

НАКОПЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К. Джараман, С. Р. Чакраварти, Р. Сарати

Индийский технологический институт, 600036 Мадрас, Ченнай, Индия, src@ae.iitm.ac.in

Исследовано поведение при нагреве и горении наноразмерных алюминиевых частиц в комбинации с другими компонентами смесевых твердых топлив. Используются наноразмерные алюминиевые частицы, произведенные в нашем институте методом электровзрыва проволок в инертной среде. Эксперименты с высокоскоростным нагревом различных смесей топливных компонентов выполнены на нагревательном столике микроскопа. Влияние введения наноразмерного алюминия вместо микронного в средний слой слоевой системы (сэндвича) анализировали посредством измерения скорости горения и изучения погашенных и отобранных алюминиевых агломератов с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Сэндвичи со средней пластинкой, содержащей наноразмерный алюминий, имеют несколько более высокую скорость горения и несколько меньшие размеры агломератов на погашенной поверхности, чем аналогичные сэндвичи с алюминием микронного размера. Диапазон ($1 \div 5$ мкм) размеров агломератов, образованных из наноразмерного алюминия, указывает на более высокую степень агломерации наноалюминия по сравнению с микроалюминием. При этом, однако, размеры агломератов, образованных из наноалюминия, малы по сравнению с агломератами, образованными из микроалюминия. Это подтверждается данными о размерах погашенных и отобранных агломератов, покидающих поверхность горения смесевого топлива, содержащего наноалюминий.

Ключевые слова: наноалюминий, агломерация, смесевое твердое топливо, горение, слоевая система (сэндвич).

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекают вопросы, связанные с использованием в смесевом твердом ракетном топливе порошков алюминия с частицами субмикронных и нанометровых размеров вместо частиц микронного размера. В работе [1] сообщено о чрезвычайно высокой скорости горения таблеток, полученных методом сухого прессования из смеси ультрадисперсного алюминия, перхлората аммония (ПХА) и небольших добавок (таких, как, например, оксид кремния). Многие более поздние работы, направленные на исследование возможностей применения субмикронного алюминия в процессах горения, были выполнены с аналогичным ультрадисперсным алюминием (см., например, [2]). Этот вид алю-

миния производится методом электрического взрыва проволок в инертной среде и характеризуется типичным размером частиц $100 \div 200$ нм. Данный метод позволяет получать частицы и меньшего размера. Так, в [3] получены частицы размером $30 \div 50$ нм. В работах [4–6] сообщалось о возможностях управления процессом электрического взрыва проволок, в том числе путем вариации состава среды, что позволяет получать частицы с модовым размером в диапазоне $20 \div 55$ нм.

В [7, 8] с применением различных методик термического анализа исследовано каталитическое действие наноалюминиевых порошков в смесях с ПХА. Обнаружено, что добавка наноалюминия приводит к небольшому снижению температуры разложения ПХА. Недавние работы [2, 9–14] посвящены изучению топливных композиций с ультрадисперсным или наноразмерным алюминием.

Важным аспектом поведения алюминия при горении топлива является агломерация. Этот процесс существенно зависит от структуры пламени и, в свою очередь, влияет на скорость горения топлива. В [15] показано, что

К. Jayaraman¹, S. R. Chakravarthy¹, R. Sarathi².
Indian Institute of Technology, Madras, Chennai,
600036, India: ¹Department of Aerospace Engineering,
²Department of Electrical Engineering.

Работа выполнена при поддержке Комиссии по исследованию вооружения (Armament Research Board) и Научно-исследовательского центра Имарат (Research Centre Imarat), Индия.

«носик» — передовой участок фронта горения (leading edge of the flame), сформированный экзотермическим взаимодействием газообразных продуктов термического разложения ПХА и полимерного связующего в зоне горения смеси топлива, служит источником зажигания алюминиевых частиц, накапливающихся на поверхности горения топлива. В [16] подробно проанализировано воздействие фронта газовой фазы на процесс горения топлива, в том числе на воспламенение металла.

В [11] исследованы конденсированные продукты горения топлив. При использовании ультрадисперсного алюминия модовый размер частиц продуктов горения составлял 6.6 мкм, а при использовании микронного алюминия — 13 мкм. Однако механизм агломерации наноразмерного алюминия, как соперничество процессов накопления и воспламенения частиц, подробно изучен не был.

