

ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С НАНОРАЗМЕРНЫМ АЛЮМИНИЕМ

Л. Т. Де Лука, Л. Галфетти, Ф. Северини, Л. Меда¹, Ж. Марра¹,
А. Б. Ворожцов², В. С. Седой³, В. А. Бабук⁴

Миланский политехнический университет, I-20158 Милан, Италия, luigi.deluca@tiscali.it

¹Полимер Европа, Институт Ж. Донегани, I-28100 Новара, Италия

²Томский государственный университет, 634034 Томск

³Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055 Томск

⁴Балтийский государственный технический университет, 198005 Санкт-Петербург

Проведено тестирование и сравнение эффективности ряда наноразмерных алюминиевых порошков с целью оценки возможности их применения в твердотопливных ракетных двигателях. Свойства порошков исследованы методами БЭТ, электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа и рентгеновского фотоэлектронного спектроскопического анализа. Определены параметры внутренней баллистики, и исследован механизм горения нескольких топливных композиций. С помощью высокоскоростной цветной видеосъемки высокого разрешения изучены явления агрегации и агломерации частиц металла на поверхности горения и вблизи нее. Все использованные нанопорошки произведены в России; изучение их физических свойств проведено в Институте Ж. Донегани (Новара, Италия); измерения баллистических параметров выполнены в лаборатории горения твердых топлив (SPLab) Миланского политехнического университета (Милан, Италия), для сравнения использованы промышленные твердые топлива на основе перхлората аммония. Результаты, полученные при широкой вариации внешних условий, показывают, что с увеличением массовой доли наноалюминия или с уменьшением его размера скорость горения существенно возрастает при сохранении барического показателя в зависимости скорости горения от давления. Для топлив с выраженной агломерацией ее интенсивность может быть понижена посредством использования наноалюминия вместо алюминия микронного размера.

Ключевые слова: смешанное твердое топливо, наноалюминий, удельная поверхность, скорость горения, барический показатель, видеосъемка, агломерация металла.

ПРЕДПОСЫЛКИ И ЦЕЛИ

Интерес к наноразмерным алюминиевым порошкам обусловлен их возможным применением в различных энергетических системах (в силовых установках на твердом, жидком и гибридном химических топливах; в составе мотоплив и гелеобразных топлив; в прямоточных двигателях) для улучшения баллистических характеристик благодаря снижению времени задержки воспламенения горючего. Использование наноразмерных частиц может способствовать развитию новых технологий в области криогенных твердых топлив и топлив

в виде водных суспензий для двигателей на химическом топливе; коллоидных топлив для миниатюрных электрореактивных двигателей (для увеличения теплопроводности суспензии) и т. д. Применение наноалюминия, наиболее распространенного из наноразмерных топливных компонентов, позволяет повысить плотность и удельный импульс топлива, но увеличивает стоимость топлива и снижает безопасность его применения. Одна из главных проблем, связанных с металлическим горючим, — агрегация и агломерация частиц. Дело в том, что размер частиц металла до и во время горения оказывает влияние на процессы в различных частях двигательной установки. Агрегация частиц до воспламенения с образованием кластеров и агломерация с образованием горящих сферических алюминиевых капель — сложные явления, приводящие к увеличению эффективного размера металлических частиц. Это критично для большинства характеристик

L. T. De Luca, L. Galfetti, F. Severin, L. Meda¹,
G. Marra¹

Politecnico di Milano Solid Propulsion Laboratory (SPLab), I-20158 Milano, Italy.

¹Polimeri Europa, Istituto G. Donegani, I-28100 Novara, Italy.

Работа выполнена при финансовой поддержке ASI (контракты I/R/244/02/0 и I/R/247/02/0) и AMRDEC (контракт N62558-04-M-0303).

Таблица 1

Использованные алюминиевые порошки

Обозначение	Производитель, технология производства, номинальный ^а размер частиц	s , м ² /г (метод БЭТ)
Al_01a	Россия ЭВП ^б , без покрытия; $D = 0.15$ мкм; 2003 г.	15.3
Al_02a	Россия ЭВП ^б , без покрытия; $D = 0.15$ мкм; 2003 г.	17.5
Al_02b	ЭВП ^б , без покрытия; $D = 0.15$ мкм; 2002 г.	14.4
Al_02c	ЭВП ^б , без покрытия; $D = 0.15$ мкм; 1999 г.	12.6
Al_03a	Россия Пневматический размол; без покрытия; $D = 0.2$ мкм	2.0
Al_03b	Пневматический размол; без покрытия; $D = 0.4$ мкм	1.5
Al_03c	Пневматический размол; без покрытия; $D = 0.8$ мкм	0.9
Al_03d	Пневматический размол; без покрытия; $D = 2.5$ мкм	0.7
Al_05	Италия (аэрокосмическая промышленность) Сферический; без покрытия; $D = 30$ мкм	0.1
Al_06	Италия (коммерческий продукт) Чешуйчатый; без покрытия; $D = 50$ мкм	$< 0.1^в$

Примечание. ^а Номинальный — заявленный производителем; ^б ЭВП — электровзрыв проволоки; ^в ниже порога чувствительности метода.

двигателя. Используемые в настоящее время частицы наноразмерного алюминия покрыты защитной оксидной пленкой, которая препятствует не только агрегации и агломерации, но и окислению и самопроизвольному воспламенению. Чувствительность наноалюминия к трению, удару и умеренным температурам такова, что не мешает обращению с ним, но разряды электростатического электричества могут быть опасны. Наличие защитного покрытия, кроме того, приводит к снижению содержания металлического алюминия. Этот эффект выражен тем больше, чем меньше размер частиц.

Целью работы было экспериментальное изучение влияния размера алюминиевых частиц на внутриваллистические параметры смесевых твердых топлив и структуру пламени. Исследованы серии топлив, при изготовлении которых использованы различные порошки российского производства [1–5], полученные по различным технологиям. Номенклатура исследованных порошков дана в табл. 1, где указаны страна-производитель порошка, технология, год производства, номинальный размер частиц D и удельная поверхность s .

РЕЦЕПТУРА ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ПХА/НТРВ/АІ

Для топлив, перечисленных в табл. 2–4, проведены измерения скорости горения и визуализация процесса горения с использованием скоростной видеокамеры. Все топлива были изготовлены небольшими порциями по 100 г в лаборатории горения твердых топлив (SPLab) Миланского политехнического университета. Образцы топлив сжигали в различных специализированных установках этой лаборатории.

Для исследования влияния наноалюминия на баллистические свойства, в частности для сравнения наноразмерного и микронного алюминия, использовали базовую рецептуру следующего состава: 68 % ПХА, 17 % НТРВ, 15 % АІ.

Были протестированы различные топлива, соответствующие этой рецептуре. Как правило, при изготовлении связующего использовали НТРВ (полибутадиен с концевыми гидроксильными группами) марки R20, пластификатор DOA (диоктиладипат) и отвердитель IPDI (изофорондиизоцианат).

