образцов. Количество конденсированной фазы возрастает пропорционально увеличению количества металлического горючего, при этом в случае составов 3–5, содержащих карбид алюминия, увеличение меньше на $1 \div 8 \text{ } \%$, что можно объяснить меньшим содержанием алюминия в составе ЭКС. Поэтому применение в ЭКС полученного в ИЭФ УрО РАН порошка алюминия с содержанием 15 % карбида алюминия представляется перспективным как с позиции эксплуатационных свойств самого порошка, так и в плане прогнозируемых изменений

Параметры термодинамических расчетов продуктов сгорания составов ЭКС

Номер состава	Металлическое горючее	Содержание металлического горючего, %	$T_{пр.сг}$, К	Увеличение импульса, %	Содержание к-фазы, %
1	Без Al	0	1 643	—	0
2	Al	5	1 843	2.19	9.45
		10	2 049	3.73	18.89
		15	2 228	4.93	28.33
		20	2 328	5.44	37.80
3	Al: Al ₄ C ₃ = 85 : 15	5	1 818	1.93	9.09
		10	2 005	3.45	18.18
		15	2 200	4.46	27.27
		20	2 327	4.90	36.36
4	Al: Al ₄ C ₃ = 75 : 25	5	1 801	1.71	8.85
		10	2 014	3.22	17.71
		15	2 147	4.12	26.56
		20	2 326	4.54	35.41
5	Al: Al ₄ C ₃ = 55 : 45	5	1 767	1.33	8.38
		10	1 947	2.61	16.77
		15	2 041	3.34	25.15
		20	2 191	3.82	33.52

энергетических характеристик ЭКС.

Порошок алюминия вводили в состав ЭКС через пасту с диоктилсебацатом. Пасту готовят следующим образом. Порошок алюминия диспергируют в гексане ультразвуком в течение 2 мин. Далее, перемешивая, вводят диоктилсебацинат. Затем медленно выпаривают растворитель при температуре $80 \div 90$ °С. При таком подходе исключен контакт частиц алюминия с воздухом, а приготовленная паста металла может храниться в течение длительного времени до введения ее в смесевую композицию.

Изготовление образцов составов ЭКС включало: приготовление двухфракционной смеси окислителя (70 % фракции с размером частиц $0.2 \div 0.5$ мм, 30 % с размером частиц $0.045 \div 0.063$ мм); смешение окислителя с металлическим горючим и связующим в среде легколетучего растворителя при комнатной температуре; перемешивание; сушку с целью удаления легколетучего растворителя (до постоянной массы).

Образование конденсированной фазы в

продуктах сгорания образцов ЭКС исследовали при атмосферном давлении на экспериментальной установке для изучения процессов горения ЭКС, разработанной в Институте технической химии УрО РАН [8, 9]. Масса исследуемого образца ЭКС составляла 0.1 ± 0.001 г. Отбор проб осуществляли следующим образом. Перед проведением эксперимента в камеру измерений помещали предметные стекла для сбора конденсированной фазы, время ее осаждения составляло 2 ч. Пробы исследовали с помощью оптического микроскопа. Изображения, полученные в проходящем свете, обрабатывали с помощью программы Image Score, которая позволяет оценивать площадь и эквивалентный диаметр частиц конденсированной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования дисперсности продуктов сгорания образцов ЭКС на основе перхлората аммония и полидивинилизопренуретанэпоксида, содержащих 3, 6, 9 % алюминия, покрытого 15 % карбида алюминия,