В данной работе исследуются: термическое поведение (отклик) наноразмерного алюминия в комбинации с топливными компонентами на нагревательном столике микроскопа при относительно высокой скорости нагрева; горение прессованных таблеток наноразмерного алюминия в смеси с ПХА; горение слоевых систем (сэндвичей) с наноалюминием, введенным в слой связующего; горение топлив, содержащих наноразмерный алюминий. Во всех этих исследованиях проводилось сравнение с соответствующими образцами, содержащими микронный алюминий. Используемые образцы и экспериментальные постановки реализуют прогрессивно увеличивающуюся сложность «тепловой окружающей среды», в которой находится алюминий: нагрев на столике микроскопа; пламя продуктов горения ПХА в прессованных таблетках; пара расположенных рядом фронтов пламени в сэндвичах; наконец, множество фронтов пламени при горении топлива, содержащего крупные и мелкие частицы ПХА. Для получения информации о поведении алюминия исследовались микроскопические изображения образцов на нагревательном столике; поверхности погашенных образцов-сэндвичей и образцов-топлив; погашенные и отобранные частицы-агломераты, вылетевшие с поверхности горения сэндвичей или топлив. Также измерены и сравнены между собой скорости горения сэндвичей без металла, с микро- и наноалюминием.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Компоненты и образцы

В эксперименте использовались следующие компоненты: наноразмерный алюминий; алюминий микронного размера; НТРВ — полибутадиен с концевыми гидроксильными группами в качестве связующего (hydroxyl-terminated poly-butadiene), в отвержденном и неотвержденном виде; частицы ПХА. Наночастицы алюминия среднего размера 50 нм произведены в нашей лаборатории методом электрического взрыва проволок [4–6, 13, 14]. Порошки микроалюминия со средним размером частиц 15 мкм предоставлены Компанией металлических порошков, Мадурай, Индия (Metal Powder Company (MEPCO), Madurai, India). Были предприняты специальные меры, обеспечивающие равномерное (без сгустков) распределение частиц Al в исследуемых образцах. При изготовлении связующего использовали отвердитель TDI (диизоцианат толуола — toluene di-isocyanate) и пластификатор DOA (диоксил адипат — dioxyl adipate) в соотношении НТРВ:DOA:TDI 80:15:5. Порошок ПХА чистотой >99 % от компании «Хлораты Тамил Наду», Мадурай, Индия (Tamil Nadu Chlorates, Madurai, India) был измельчен и просеян с целью выделить мелкую фракцию размером $75 \div 90$ мкм. В качестве крупной фракции при изготовлении топлив использовали «как есть» порошок ПХА с медианным размером 450 мкм. Для изготовления таблеток для сэндвичей использовали частицы ПХА размером ≈ 60 мкм. Для определения размера частиц ПХА и микронного алюминия применяли оптический микроскоп и цифровую обработку изображения. Всего было измерено около 1000 частиц.

В данной работе изучали шесть видов образцов, а именно: (1) чистый алюминиевый порошок; (2) алюминий в смеси с жидким НТРВ; (3) алюминий в отвержденном НТРВ; (4) прессованные «насухо» смеси ПХА и Al; (5) сэндвичи из слоев чистого связующего и слоев связующего с Al; (6) топливо. Образцы трех первых видов использовали в экспериментах с нагревательным столиком. Для приготовления таблеток 60-микронные частицы ПХА с добавлением Al или без него прессовали в течение ≈ 2 ч при давлении $686 \div 980$ МПа. Прессованные таблетки ПХА/Al содержали 5 или 10 % микро- или наноразмерного Al. Сэндвичи состояли из

трех слоев: средний слой — чистое связующее или связующее с алюминием (15, 25 или 40 % микро- либо наноразмерного алюминия), по бокам — чистый ПХА (прессованные таблетки). Толщину среднего слоя варьировали в диапазоне $50 \div 400$ мкм, эксперименты проводили при давлении 2, 3.5 и 7 МПа. Топливо имело следующий компонентный состав: крупный (450 мкм) ПХА — 53.75 %, мелкий (75 мкм) ПХА — 18.75 %, наноразмерный алюминий — 15 %, связующее — 12.5 %.

Методы исследований

Микроскоп с нагревательным столиком. Образцы нагревали медным водоохлаждаемым индуктором (Ameritherm, Inc.) в форме катушки, навитой на керамическую трубу (рис. 1). В верхней части трубы находился держатель образца — чашечка из нержавеющей стали с центральным отверстием, закрытым кварцевой пластиной, на которой располагался образец. Нагреватель был установлен на микроскопе, снабженном CCD-камерой и осветителями отраженного и проходящего света. Нагревательная камера продувалась азотом. Эксперименты выполняли при скорости нагрева 30 К/с, которая примерно на порядок величины выше, чем в обычных экспериментах термического анализа, но все еще довольно низкая по сравнению со скоростью нагрева, реализуемой в волне горения.