Во всех исследованных топливах массовая

Таблица 2
Топлива серии I с заменой алюминия
микронных размеров наноразмерным

Топливо	Al (15 %)	
	Тип	$s, \text{м}^2/\text{г}$
P_06	06, 100 %	< 0.1
P_07-V01a	06, 80 %	< 0.1
	01a, 20 %	15.3
P_07-V02b	06, 80 %	< 0.1
	02b, 20 %	14.4
P_07-V03d	06, 80 %	< 0.1
	03d, 20 %	0.7
P_08	06, 50 %	< 0.1
	02b, 50 %	14.4
P_09	05, 50 %	0.1
	02b, 50 %	14.4
P_02b	02b, 100 %	14.4

Примечание. Состав топлив серии I: 68 % бимодального ПХА AP-2 (20 % мелкого + 80 % крупного), 15 % мономодального или бимодального Al, 17 % связующего на основе НТРВ марки R20.

Таблица 3
Топлива серии II с вариацией размера
и типа алюминия

Топливо	Al (15 %)	
	Тип	$s, \text{м}^2/\text{г}$
P_06	06, 100 %	< 0.1
P_05	05, 100 %	0.1
P_03d	03d, 100 %	0.7
P_01a	01a, 100 %	15.3

Примечание. Состав топлив серии II: 68 % бимодального ПХА AP-2 (20 % мелкого + 80 % крупного), 15 % мономодального Al, 17 % связующего на основе НТРВ марки R20.

доля твердых компонентов 83 %. Топлива отличались гранулометрическим составом ПХА, типом и размером алюминия (мономодальное или бимодальное распределение по размерам). Однако все без исключения топлива соответствовали указанной выше базовой рецептуре.

Бимодальный ПХА состоял из фракций с размером частиц (150 ± 10) мкм (80 мас. %) и (75 ± 5) мкм (20 мас. %), т. е. соотношение крупной и мелкой фракций $c/f = 4$.

Таблица 4
Топлива серии III с фиксированным
соотношением микро- и наноалюминия,
вариации типа наноалюминия

Топливо	Al (15 %)	
	Тип	$s, \text{м}^2/\text{г}$
P_Al_01a	05, 80 %	0.1
	01a, 20 %	15.3
P_Al_02a	05, 80 %	0.1
	02a, 20 %	17.5
P_Al_02b	05, 80 %	0.1
	02b, 20 %	14.4
P_Al_02c	05, 80 %	0.1
	02c, 20 %	12.6
P_Al_03a	05, 80 %	0.1
	03a, 20 %	2.0
P_Al_03b	05, 80 %	0.1
	03b, 20 %	1.5
P_Al_03c	05, 80 %	0.1
	03c, 20 %	0.9
P_Al_03d	05, 80 %	0.1
	03d, 20 %	0.7

Примечание. Состав топлив серии III: 68 % промышленного бимодального ПХА AP-1 (20 % мелкого + 80 % крупного), 15 % бимодального алюминия (80 % микронного типа 05 + 20 % наноразмерного разных типов), 17 % связующего на основе НТРВ марки R20.

Бимодальный алюминий представлял собой смесь микронного «крупного» алюминия с типичным размером $30 \div 50$ мкм и «мелкого» с размером частиц $0.1 \div 0.2$ мкм. Соотношение c/f крупной и мелкой фракций металла было одним из варьируемых параметров.

В качестве базовых выбраны следующие композиции:

- топливо P_01a с наноалюминием типа 01a,
- топливо P_05 с микронным алюминием типа 05,
- топливо P_06 с микронным алюминием типа 06.

Из множества тестированных рецептов в работе будут рассматриваться три серии топлив.

Для топлив серии I (см. табл. 2) иссле-

дован эффект замены микронного алюминия в основном типа 06 тем же количеством наноалюминия без покрытия. В качестве предельных случаев выступают композиции P_06 (со 100 % микронного алюминия чешуйчатой формы) и P_02b (со 100 % наноалюминия). В остальных топливах серии I алюминий бимодален, соотношение крупного и мелкого алюминия и тип мелкого алюминия варьируются.

Для топлив серии II (см. табл. 3) исследована зависимость скорости горения от размера частиц алюминия. Серия II включает только топлива с мономодальным алюминием разного размера. Топливо P_05 содержит микронный алюминий типа 05 (см. табл. 1) с номинальным размером ≈ 30 мкм, используемый в ракетно-космической технике. Топливо P_03d содержит алюминий с номинальным размером частиц ≈ 2.5 мкм. Топливо P_01a содержит порошок алюминия с частицами ≈ 0.15 мкм, подобный коммерческому Alex®. Для более ясной интерпретации эффекта замены микронного алюминия наноразмерным и эффекта зависимости скорости горения от размера/типа алюминия серии I и II дополнены топливом P_06, включающим дешевый промышленный несферический (чешуйчатой формы) алюминий типа 06 с размером частиц ≈ 50 мкм.

Для серии III (см. табл. 4) проведено систематическое сравнение топлив с промышленным бимодальным ПХА AP-1 при вариации типа наноалюминия в составе бимодального металлического горючего. Бимодальное распределение ПХА AP-1 такое же, как у AP-2 ($c/f = 4$).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ

Удельная поверхность порошков, измеренная методом БЭТ

Метод Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) позволяет определить удельную поверхность пористых и порошкообразных материалов с размером частиц до 30 мкм. Образцы с большим размером частиц (например, Al_06) не исследовали. Полученные данные (см. табл. 1) подчеркивают необходимость полной характеристики исследуемых порошков независимо от их номинальной спецификации, которая может быть весьма обманчива и может вводить в заблуждение при интерпретации результатов.

Электронно-микроскопический анализ

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) позволяет получить первичные изображения образцов порошков. Уже при увеличении $200 \div 1000$ можно видеть, что порошок Al_01a состоит из агрегатов неправильной формы с размером до 90 мкм. При большем увеличении ($20\,000 \div 50\,000$) видно, что агрегаты образованы из частиц диаметром $50 \div 250$ нм.

Частицы порошка Al_03d при увеличении $200 \div 1000$ выглядят как правильные сферы размером $1 \div 7$ мкм. Кроме того, при большем увеличении ($10\,000 \div 20\,000$) очевидно отсутствие каких-либо наноразмерных образований.

Частицы порошка Al_05 характеризуются более широким распределением по размерам ($1 \div 70$ мкм). Форма частиц уже не идеально сферическая. При увеличении $10\,000 \div 20\,000$ на поверхности частиц видны трещины и складки.

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) позволяет получить изображения частиц на тонких подложках в светлом поле, т. е. на просвет. При увеличении 20 000 и выше можно различить сложную структуру порошка Al_01a. Он представляет собой смесь крупных частиц диаметром $200 \div 300$ нм и очень мелких частиц диаметром вплоть до 20 нм (рис. 1, а, б). Мелкие частицы имеют сферическую или гексагональную форму (рис. 1, в). Рентгенодифракционный анализ показал, что гексагональные частицы размером ≈ 20 нм, вероятно, состоят из нитрида алюминия AlN. Их общее содержание составляет 3.5 % от объема кристаллической фракции.

Морфология частиц порошка Al_05 подобна Al_03d, но форма частиц менее правильная, а сами частицы крупнее.

Рентгенодифракционный анализ

В табл. 5 представлены данные рентгенодифракционного анализа (XRD) о присутствии кристаллических фаз и их относительном количестве. Видно, что все порошки, полученные методом электровзрыва проволок (алюминий типов 01 и 02), содержат две кристаллические фазы: большая доля (> 90 %) приходится на металлический алюминий, меньшая (< 10 %) доля — на нитрид алюминия AlN. Порошки, полученные иными способами (Al типов 03, 05, 06), содержат только кристаллическую фазу алюминия.