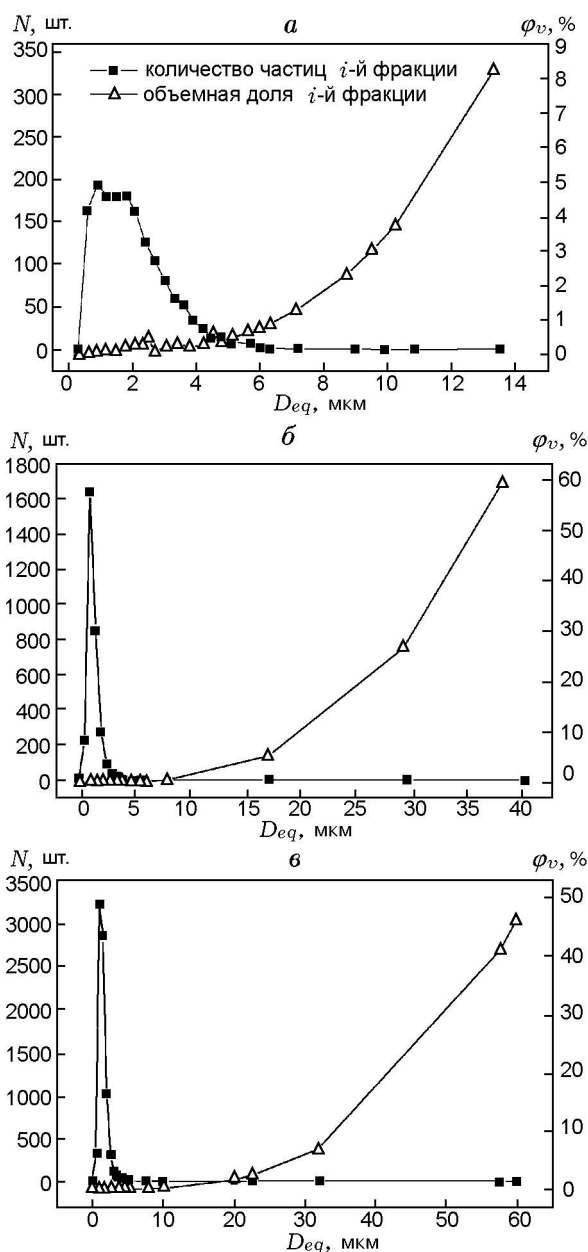


Рис. 3. Распределение частиц конденсированной фазы по размерам:

a, *б*, *в* — образцы, содержащие соответственно 3, 6, 9 % наноразмерного алюминия, покрытого карбидом алюминия; общее количество проанализированных частиц: *a* — 1778 шт., *б* — 3192 шт., *в* — 7988 шт.

а также содержащих 9 % порошка алюминия с размером частиц $18 \div 20$ мкм. Построены графики распределения частиц конденсированной фазы по размерам (рис. 3), получены характерные изображения частиц этой фазы (рис. 4).

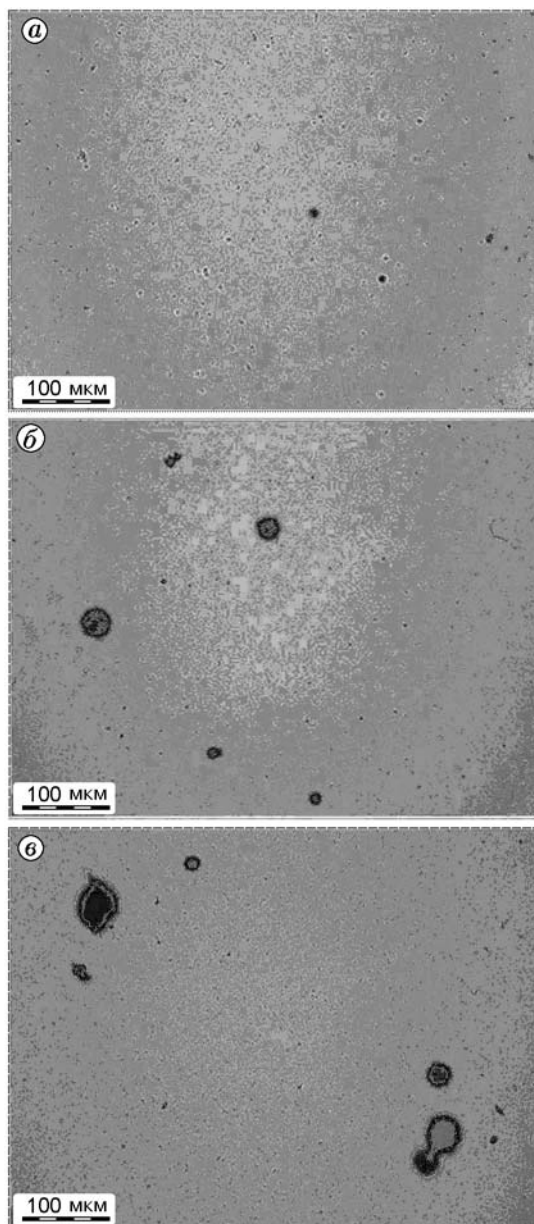


Рис. 4. Изображения частиц конденсированной фазы:

a, *б*, *в* — образцы, содержащие соответственно 3, 6, 9 % наноразмерного алюминия, покрытого карбидом алюминия

Из рис. 3 видно, что увеличение содержания в композиции порошка алюминия с 3 до 9 % приводит к росту максимальных размеров агломератов конденсированной фазы примерно в 4–5 раз, т. е. с $12 \div 14$ мкм (рис. 3, *a*) до $58 \div 60$ мкм (рис. 3, *в*). Продукты сгорания образцов с добавкой 6 % порошка алюминия включают в себя агломераты размером $24 \div 40$ мкм (рис. 3, *б*). В составе конденсиро-