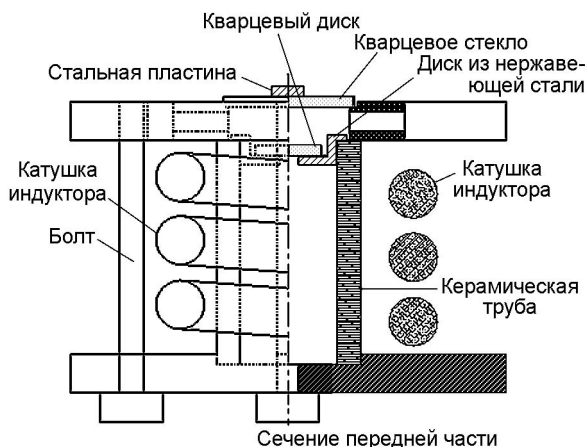


Рис. 1. Схема нагревательного столика (вид сбоку)

Измерения скорости горения. Скорость горения измеряли фотографическим методом [13, 14]. Образцы сжигали в бомбе с двумя окнами, одно для освещения, другое для видеосъемки. Опыты при повышенных давлениях проводились в среде азота. Во время сжигания бомба продувалась азотом, чтобы предотвратить загрязнение окна наблюдения. Видеозаписи обрабатывали покадрово, отмечая на каждом кадре положение поверхности горения вдоль линии, соответствующей направлению перемещения поверхности горения «в среднем». Зависимость местоположения точек поверхности горения от времени с корреляцией >99 % соответствует прямой линии, наклон которой с учетом увеличения видеок кадров дает скорость горения с погрешностью ± 3 %. Более 60 % измерений проведены по меньшей мере дважды, и воспроизводимость значений скорости горения в пределах 5 % считалась приемлемой.

Гашение посредством быстрого сброса давления. Гашение сэндвичей посредством сброса давления проводили на установке, основным элементом которой является цилиндрическая камера из нержавеющей стали [17]. Камера разделена на две части диафрагмой из майларовых* пленок различной толщины, разрыв которой обеспечивает сброс давления. Промежуток времени между воспламенением образца и разрывом диафрагмы задается электронной схемой задержки. Из-за быстрого снижения давления пламя сдувается с горячей поверхности, и образец почти мгновенно гаснет. Погашенный образец аккуратно сохраняли для микроскопического исследования.

Гашение и отбор алюминиевых агломератов. Установка для гашения и отбора агломератов представляет собой камеру высокого давления из нержавеющей стали с сосудом для отбора агломератов внутри [2, 15], заполненным этанолом [18]. Гашение осуществляли на расстоянии 3 мм от поверхности горения. После сгорания образца топлива или сэндвича сосуд вынимали и отстаивали в течение нескольких часов до полного оседания агломератов, затем позволяли этанолу испариться. Сухие агломераты собирали для дальнейших микроскопических исследований.

* Майлар (mylar) — полиэтилен терефталат, ПЭТФ

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопические наблюдения поведения образцов при нагреве

Эксперименты на нагревательном столике микроскопа проводили с образцами сухих порошков нано- и микроалюминия, а также с порошками Al в неотвержденном и в TDI-отвержденном НТРВ. Последние исследовали с целью выяснить роль, которую играет подвижность частиц Al в неотвержденном или отвержденном связующем в процессе их накопления во время нагрева. Мы также пытались провести подобные тесты с образцами, содержащими мелкий ПХА, но его присутствие всегда приводило к воспламенению и сгоранию образцов во время нагрева.

При нагреве сухого порошка алюминия микронных размеров на кварцевой пластине нагревательного столика микроскопа наблюдалось образование трещин на оболочке частиц вследствие теплового расширения и спекания соседних частиц, о чем сообщалось ранее [19, 20]. При нагреве сухого порошка наночастиц алюминия на столике микроскопа эти процессы отчетливо не видны при имеющемся пространственном разрешении, но сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образца после нагрева позволяет увидеть кластеры размером ≈ 1 мкм, который намного превышает начальный размер наночастиц алюминия.

Исследовались на нагревательном столике также пастообразные образцы порошка алюминия в неотвержденном НТРВ состава Al:НТРВ 64.3:35.7. Это соотношение соответствует типичному топливу с содержанием алюминия 18 % и связующего 12.5 % (из них 10 % преполимер НТРВ). Во время нагревания НТРВ разлагается при температуре, сопоставимой или немного ниже температуры плавления частиц алюминия микронного размера. Разложение НТРВ сопровождается его заметным движением и образованием пузырей, что вызывает перемещение частиц алюминия. В случае их микронного размера счетная концентрация (число частиц в единице объема) меньше и движение более заметно, чем в случае наноалюминия. Увеличение подвижности частиц способствует их взаимодействию, которое проявляется в выдавливании расплавленного алюминия из оксидной оболочки индивидуальных частиц, связывании частиц и образовании скоплений. На рис. 2,а показано СЭМ-