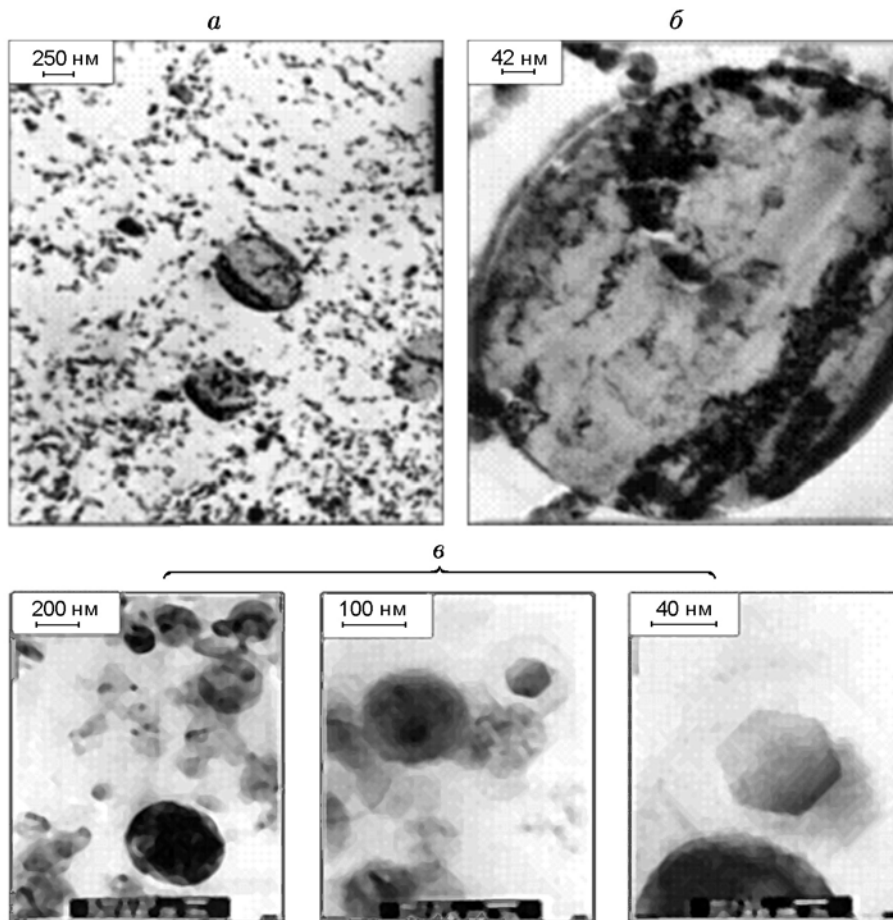


Рис. 1. Изображения частиц порошка Al_{01a}, полученные на просвечивающем электронном микроскопе при разных увеличениях:

a — иллюстрация бимодальности порошка, *б* — одна из крупных частиц, *в* — мелкие частицы гексагональной структуры

Размер кристаллитов Φ есть максимальный размер областей с упорядоченной кристаллической структурой. Как правило, размер кристаллитов меньше размера частиц, поскольку в кристалле могут встречаться области с аморфным строением.

Порошок Al_{01a} содержит две кристаллические фазы: металлический алюминий (96.5 %) и нитрид алюминия (3.5 %). Средний размер кристаллитов Φ составляет соответственно 150 и 20 нм. В образцах серий Al₀₃ размер кристаллитов по данным рентгенодифракционного анализа бесконечный, это означает, что он более 1 мкм. В образцах серий Al₀₁ и Al₀₂ размеры кристаллитов варьируют от 150 до 160 нм. В образце Al₀₅ размер кристаллитов 400 нм.

Рентгеновский фотоэлектронный спектроскопический анализ

Эрозию (травление) поверхности образца осуществляли пучком положительных ионов Ar с энергией 4 кэВ. Зная скорость эрозии (5.5 нм/мин), можно преобразовать шкалу времени в глубину и последовательно исследовать атомный состав поверхностной области до глубины порядка сотен нанометров. Метод рентгеновского фотоэлектронного спектроскопического анализа (XPS) позволяет количественно определить концентрации основных элементов, кроме водорода. Детектируются также возможные примеси с концентрацией выше 0.1 ат. %.

Зная соотношение количеств атомов того или иного элемента, можно оценить химический состав. Пик сигнала алюминия после каждого эрозионного цикла можно разложить

Таблица 5
Содержание кристаллических фаз
и размер кристаллитов, определенные
рентгенодифракционным методом

Образец	Al		AlN	
	C, %	Φ, нм	C, %	Φ, нм
Al_01a	96.5	150 ± 20	3.5	20 ± 5
Al_02a	95.5	160 ± 10	4.5	35 ± 5
Al_02b	94.1	150 ± 10	5.9	32 ± 5
Al_02c	92.2	150 ± 10	7.8	34 ± 5
Al_03a	100	∞ ^a	—	—
Al_03b	100	∞ ^a	—	—
Al_03c	100	∞ ^a	—	—
Al_03d	100	∞ ^a	—	—
Al_05	100	400 ± 100	—	—
Al_06	100	∞ ^a	—	—

Примечание. ^aБолее 1000 нм.

на металлический и окисленный алюминий и оценить их относительное количество на разной глубине. Полученные данные соответствуют некоторой осредненной поверхностной зоне образца, которая обычно содержит несколько одиночных частиц, каждая из которых вносит определенный вклад своей оксидной оболочкой.

Распределение химических элементов по глубине в образце Al_01a (рис. 2) характеризуется присутствием трех основных элементов: Al, O, N. Относительные атомные концентрации перестают изменяться через 7 мин после начала эрозии, что подтверждает однородность химического состава в объеме образца. Относительные атомные концентрации элементов в образце следующие: общий Al — 64 %, O — 32 %, N — 2 %. Количество алюминия (пик Al) в процессе эрозии (т. е. при разных временах) можно разделить на металлический (Al_{met}) и окисленный алюминий (Al_{ox}). С учетом присутствия небольшого количества (2 ат. %) нитрида AlN получены концентрации 38 ат. % для металлического и 24 ат. % для окисленного алюминия. В объеме образца также зарегистрированы небольшие количества (< 1 ат. %) примесей железа и молибдена. Толщина переходной поверхностной зоны, представляющей собой оболочку, состоящую преимущественно из оксида алюминия, составляет ≈30 нм. Отношение концентраций

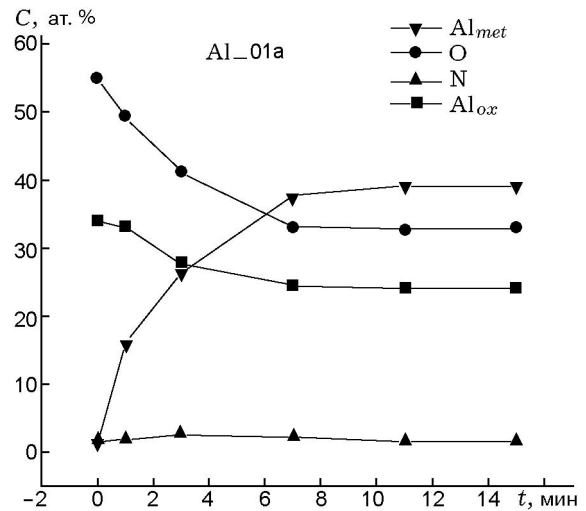


Рис. 2. Относительные поверхностные атомные концентрации основных элементов, определенные методом рентгеновского фотоэлектронного спектроскопического анализа, в зависимости от времени эрозии образца Al_01a

O/Al_{ox} приблизительно равно 1.5, что соответствует стехиометрическому оксиду Al₂O₃.