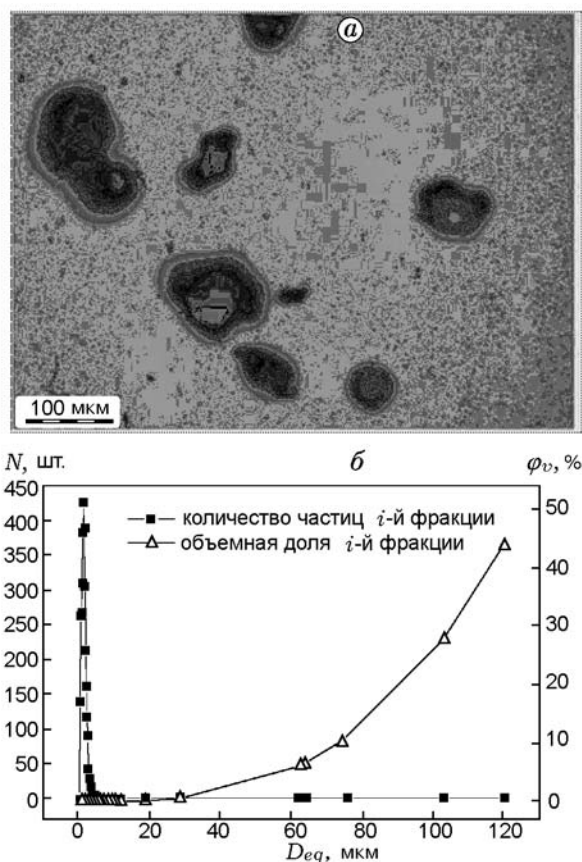


Рис. 5. Конденсированные продукты сгорания образца, содержащего 9 % алюминия с размером частиц $18 \div 20$ мкм:

a — изображение продуктов сгорания, *б* — распределение частиц конденсированной фазы по размерам; общее количество проанализированных частиц 3277 шт.

ванной фазы всех исследуемых образцов ЭКС содержит мелкодисперсная фракция, размер которой не превышает $4 \div 6$ мкм.

Наиболее однородное и равномерное распределение частиц конденсированных продуктов сгорания наблюдается в образце с 3 % алюминия, покрытого карбидом алюминия. Основная часть конденсированной фазы состоит из частиц размером $1 \div 6$ мкм с включениями агломератов, размер которых не больше 14 мкм, что наглядно представлено на рис. 3, *a* и 4, *a*.

Исследование продуктов сгорания образца ЭКС, содержащего 9 % алюминия с размером частиц $18 \div 20$ мкм, показало, что наряду с частицами конденсированной фазы (рис. 5) размером $1 \div 4$ мкм в процессе горения возможно образование отдельных агломератов размером $54 \div 120$ мкм.

Установлено, что использование в образцах ЭКС наноразмерного алюминия вместо алюминия с размером частиц $18 \div 20$ мкм снижает максимальный размер агломератов конденсированных продуктов сгорания примерно в два раза — с 120 до 60 мкм. При этом основное количество (более 90 %) частиц конденсированной фазы с эквивалентным диаметром $1 \div 4$ мкм наблюдается как для образца с наноразмерным алюминием, так и для состава с размером вводимого алюминия $18 \div 20$ мкм.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных микроскопических исследований дисперсности конденсированных продуктов сгорания образцов, содержащих порошки алюминия, установлено:

— использование в образцах ЭКС наноразмерного алюминия вместо алюминия с размером частиц $18 \div 20$ мкм позволяет снизить размер агломератов конденсированных продуктов сгорания в два раза, а именно с 120 до 60 мкм;

— увеличение с 3 до 9 % содержания наноразмерного алюминия, покрытого карбидом алюминия, приводит к увеличению размеров агломератов конденсированной фазы с 12 до 60 мкм;

— наиболее равномерное распределение частиц в конденсированной фазе наблюдается в образце, включающем в себя 3 % алюминия, покрытого карбидом алюминия, размер основного количества частиц продуктов сгорания находится в пределах $1 \div 4$ мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Б. В., Мазинг Г. Ю. Термодинамические и баллистические основы проектирования РДТТ. — М.: Машиностроение, 1979.
2. Рашковский С. А. Статистическое моделирование агломерации алюминия при горении гетерогенных конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 2. — С. 62–74.
3. Де Лука Л. Т., Галфетти Л., Северини Ф., Меда Л., Марра Ж., Ворожцов А. Б., Седой В. С., Бабук В. А. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 80–94.
4. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И. и др. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.

5. Попенко Е. М., Громов А. А., Шамина Ю. Ю., Ильин А. П., Сергиенко А. В., Попок Н. И. Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 54–59.
6. Архипов В. А., Горбенко М. В., Горбенко Т. И., Савельева Л. А. Влияние ультрадисперсного алюминия на горение смесевых твердых топлив при субатмосферных давлениях // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 47–55.
7. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах // III Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: сб. материалов. — Иваново, 2002. — Т. 1. — С. 217.
8. Калинина Е. А., Астафьева С. А., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н. Установка для определения коэффициента дымообразования при горении высокоэнергетических конденсированных систем // Материалы докл. всерос. конф. «Техническая химия. Достижения и перспективы». — Пермь, 2006. — Т. 2. — С. 106–107.
9. Калинина Е. А., Астафьева С. А., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н. Влияние системы воспламенения на дымообразование при горении высокоэнергетических конденсированных систем // XXVII Российская школа по проблемам науки и технологий: тез. докл. — Миасс, 2007. — С. 72.

*Поступила в редакцию 22/X 2010 г.,
в окончательном варианте — 16/III 2012 г.*