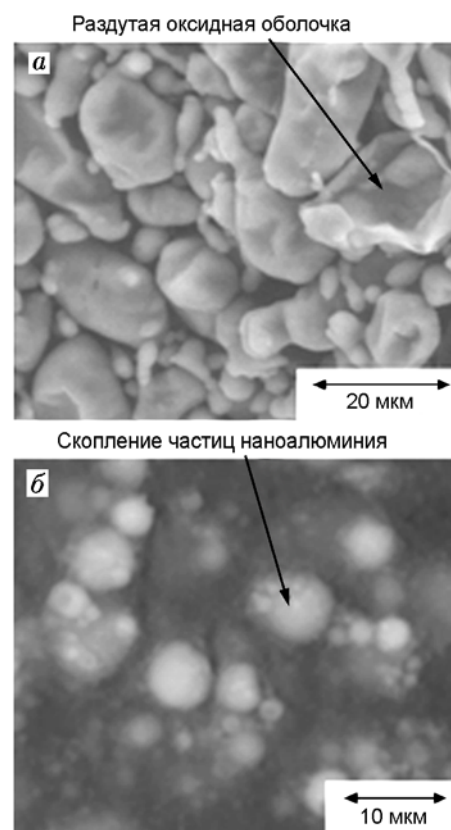


Рис. 2. Смеси порошка микроалюминия (а) и наноалюминия (б) с неотвержденным НТРВ после нагревания (изображения со сканирующего электронного микроскопа)

изображение пастообразного образца после нагрева. Отчетливо видно, что здесь объединение нескольких частиц в кластеры выражено в значительно большей степени, чем в случае сухого порошка. Как и при нагреве сухого порошка, наблюдаются полые оксидные оболочки, через трещины в которых происходит вышеупомянутое «выдавливание» жидкого алюминия. В случае образцов с наноалюминием, как показывают микроскопические наблюдения, движение частиц несколько ограничено из-за их большой счетной концентрации. Это приводит к образованию рифленого твердого слоя, состоящего из накопленного алюминия и коксоподобных остатков разложения НТРВ (не показан на рис. 2,а). На увеличенном СЭМ-изображении образца после нагрева (рис. 2,б) видно множество скоплений-кластеров размером ≈ 4 мкм, существенно превышающим размер родительских частиц алюминия. Это показывает, что, несмотря на ограниченную подвижность нано-

частиц, в процессе нагрева смеси происходит их взаимодействие благодаря высокой счетной концентрации.

Подобные особенности наблюдаются как для микро-, так и для наноалюминия в отвержденном НТРВ, несмотря на то, что связи между отверждающим агентом TDI и преполимером НТРВ разрываются при довольно высоких температурах, близких к температуре разложения связующего. Даже ограниченная подвижность частиц алюминия, которую они получают после расплавления связующего непосредственно перед его разложением, оказывается достаточной для их заметного накопления. Это особенно выражено в случае наноразмерного алюминия: СЭМ-изображения образцов до нагревания демонстрируют равномерное распределение частиц металла в связующем, а после нагрева частицы в образцах кластеризованы. Таким образом, объединение частиц в кластеры размером ≈ 4 мкм, который намного превышает размер исходных частиц, несомненно является реакцией на тепловое воздействие. Заметим, что размер скоплений-кластеров ≈ 4 мкм достаточно мал и при последующем их превращении в еще меньшие по размеру оксидные частицы это должно привести к заметному снижению двухфазных потерь в ракетном двигателе. Последнее утверждение требует проведения специальных исследований.

Горение смесей ПХА—Al

Нижний предел горения по давлению повышается с уменьшением размера частиц Al и увеличением его содержания. Чистый ПХА при начальной комнатной температуре горит в самоподдерживающемся режиме при давлении $p > 2$ МПа. Смесь ПХА с 10 % микронного алюминия горит только при давлении $p > 4$ МПа. Смесей с 5 и 10 % наноалюминия самостоятельно горят при $p > 9$ и 12 МПа соответственно. Температура собственного пламени ПХА как монотоплива невысока, так что при низком давлении выделяемое им небольшое количество энергии способно пиролизовать ПХА, но не может зажечь частицы Al. Последние имеют тенденцию накапливаться на горячей поверхности образца и действуют как сток тепла, причем для наноразмерного алюминия этот эффект сильнее, чем для микроалюминия. При $p = 9$ и 12 МПа скорость горения образцов-таблеток с 5 % микроалюминия выше, чем у

соответствующих образцов смесей ПХА с наноалюминием. Микронные частицы алюминия не горят в пламени ПХА, а удаляются с поверхности горящего ПХА и сгорают ниже по потоку. В этом случае скорость горения определяется скоростью самостоятельного горения ПХА. С другой стороны, наноразмерный алюминий накапливается на горячей поверхности вследствие высокой счетной концентрации частиц, что приводит к уменьшению скорости горения. Полученные результаты отличаются от результатов работ [1, 21], где прессованные сухие смеси частиц ультрадисперсного алюминия (размером ≈ 0.2 мкм) с ПХА демонстрировали чрезвычайно высокую скорость горения при давлениях, превышающих предел устойчивого горения, особенно в присутствии катализаторов на основе оксида кремния. Указанное несоответствие, вероятно, обусловлено меньшим размером наноалюминия, используемого в данном исследовании, по сравнению с ультрадисперсным алюминием в [1, 21]. Необычное поведение ультрадисперсного алюминия в смесях с ПХА, по-видимому, обусловлено его размером, оптимальным именно для повышения скорости горения. Однако дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к чрезмерному увеличению количества и счетной концентрации частиц и к уменьшению эффекта.