Распределение химических элементов по глубине в образце Al_02 характеризуется присутствием тех же трех элементов: Al, O, N; их относительные атомные концентрации в объеме также почти постоянны. Наиболее важное наблюдение состоит в следующем: по видимому, концентрация кислорода увеличивается с возрастом образца от 35 ат. % для Al_02a (произведен в 2003 г.) до 46 ат. % для Al_02c (1999) (табл. 6).

Профили концентраций для образцов, изготовленных в 2002 и 2003 гг., практически одинаковы (O — 32 ат. %, Al — 62 ат. %), в то время как профиль для образца, изготовленного в 1999 г., характеризуется увеличением концентрации кислорода (O — 46 ат. %). Поскольку количество Al_{ox} в образце Al_02c не увеличивается несмотря на рост концентрации кислорода, это может означать, что образец, изготовленный в 1999 г., более гидратирован по сравнению с образцами 2002 и 2003 гг., так что соотношение O/Al_{ox} становится 2.0. Концентрация азота составляет приблизительно 2 ат. % во всех трех образцах.

В профилях концентраций химических элементов для образцов типа Al_03, приготовленных методом пневмоизмельчения [5], сигнал азота не обнаружен, поскольку AlN образуется только при особых условиях. Частицы порош-

Таблица 6
Результаты рентгеноэлектронного спектроскопического анализа

Порошок	C, ат. %				O/Al _{ox}	Al _{met} /Al _{ox}	Al _{total}
	O	Al _{ox}	Al _{met}	N			
Al_01a	33	24	39	1.5	1.4	1.6	63
Al_02a	35	30	32	2.0	1.2	1.1	62
Al_02b	35	28	33	2.0	1.3	1.2	61
Al_02c	46	22	29	3.0	2.1	1.3	51
Al_03a	15	17	68	—	0.9	4.0	85
Al_03d	22	16	60	—	1.4	3.8	76
Al_05	12	15	72	—	0.8	4.8	87
Al_06	8	6	86	—	1.3	14.3	92

Примечание. Атомные концентрации элементов измерены в течение 12 мин (глубина эрозии ≈ 66 нм).

ков алюминия типа 03 характеризуются меньшей удельной поверхностью и доля металлического алюминия в них больше, так как относительное количество поверхностного оксида в анализируемом объеме уменьшается по отношению ко всему объему материала. Фактически количества кислорода и алюминия в одном и том же объеме образца типа 03 значительно отличаются от соответствующих значений для образцов типов Al_01 и Al_02. Кроме того, на внешней поверхности $O/Al_{ox} \approx 2$ (что соответствует смеси оксида и гидроксида), а в объеме $O/Al_{ox} \approx 1$, что наводит на мысль о присутствии субстехиометрического оксида на поверхности частиц. Различий в соотношении O/Al_{ox} для образцов Al_03a и Al_03d не замечено.

Профили концентраций элементов для образца Al_05 подобны профилям для образцов типа Al_03. Металлический алюминий Al_{met} превалирует, и его концентрация даже выше (см. табл. 6). Как и в случае Al_03, на внешней поверхности $O/Al_{ox} \approx 2$ (смесь оксида и гидроксида) и в объеме $O/Al_{ox} \approx 1$.

Профили концентраций элементов для образца Al_06 подобны предыдущим. Металлический алюминий преобладает, соотношение O/Al_{ox} в объеме стремится к 1. Для образца Al_06 зарегистрирована примесь (≈ 1 ат. %) металлического железа на поверхности, под тонкой пленкой естественного оксида.

ИЗМЕРЕНИЕ СТАЦИОНАРНОЙ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

Методика эксперимента

Измерения стационарной скорости горения проводили с использованием образцов размером $4.5 \times 4.5 \times 30$ мм, которые сжигали в среде азота в бомбе с окнами. Образцы воспламеняли нагретой нихромовой проволокой. Давление в течение всего процесса горения поддерживалось постоянным с помощью системы подачи и контроля газа. Измерения скорости горения проведены в диапазоне давлений $1 \div 70$ атм с использованием автоматизированной системы обработки изображений, зарегистрированных скоростной видеокамерой. Каждая экспериментальная точка получена осреднением по нескольким образцам (не менее трех). Для каждого образца снято несколько показаний (значений).

Сопоставление результатов

Как видно на рис. 3, базовое топливо P_06 имеет самую низкую скорость горения. Скорость остальных топлив, содержащих наноразмерный алюминий, существенно больше благодаря его высокой химической активности [5–11]. Так, например, частичная замена ≈ 50 -микронного чешуйчатого алюминия на 20, 50 и 100 % 0.15-микронного алюминия приводит к увеличению скорости горения соответственно

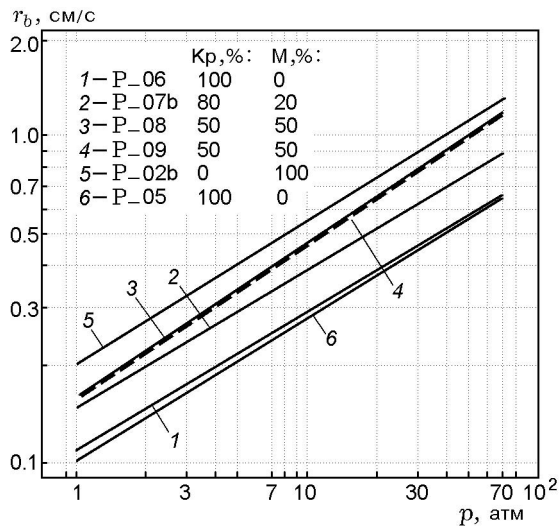


Рис. 3. Увеличение скорости горения при уменьшении соотношения c/f крупного (Кр) и мелкого (М) алюминия (топлива серии I)

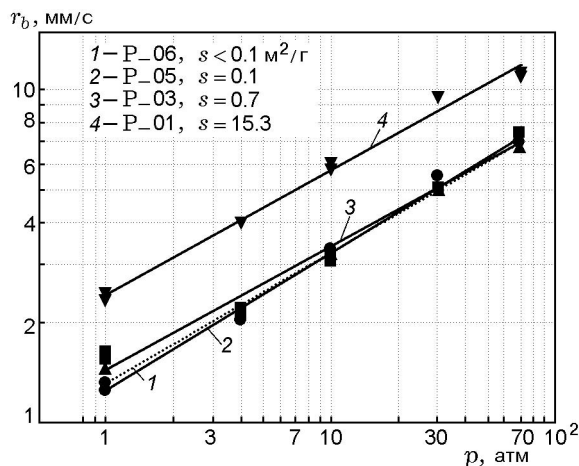


Рис. 4. Рост скорости горения при увеличении удельной поверхности алюминия (топлива серии II с мономодальным алюминием)

на 40 % (топливо P_07_V02b), 60 % (топливо P_08) и 100 % (топливо P_02b), т. е. скорость горения возрастает при увеличении доли наноразмерного алюминия. Для топлива P_05 с мономодальным алюминием и топлива P_09 с бимодальным алюминием не зарегистрировано значимых изменений скорости горения при замене 50-микронного чешуйчатого алюминия 30-микронным сферическим.

Для топлив серии II наблюдаются аналогичные тенденции (рис. 4). Топлива, включающие наноалюминий типа 01a, имеют значительно большую скорость горения, в то вре-

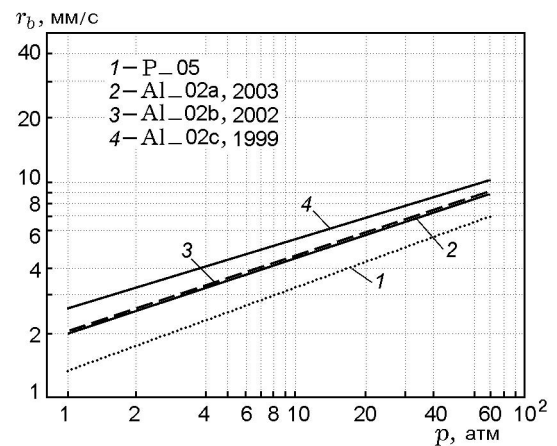


Рис. 5. Рост скорости горения топлив с увеличением возраста порошка наноалюминия:

возраст — промежуток времени с момента изготовления до момента использования (в легенде указан год производства); топлива серии III с бимодальным алюминием типа 02

как топлива с микронным алюминием (типа 03d, 05, 06) слабо отличаются по скорости горения.

Металлические порошки микронного (или крупнее) размера горят рассредоточенно. Зона их горения простирается значительно дальше, чем толщина газофазного пламени, и потому не оказывает существенного влияния на тепловой поток к поверхности горения. В противоположность этому результаты экспериментов с наноразмерным алюминием демонстрируют значительное увеличение скорости горения как при частичной замене микронного алюминия наноразмерным (см. рис. 3), так и при увеличении удельной поверхности наноалюминия (см. рис. 4). Рост скорости горения при введении в состав топлива наноалюминия указывает на то, что тепловой поток к поверхности топлива увеличивается благодаря комбинированному эффекту более раннего зажигания частиц [9] и более быстрого горения смеси.

В исследованном диапазоне условий экспериментов основные полученные результаты (см. рис. 3, 4) согласуются с данными других работ, и их можно обобщить следующим образом:

- для исследованных топлив с бимодальным алюминием замена микронного порошка наноразмерным приводит к росту скорости горения при увеличении доли наноалюминия;
- для исследованных топлив с мономодальным алюминием увеличение удельной поверх-

Таблица 7

Свойства мономодальных алюминиевых порошков и характеристики горения топлив с этими порошками

Топливо	Порошок Al	s , м ² /г (БЭТ)	[Al _{total}], ат. % (XPS ^a)	[Al _{met}], ат. % (XPS ^a)	Φ , нм (XRD)	r_b , мм/с ($p = 30$ атм)	ν ($r_b = Bp^\nu$)	ρ , г/см ³
P_01a	Al_01a	15.3	63	39	150	8.81	0.38	1.67
P_02b	Al_02b	14.4	61	33	150	8.93	0.44	1.67
P_03d	Al_03d	0.7	76	60	∞^b	5.14	0.37	1.56
P_05	Al_05	0.1	87	72	400	4.97	0.39	1.52
P_06	Al_06	< 0.1	92	86	∞^b	4.51	0.42	1.59

Примечание. ^aЭрозия в течение 12 мин; ^bболее 1 000 нм; ρ — плотность топлива.

ности нанопорошка выше 10 м²/г вызывает заметное возрастание скорости горения.

дом рентгеноэлектронного спектроскопического анализа.

Влияние старения порошка наноалюминия на скорость горения

На рис. 5 представлены данные по скоростям горения трех идентичных топливных композиций, отличающихся только годом производства (т. е. возрастом) использованного порошка наноалюминия типа 02 в составе бимодального металла. Топлива с недавно произведенным наноалюминием 02a (2003 г.) и 02b (2002 г.) показывают близкие результаты, а топливо с более старым порошком 02c (1999 г.) демонстрирует умеренное, но систематическое увеличение скорости горения. Предположительно этот факт можно объяснить тем, что оксидная пленка на частицах во время хранения трансформировалась из Al₂O₃ в Al(OH)₃ посредством взаимодействия с водой. Процесс гидроксидирования вызывает прогрессирующее расходование оксида, приводящее к образованию более проницаемой структуры.

В результате процесс горения не лимитируется наличием чисто оксидной оболочки частиц. При увеличении срока хранения порошка отношение O/Al_{ox} увеличивается (см. табл. 6), удельная поверхность уменьшается (см. табл. 1). Данные работы [12] подтверждают, что старение может быть важным фактором для электровзрывных порошков с размером частиц 0.1 ÷ 0.2 мкм, вследствие изменения поверхностного слоя, приводящего к образованию Al(OH)₃ и адсорбции газа. Другая возможная причина наблюдаемого эффекта — загрязнение порошка Al_02c наночастицами меди в процессе изготовления, однако количество примеси ниже порога обнаружения мето-

Обобщение экспериментальных данных по скоростям горения

Характерная особенность топлив серии I с бимодальным алюминием P_07-B ($\nu = 0.42$), P_08 ($\nu = 0.48$), P_09 ($\nu = 0.47$) по отношению к базовым топливам P_05 ($\nu = 0.39$) и P_06 ($\nu = 0.42$) — существенное возрастание скорости горения при увеличении доли наноалюминия, замещающего микронный порошок. Здесь ν — показатель степени в зависимости скорости горения от давления $r_b = Bp^\nu$.

Характерная особенность топлив серии II с мономодальным алюминием (P_05, P_03d, P_02b, P_01a) по отношению к базовым топливам P_05 ($\nu = 0.39$) и P_06 ($\nu = 0.42$) — значительное увеличение скорости горения при уменьшении размера алюминия. При этом чувствительность скорости горения к вариации давления изменяется слабо (табл. 7).

Для топлив серии III использование бимодального алюминия типа 02 P_Al_02a ($\nu = 0.35$), P_Al_02b ($\nu = 0.35$), P_Al_02c ($\nu = 0.33$) приводило к увеличению скорости горения и некоторому снижению чувствительности к изменению давления по отношению к базовым топливам P_05 ($\nu = 0.39$) и P_06 ($\nu = 0.42$).

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПЛАМЕНИ

Техника эксперимента

Предпринятые усилия имели целью получить изображения, показывающие в деталях эволюцию поверхности горения и взаимодействие основных топливных ингредиентов, что

особенно интересно для смесевых топлив. Все теоретические модели, в которых делаются попытки предсказать и описать скорость горения, а также чрезвычайно важное для металлизированных топлив явление агломерации, основаны на множестве допущений о природе и морфологии поверхности горения. Поэтому эксперименты, способные подтвердить или опровергнуть эти допущения, несомненно полезны. В прошлом оптические киносъёмочные методики не могли эффективно использоваться вследствие сложности, тяжеловесности и дороговизны аппаратуры. Сегодня им на смену приходят высокоскоростные цветные видеокамеры, которые решают большинство упомянутых проблем и дают возможность визуализировать сложный процесс горения в реальном времени.