В работе [21] указано, что ультрамелкие частицы алюминия имеют высокое содержание оксида вследствие их высокой удельной поверхности, при этом оксидная оболочка может быть полностью либо кристаллической, либо аморфной. Это, вероятно, мешает расплавленному Al, находящемуся внутри оксидной оболочки, раскалывать ее, в отличие от случая «больших» (микронных) частиц Al, где границы между кристаллическими и аморфными областями оксидной оболочки предрасположены к образованию трещин. В последующем, однако, исследователи [2] указали на легкость воспламенения ультрадисперсного алюминия при горении топлива, что приводит к увеличению скорости горения, наблюдавшемуся также в [3, 9–11]. Недавно в [22] было проанализировано большое количество экспериментальных данных и показано, что температура воспламенения частиц в субмикронном диапазоне размеров понижается с уменьшением размера частиц. Тогда несомненно, что большая площадь поверхности ультрадисперсных или наноразмерных частиц алюминия могла способ-

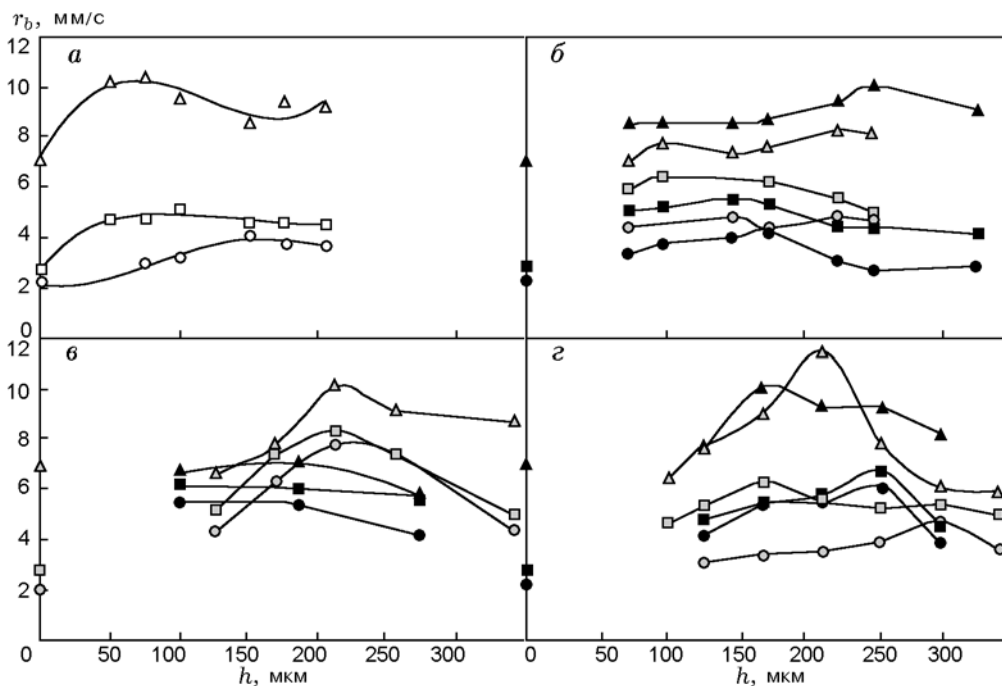


Рис. 3. Зависимости скорости горения (r_b) сэндвичей ПХА/связующее + Al/ПХА от толщины (h) среднего слоя при вариации давления, размера и содержания алюминия в среднем слое:

a — чистое связующее (без Al), b — связующее с 25 % микро- или наноалюминия, v — с 15 %, z — с 40 %; точки: светлые — чистое связующее, серые — связующее с наноалюминием, черные — связующее с микроалюминием; кружки — 2 МПа, квадраты — 3.5 МПа, треугольники — 7 МПа

ствовать их воспламенению, несмотря на потенциальные трудности образования трещин в их сравнительно однородной оксидной оболочке. Однако при низких давлениях воспламенение наноалюминия затруднено, и тогда частицы служат стоком тепла и замедляют горение ПХА.

Горение сэндвичей

На рис. 3 представлены данные по скоростям горения при трех уровнях давления сэндвичей с металлизированным средним слоем, состоящим из связующего с 15, 25 или 40 % микро- или наноалюминия. Скорость горения сэндвичей управляется «носиками» — передовыми участками фронта горения, которые формируются на границе контакта слоев связующего и ПХА [16]. Максимальная скорость горения сэндвичей реализуется при определенной толщине среднего слоя, когда два носика взаимодействуют друг с другом.