Общие визуальные наблюдения механизма горения алюминизированных топлив

Наибольший интерес представляет горение металлического горючего [14–20]. Частицы алюминия в топливе изначально локализованы в промежутках между частицами окислителя крупных фракций (в объемах так называемых «карманов»), а также (если $D_{AP}/D_{Al} \gg 1$) в узких каналах между карманами (в так называемых «межкарманных мостиках»). И в карманах, и в межкарманных мостиках порошок алюминия погружен в промежуточные продукты разложения связующего и, вероятно, частиц окислителя мелких фракций (при этом в целом микроструктура топлива, вообще говоря, сильно обогащена горючим). В распространяющейся волне горения процесс начинается с нагрева исходного материала топлива посредством кондуктивной и, возможно, радиационной теплопередачи. При достижении температуры плавления 933 К частица алюминия становится жидкой, но все еще остается изолированной от окружающей горячей окислительной среды твердой огнеупорной защитной оксидной оболочкой. Низкая летучесть алюминия (его температура кипения примерно втрое выше типичной температуры поверхности топлива) — еще один фактор, отнюдь не способствующий воспламенению алюминиевого порошка. Тем не менее, при нагреве внешняя твердая оксидная оболочка, покрывающая частицы, трескается вследствие большего коэффициента термического расширения алюминия по сравнению с оксидом, а также вследствие

6 %-го увеличения объема алюминия при плавлении. Указанные физические процессы позволяют жидкому алюминию вытекать из трещин и подвергаться воздействию горячей химически активной окружающей среды. Эти обстоятельства дают возможность алюминию зажигаться, несмотря на наличие твердой оксидной оболочки.

По мнению Прайса [13–16], растрескивание твердой оксидной оболочки фактически включает ряд дополнительных эффектов, воздействующих на многоплановую последовательность событий «нагрев — воспламенение — горение». Когда температура не превышает точки плавления оксида Al_2O_3 , жидкий алюминий вытекает через одну или несколько трещин в оксидной оболочке и окисляется, что способствует залечиванию трещин. Этот механизм также предполагает возможный путь объединения изначально разделенных частиц алюминия в сложные кластеры посредством спекания. В случае наноалюминия залечивание трещин менее вероятно, что может облегчить воспламенение частиц [21–23]. Последующая агломерация частиц может происходить непосредственно в зоне прогрева, примыкающей к горящему поверхностному слою. В русских исследованиях залечивание обычно не рассматривается или не считается важным процессом.

Визуальные наблюдения, проведенные в данной работе, выявили общие закономерности механизма горения металлизированных топлив, основанных на ПХА и углеводородном связующем. В основе механизма лежат следующие явления. На поверхности горения наблюдается появление элементов микроструктуры топлива в виде металлизированных агрегатов различной структуры (рис. 6). Агрегаты выступают над поверхностью топлива; увеличиваются в размерах, находясь на поверхности; выдвигаются в газовую фазу по мере продвижения поверхности горения. Это происходит до тех пор, пока агрегаты не оторвутся оттекающими газами, или вследствие исчезновения удерживающей связи, или вследствие иных причин. Причины отрыва могут быть следующими.

1. Воспламенение (прогрессирующее самоускоряющееся заживание и распространение пламени по выступающему агрегату), инициированное окружающими горючими газами и поддерживаемое в дальнейшем выделением тепла в реакции горения [16]. Воспламенение

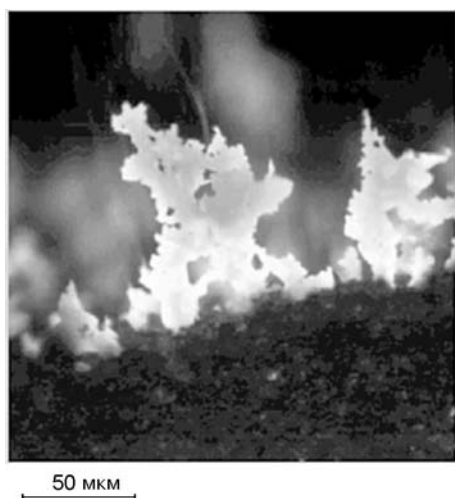


Рис. 6. Топливо на основе ПХА и наноалюминия:

горение при давлении 5 атм; увеличенное изображение выступающего агрегата — кораллоподобного образования, состоящего из тонких алюминизированных хлопьев (преагломерационная стадия)

приводит в конечном итоге к плавлению и слиянию всего материала агрегата в большой горящий агломерат, давая начало последующим химическим процессам.

Геометрическая форма претерпевает поразительные метаморфозы — от достаточно разнообразных сложных твердых структур до сферической капли весьма правильной формы (рис. 7), происходящие вследствие высокого поверхностного натяжения жидкого алюминия. Горение понижает поверхностное натяжение капли, а также вызывает расширение горячих газов. Оба фактора способствуют подъему капли.

2. Полное сгорание агрегата вблизи поверхности топлива.

3. Увлечение потоком газа, т. е. благодаря работе разрывающих сил (например, аэродинамического сопротивления) против сил адгезии и сил сцепления [22].

С другой стороны, выступающие агрегаты и/или зарождающиеся горящие агломераты, стремящиеся покинуть поверхность горения вследствие действия конвективного потока окружающих горячих газов, расширяющихся благодаря выделению теплоты горения, удерживаются силами, обусловленными следующими причинами.

1. Наличие вязкого, не полностью газифи-

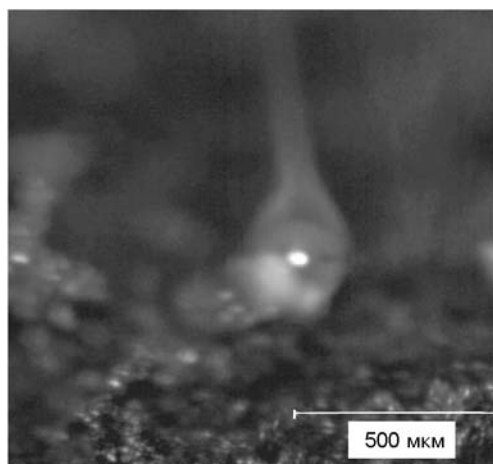


Рис. 7. Топливо на основе ПХА и микронного алюминия:

горение при давлении 10 атм; увеличенное изображение сферического агломерата, образованного в результате воспламенения агрегата

цировавшегося расплавленного связующего и, возможно, других расплавленных материалов.

2. Специфическая структура поверхностного слоя, например, «каркасного слоя», наблюдаемая при горении топлив с нитратом аммония в качестве окислителя [24, 25].

3. Непосредственная связь с нижележащими частицами алюминия посредством спекания [16].

4. Влияние массовых сил, т. е. ускорения [26].

Топлива с микронным алюминием

Результаты скоростной видеосъемки показывают, что агломераты чаще всего являются объектами почти сферической формы, состоящими из твердого и жидкого материала. Оксид стянут в темный колпачок, контрастирующий со светящимся газофазным пламенем, расположенным над поверхностью расплавленного алюминия. Эту физическую ситуацию иллюстрирует рис. 7, где представлено увеличенное изображение сферического агломерата. Подобные явления наблюдаются и для алюминия типа 06 чешуйчатой формы, что видно на рис. 8, где представлен общий вид выступающих агрегатов и их последующая агломерация на некотором расстоянии от поверхности. Алюминиевые частицы и агломераты обычно горят сравнительно далеко от поверхности, как в гетерогенном, так и в гомогенном газофазном ре-

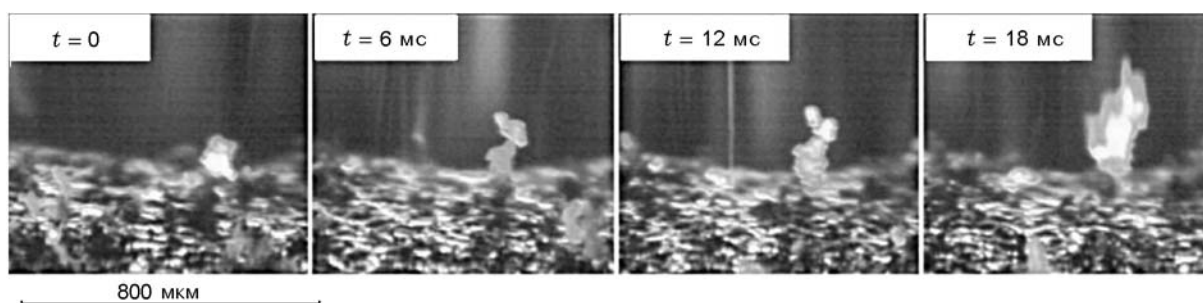


Рис. 8. Видеокадры поверхности горения топлива с 50-микронным алюминием чешуйчатой формы при давлении 2 атм:

толстые агрегаты выступают из тусклой (слабосветящейся) поверхности, видно, что образование агломератов — достаточно редкое событие

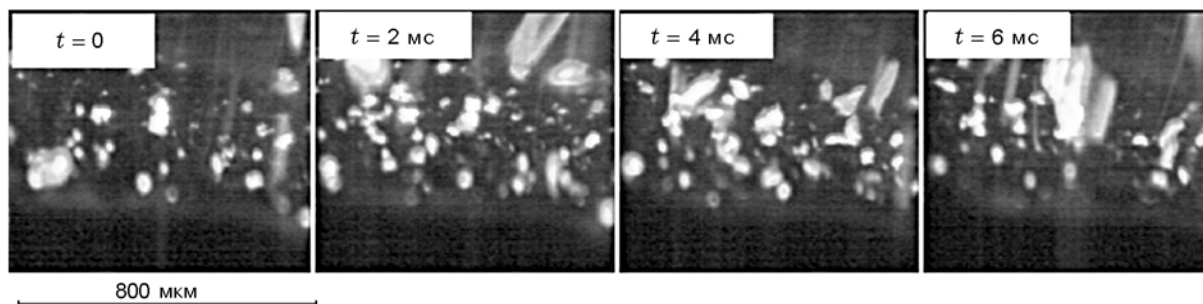


Рис. 9. Видеокадры поверхности горения топлива с 0.1-микронным наноалюминием при давлении 2 атм:

видно множество тонких агрегатов, выступающих из светящейся поверхности, и их массовое (частое) преобразование в агломераты

жиге; алюминиевые частицы могут гореть и вблизи поверхности, также в гетерогенном и гомогенном газофазных режимах. Типичное горение агломерата характеризуется наличием оксидного колпачка и газификацией алюминия. Вокруг агломерата видно пламя и так называемый «оксидный дым», который сносится конвективным газовым потоком, образуя шлейф. В конвективном потоке газов, оттекающих от поверхности горения, также встречаются и негорящие частицы, которые, по-видимому, состоят из алюминия, оксида алюминия и других продуктов.

Топлива с наноалюминием

В случае топлив с наноалюминием горение металла происходит вблизи поверхности, что приводит к гораздо более сильному свечению по сравнению с топливом с микронным алюминием. Горение сопровождается выступанием

из поверхности тонких хлопьевидных агрегатов. Увеличенное изображение такого агрегата представлено на рис. 6. На рис. 9 показаны общий вид поверхности с большим количеством выступающих агрегатов и их частое (массовое) преобразование в агломераты вблизи поверхности горения. Вследствие высокой реакционной способности наноалюминия существенное выгорание алюминия, по-видимому, имеет место в узкой и очень яркой зоне, примыкающей к поверхности горения топлива. Об увеличении температуры этой зоны свидетельствует белое каление хлопьев и/или частиц [27]. Достаточно низкая температура воспламенения и интенсивное горение металла благодаря высокой удельной поверхности порошка приводят к увеличению скорости горения топлива. Вследствие этого уменьшаются время пребывания и размер агломератов [7]. Тем не менее часть агрегатов сливается в агломераты точно так же,

как в случае микронного алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ЗАДАЧИ НА БУДУЩЕЕ

Топлива на основе ПХА, НТРВ и наноалюминия имеют более высокую скорость горения, чем аналогичные композиции с микронным алюминием. Увеличение скорости горения обусловлено интенсификацией тепловыделения в реакции окисления алюминия в более близкой окрестности поверхности горения, чем в случае топлив с микронным алюминием. Порошки наночастиц алюминия проявляют высокую химическую активность вследствие увеличения удельной поверхности (например, от $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ для микронного алюминия Al_05 до $15.3 \text{ м}^2/\text{г}$ для наноалюминия Al_01a), несмотря на одновременное снижение содержания активного алюминия (от 72 ат. % для Al_05 до 39 ат. % для Al_01a в поверхностном слое частиц, см. табл. 7). В условиях проведенных экспериментов размер частиц алюминия микронного диапазона (с удельной поверхностью менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$) не оказывает существенного влияния на скорость горения. В противоположность этому увеличение удельной поверхности (скажем, свыше $10 \text{ м}^2/\text{г}$) частиц алюминия в нанометровом диапазоне приводит к значительному увеличению скорости горения, при этом показатель степени в зависимости скорости горения от давления почти не меняется.

Измерения скорости горения при давлении 30 атм проведены для ряда топлив ПХА/НТРВ/Al, имеющих одно и то же содержание различных алюминиевых порошков, как мономодальных, так и бимодальных. Свойства использованных порошков алюминия изучены с использованием методов электронной микроскопии (SEM, TEM), рентгеноэлектронного спектроскопического анализа (XPS), рентгенодифракционного анализа (XRD), методом БЭТ для определения удельной поверхности. Замена микронного алюминия с удельной поверхностью $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ мономодальным наноалюминием с удельной поверхностью $14 \div 15 \text{ м}^2/\text{г}$ приводит к двукратному увеличению скорости горения, при этом увеличивается плотность топлива. Электронно-микроскопические исследования нанопорошков выявили еще один фактор, существенный для повышения скорости горения, а именно: нанопорошки типов 01 и 02 состоят из двух фракций. Большие частицы размером $200 \div 300 \text{ нм}$ распределены в преобла-

дающей фракции мелких сферических частиц размером $10 \div 50 \text{ нм}$.

Большая удельная поверхность и тонкодисперсное состояние нанопорошков алюминия суть ключевые факторы, обеспечивающие высокую скорость горения топлив с мономодальным алюминием (см. табл. 7). Другие свойства порошков могут также играть важную роль.