Скорость горения сэндвичей с 15 % наноалюминия в среднем слое превышает скорость горения сэндвичей с 15 % микроалюминия и безметаллических сэндвичей. Это обуслов-

лено легкостью воспламенения наноразмерного алюминия и его почти полным сгоранием вблизи поверхности горения [2], что и приводит к увеличению скорости горения. Однако скорости горения сэндвичей с 25 и 40 % микро- или наноалюминия сопоставимы со скоростью горения безметаллических сэндвичей. Это указывает на то, что значительное накопление наноразмерного алюминия при более высоком содержании металла не способствует повышению скорости горения сэндвичей. Имеется корреляция между увеличением скорости горения, с одной стороны, и сгоранием наноразмерного алюминия вблизи поверхности и его накоплением, с другой стороны. Как видно на рис. 3, максимальная скорость горения сэндвичей с наноалюминием реализуется при большей толщине среднего слоя, чем у сэндвичей с микроалюминием. В случае безметаллических сэндвичей эта толщина еще меньше, чем у сэндвичей с микроалюминием. Введение частиц в прослойку связующего уменьшает его концентрацию и приводит к тому, что имеется некоторая оптимальная толщина прослойки, при которой скорость горения сэндвича максимальна



Рис. 4. Изображения со сканирующего электронного микроскопа сэндвичей, погашенных при давлении 2 МПа:

a — средний слой сэндвича состоит из связующего с 25 % наноалюминия, *б* — с 25 % микроалюминия

[23, 24]. Этот эффект тем сильнее, чем больше численная концентрация частиц, как в случае наноалюминия. Более высокая скорость горения сэндвичей при больших толщинах среднего слоя с 15 % наноалюминия по сравнению с безметалльными и с 15 % микроалюминия показывает, что воспламенение и сгорание наноразмерного алюминия усиливают взаимодействие между носиками, даже когда они довольно обособлены. Усиление взаимодействия между носиками благодаря горению в них наноалюминия аналогично такому же эффекту при горении сэндвичей со средним слоем из мелкого ПХА и связующего [23, 24], благодаря наличию над средним слоем пламени предварительно перемешанных горючего и окислителя.

Гашение путем сброса давления проводили на сэндвичах с 25%-м содержанием алюминия в связующем при $p = 2, 3.5$ и 10 МПа. Было замечено, что некоторые частицы алюминия оказались на поверхности погашенных слоев ПХА. По-видимому, это является артефактом, обусловленным процессом гашения. При высоком давлении (10 МПа) наблюдается выступающая пластинка связующего. При гашении при этом давлении поверхность прослойки связующего, содержащей частицы алюминия независимо от их размера, достаточно гладкая, что наводит на мысль о наличии расплавленного слоя на поверхности горения связующего. Большинство частиц утоплено в этом расплавленном слое. Однако при более низких давлени-

ях (3.5 и 2 МПа) наблюдается обильное накопление частиц алюминия на горячей поверхности среднего слоя при любом типе алюминия (рис. 4). Как видно на рис. 4, в случае сэндвичей с наноалюминием типичный размер скоплений частиц $\approx 1 \div 5$ мкм, что существенно больше начального размера наночастиц. На рис. 4 видно также подобное накопление микрочастиц алюминия, но размер скоплений не превышает столь значительно размера исходных частиц. Объединение наночастиц алюминия в кластеры, намного превышающие по размеру начальные частицы, не кажется удивительным, если принять во внимание высокую счетную концентрацию частиц наноалюминия. Тем не менее размер кластеров ($\approx 1 \div 5$ мкм) все же совсем мал по сравнению с кластерами из микроалюминия.

На рис. 5 показаны агломераты алюминия, собранные по методике отбора в жидкость при горении сэндвичей. Эти сэндвичи также содержали 25 % алюминия в среднем слое связующего. Частицы алюминия в основном непрозрачны, соответственно на представленных изображениях с просвечивающего электронного микроскопа они черные. Агломерация алюминия происходит при горении образцов как с микроалюминием, так и с наноалюминием. Однако в случае наноалюминия максимальный размер агломератов не превышает 5 мкм, как видно на изображениях со сканирующего электронного микроскопа, приведенных на рис. 4. Поскольку

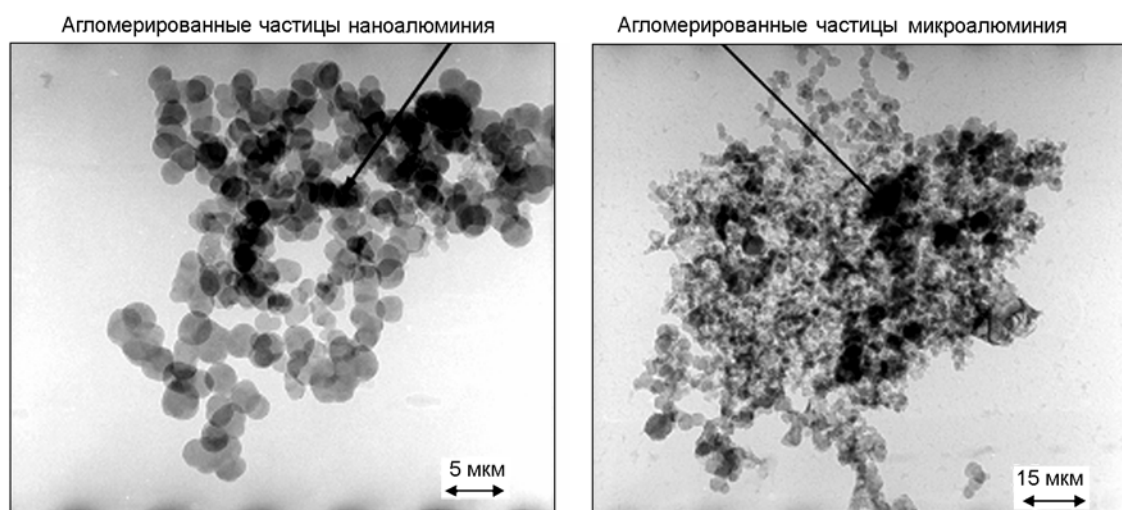


Рис. 5. Алюминиевые агломераты, погашенные и отобранные при горении сэндвичей под давлением 5 МПа (изображения с просвечивающего электронного микроскопа)

этот размер намного больше начального размера частиц алюминия, наблюдаемые скопления либо собственно агломераты, либо продукты их горения, накопленные во время эксперимента. С другой стороны, агломерат, образованный из микрочастиц алюминия (см. рис. 5), демонстрирует большую степень кластеризации, поскольку он был погашен на стадии неполного сгорания вскоре после воспламенения.

Горение топлива

Гашение и отбор агломератов, образованных при горении топлив с наноалюминием, были проведены при $p = 4$ и 6 МПа. На рис. 6 показаны агломераты, отобранные при $p = 4$ МПа. В случае наноалюминия максимальный размер отобранных агломератов, как и в описанных выше опытах, не превышает 5 мкм. При этом площадь поверхности частиц все еще остается большой, что благоприятствует легкому воспламенению и быстрому сгоранию частиц и служит причиной высокой скорости горения топлива [2, 9–14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение поведения смесей компонентов топлива при нагреве на столике микроскопа показывает, что частицы алюминия имеют тенденцию объединяться, особенно если они могут двигаться в связующем, как в неотвержденном,

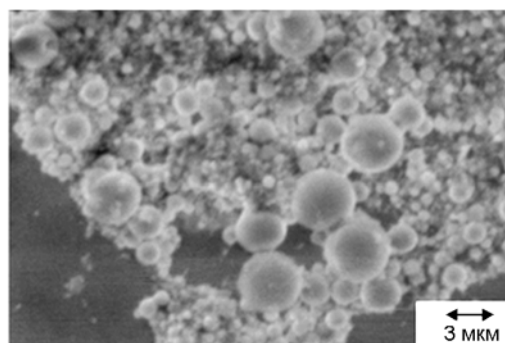


Рис. 6. Алюминиевые агломераты, погашенные и отобранные при горении алюминизированного топлива под давлением 4 МПа (изображения со сканирующего электронного микроскопа)

так и в первоначально отвержденном. Частицы алюминия микронного размера образуют скопления-кластеры большого размера, частицы наноразмерного алюминия — сравнительно небольшие кластеры размером, не превышающим 4 мкм, но при этом степень кластеризации наноразмерного алюминия существенно больше. Крупномасштабное накопление наноразмерного алюминия при горении прессованных смесей ПХА с Al увеличивает нижний предел горения по давлению и уменьшает скорость горения таких образцов, поскольку скопления металла играют роль стока тепла для