Использование наноалюминиевых порошков в рецептурах твердых ракетных топлив представляется полезным и осуществимым. Однако существует ряд проблем, связанных с опасностью в обращении, старением во время хранения, совместимостью с другими компонентами, управлением зажиганием и скоростью горения, явлениями агрегации и агломерации, размером конденсированных продуктов горения, демпфированием акустических колебаний и т. д. Некоторые из этих проблем могут быть частично или полностью решены путем использования специальных покрытий частиц нанопорошков. В данной работе исследовали нанопорошки алюминия без покрытий (порошки первого поколения). В будущем предполагается исследовать порошки второго поколения с покрытиями. Химический анализ непокрытых порошков показал, что пассивирующий материал (защитный слой) на частицах представлен в основном оксидом алюминия, не всегда стехиометрическим.

Авторы выражают благодарность студентам, участвовавшим в проведении экспериментов, за их тщательную и старательную работу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lerner M., Pavlovets G., Meleshko V., et al. Advanced technologies of controlled manufacturing and the use of nanometals in high-energy materials (HEM) // Proc. of Conf. «High Energy Materials Demilitarization and Civil Applications», Summary of the Intern. Workshop HEMs-2004, 6–9 September 2004. Belokurikha, Biysk, FGUP FR & PC ALTAI, 2004. P. 58–60.
2. Vorozhtsov A. B. et al. Ignition and combustion of solid and gelled propellants containing ultra-fine aluminum // Rocket Propulsion: Present and Future / L. T. DeLuca (Ed.). Bergamo, Italy: Grafiche GSS, 2003. Paper 36.
3. Седой В. С., Валевиц В. В. Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, вып. 14. С. 81–84.

4. **Sedoi V. S., Valevich V. V.** Characterization of ultra-fine powders produced by the exploding wire method // *Energetic Materials: Ignition, Combustion and Detonation: 32nd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 2001. Paper 80.*
5. **Munch M. M., Yeh C. L., Kuo K. K.** Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminum powders (Alex) // *Energetic Materials: Production, Processing and Characterization: 29th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 1998. Paper 30.*
6. **Simonenko V. N., Zarko V. E.** Comparative study of the combustion behavior of fine aluminum // *Energetic Materials: 30th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 1999. Paper 21.*
7. **Glotov O. G., Zarko V. E., Beckstead M. W.** Agglomerate and oxide particles generated in combustion of Alex containing solid propellants // *Energetic Materials. Analysis, Diagnostics and Testing: 31st Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 2000. Paper 130.*
8. **Tepper F., Kaledin L. A.** Combustion characteristics of kerosene containing alex nano-aluminum // *Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds). New York, Wallingford: Begell House, Inc., 2002. P. 195–206.*
9. **Liang-Yann Yuan, Dah-Ming Chen, Chi-Fa Hsieh.** Studies on the characteristics of UFAL containing composite propellant // *Energetic Materials. Synthesis, Production and Application: 33rd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 2002. Paper 19.*
10. **Olivani A., Galfetti L., Severini F., et al.** Aluminum particle size influence on ignition and combustion of AP/HTPB/Al solid rocket propellants // Presented at RTO Specialist's Meeting on Advances in Rocket Propellant Performance, Life and Disposal for Improved System Performance and Reduced Costs. Aalborg, Denmark, 23–26 September 2002.
11. **Bui D. T., Atwood A. I., Atienza Moore T. M.** Effect of aluminum particle size on combustion behavior of aluminized propellants in PCP binder // *Energetic Materials. Structure and Properties: 35th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 2004. Paper 27.*
12. **Cliff M., Tepper F., Lisetsky V.** Ageing characteristics of Alex® nanosize aluminum // *AIAA Paper 01-3287. 2001. P. 1–11.*
13. **Price E. W., Sigman R. K., Sambamurthi J. R., Park C. J.** Behavior of aluminum in solid propellant combustion // *AFOSR-TR-82-0964. Georgia Inst. of Technology, 1982; см. переводы ЦООНТИ: М-13176, 1985; М-13217, 1985.*
14. **Price E. W.** Combustion of aluminum in solid propellant flames // *AGARD CP-259. 1979. Paper 14.*
15. **Price E. W.** Combustion of metalized propellants // *Fundamentals of Solid Propellants Combustion / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). (Progress in Aeronautics and Astronautics; V. 90). New York: AIAA, 1984. P. 478–513.*
16. **Price E. W., Sigman R. K.** Combustion of aluminized solid propellants // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). (Progress in Aeronautics and Astronautics; V. 185). AIAA, 2000. P. 663–687.*
17. **Dreizin E. L.** Experimental study of stages in aluminum combustion in air // *Combust. Flame. 1996. V. 105, N 4. P. 541–556.*
18. **Trubert J. F.** Agglomeration and combustion of aluminum particles in solid rocket motors // *Proc. of the Space Solid Propulsion Workshop. Rome, Italy, 21–24 November 2000. Paper 44.*
19. **Melcher J. C., Burton R. L., Krier H.** Burning aluminum particles inside a laboratory scale solid rocket motor // *AIAA 2001-3947. 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Salt Lake City, UT. 8–11 July 2001.*
20. **Shafirovich E., Escot P., Chauveau C., et al.** Combustion of single aluminum particles with thin nickel coatings // *Novel Energetic Materials and Applications / L. T. DeLuca, L. Galfetti, R. A. Pesce-Rodriguez (Eds). Bergamo, Italy: Grafiche GSS, 2004. Paper 49.*
21. **Dokhan A., Seitzman J. M., Price E. W., Sigman R. K.** The effects of Al particle size on the burning rate and residual oxide in aluminized propellants // *AIAA Paper 2001-3581. 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Salt Lake City, UT. 8–11 Jul. 2001.*
22. **Dokhan A., Price E. W., Sigman R. K., Seitzman J. M.** Combustion mechanism of bimodal and ultra-fine aluminum in AP solid propellant // *AIAA Paper 2002-4173. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Indianapolis, IN. 7–10 Jul. 2002.*
23. **Dokhan A., Price E. W., Seitzman J. M., Sigman R. K.** The ignition of ultra-fine aluminum in AP solid propellant flames // *AIAA Paper 2003-4810. 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Huntsville, AL, 20–23 July 2003.*
24. **Babuk V. A., Vassiliev V. A., Malakhov M. S.** Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // *J. Propulsion and Power. 1999. V. 15, N 6. P. 783–793.*
25. **Babuk V. A., Vassiliev V. A., Sviridov V. V.** Formation of condensed combustion products at the burning surface of solid rocket propellant // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill,*

- W. Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). AIAA, 2000. P. 749–776.
26. **Bandera A.** Agglomeration of aluminized propellants under oscillatory accelerations: MSc. Thesis, Politecnico di Milano. Milan, Italy, 2004.
27. **Weiser V., Eckl W., Eisenreich N., et al.** Burning behavior of aluminized composite propellants including nanoparticles // Novel Energetic Materials and Applications / L. T. DeLuca, L. Galfetti, R. A. Pesce-Rodriguez (Eds). Bergamo, Italy: Grafiche GSS, 2004. Paper 17.

Поступила в редакцию 21/VI 2005 г.