слабого пламени ПХА. При горении сэндвичей, средний слой которых состоит из связующего с добавкой 15 % наноалюминия, а боковые слои из прессованного ПХА, на границах слоев образуются «носики» и скорость горения увеличивается на $\approx 20 \div 30$ % по сравнению с сэндвичами с безметалльным средним слоем. Однако при дальнейшем увеличении содержания алюминия скорость горения становится примерно такой же, как у безметалльных сэндвичей. Результаты исследования погашенных сэндвичей согласуются с данными экспериментов на нагревательном столике. Частицы наноалюминия на поверхности горения образуют скопления-кластеры размером ≈ 4 мкм, в то время как в случае микронного алюминия размер кластеров, как и следовало ожидать, значительно больше. Результаты экспериментов с гашением и отбором агломератов, образующихся при горении сэндвичей и образцов топлив, подтверждают, что размер агломератов, получающихся в результате накопления частиц наноалюминия, не превышает $\approx 4 \div 5$ мкм. Такой небольшой размер обеспечивает быстрое сгорание зажженных агломератов, увеличение потока тепла к поверхности горения топлива и повышение скорости горения. Этот размер также достаточно мал, чтобы оксидные частицы (продукты горения таких агломератов) оказались меньше по размеру и привели к снижению потерь удельного импульса ракетного двигателя по сравнению со случаем, когда в топливе используется алюминий микронных размеров. Данный аспект в настоящее время исследуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ромоданова Л. Д., Похил П. Ф. О механизме действия двуокиси кремния на скорость горения составов // Физика горения и взрыва. — 1970. — Т. 6, № 3. — С. 285–290.
2. Dokhan A., Price E. W., Seitzman J. M., Sigman R. K. The effects of bimodal aluminum with ultra-fine aluminum on the burning rates of solid propellants // Proc. Combustion Inst. — 2002. — V. 29. — P. 2939–2945.
3. Ivanov Y. F., Osmonoliev M. N., Sedoi V. S., Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Vorozhtsov A. B., Korotkikh A. G., Kuznetsov V. T. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2003. — V. 28. — P. 319–333.
4. Sarathi R., Sindhu T. K., Chakravarthy S. R. Generation of nano-aluminium powder through wire explosion process and its characterization // Materials Characterization. — 2007. — V. 58, N 2. — P. 148–155.
5. Sarathi R., Sindhu T. K., Chakravarthy S. R. Impact of binary gas on nano-aluminium particle formation through wire explosion process // Materials Lett. — 2007. — V. 61, N 8–9. — P. 1823–1826.
6. Sindhu T. K., Sarathi R., Chakravarthy S. R. Generation and characterization of nano-aluminium powder obtained through wire explosion process // Bull. of Materials Sci. — 2007. — V. 30, N 2. — P. 1–9.
7. Kwok Q. S. M., Fouchard R. C., Turcotte A.-M., Lightfoot P. D., Bowes R., Jones D. E. G. Characterization of aluminium nanopowder compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2002. — V. 27. — P. 229–240.
8. Liu L., Li F., Tan L., Ming L., Yi Y. Effects of nanometer Ni, Cu, Al, and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2004. — V. 29. — P. 34–38.
9. 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.
10. Galfetti L., De Luca L. T., Severini F., Meda L., Marra G., Marchetti M., Regi M., Bellucci S. Nanoparticles for solid propellant combustion // J. of Phys.: Condensed Matter. — 2006. — V. 18. — P. S1991–S2005.
11. Galfetti L., De Luca L. T., Severini F., Colombo G., Meda L., Marra G. Pre- and post-burning analysis of nano-aluminized solid rocket propellants // Aerospace Sci. Technol. — V. 2007. — V. 11. — P. 26–32.
12. Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. Nanomaterials for heterogeneous combustion // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2004. — V. 29. — P. 39–48.
13. Jayaraman K., Anand K. V., Bhatt D. S., Chakravarthy S. R., Sarathi R. Production, characterization, and combustion of nano-aluminium in composite solid propellants // J. Propulsion and Power. — 2009. — V. 25, N 2. — P. 471–481.
14. Jayaraman K., Anand K. V., Chakravarthy S. R., Sarathi R. Effect of nano-aluminium in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion // Combust. Flame. — 2009. — V. 153. — P. 1662–1673.
15. Sambamurthi J. K., Price E. W., Sigman R. K. Aluminium agglomeration in solid propellant combustion // AIAA Journal. — 1984. — V. 22. — P. 1132–1138.

16. **Price E. W.** Effect of multi-dimensional flamelets in composite propellant combustion // J. Propulsion and Power. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 717–728.
17. **Chakravarthy S. R., Price E. W., Sigman R. K.** Anomalous deflagration behaviour of ammonium perchlorate at elevated pressures // J. Propulsion and Power. — 2003. — V. 19, N 1. — P. 56–65.
18. **Dokhan A.** The effects of aluminium particle size on aluminized propellant combustion. Ph. D. Thesis. — Georgia Institut of Technology, 2002.
19. **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.
20. **Rosenband V.** Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metals // Combust. Flame. — 2004. — V. 137. — P. 366–375.
21. **Sigman R. K., Zachary E. K., Chakravarthy S. R., Freeman J. M., Price E. W.** Preliminary characterization of the combustion behaviour of Alex in solid propellants // 34th JANNAF Combustion Meeting, West Palm Beach, Florida, USA. 1997.
22. **Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A.** Effect of particle size on combustion of aluminium particle dust in air // Combust. Flame. — 2009. — V. 156. — P. 5–13.
23. **Lee S.-T., Price E. W., Sigman R. K.** Effect of multi-dimensional flamelets in composite propellant combustion // J. Propulsion and Power. — 1994. — V. 10, N 6. — P. 761–768.
24. **Navaneethan M., Srinivas V., Chakravarthy S. R.** Coupling of leading edge flames in the combustion zone of composite solid propellants // Combust. Flame. — 2008. — V. 153. — P. 574–592.

Поступила в редакцию 6/IV 2009 г.
