

Шандаков В.А.
Жарков А.С.
Стрельников В.Н.
Пилюгин Л.А. и др.

**Физико-химические
основы создания
элементов
снаряжения
низкотемпературных
газогенераторов
различного
назначения**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 662.312.34

ББК 31.354

Ф 49

Авторский коллектив:

Шандаков В.А., Жарков А.С., Стрельников В.Н.,

Пилюгин Л.А., Савельева Е.В.

**Физико-химические основы создания элементов снаряжения
низкотемпературных газогенераторов различного назначения.** —
М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. — 152 с. — ISBN 978-5-9221-1268-0.

В книге представлены результаты многолетней работы по решению проблемы создания элементов снаряжения твердотопливных низкотемпературных газогенераторов. Рассмотрены возможности и закономерности генерирования газа, сформулированы инженерные подходы к разработке рецептур элементов снаряжения. Представлены пути управления уровнем профилирующих характеристик топлив: баллистических, механических, энергетических. Предложены конкретные рецептуры, пригодные к использованию в различных конструкторских организациях.

Книга будет полезна специалистам в области разработки гетерогенных конденсированных систем, а также аспирантам и студентам, обучающимся по специальности «Химия и технология топлив и специальных продуктов».

Научное издание

ШАНДАКОВ Владимир Алексеевич

ЖАРКОВ Александр Сергеевич

СТРЕЛЬНИКОВ Владимир Николаевич

ПИЛЮГИН Леонид Александрович

САВЕЛЬЕВА Елена Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
СНАРЯЖЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Редактор *Е.И. Ворошилова*

Оригинал-макет: *Е.В. Макеев*

Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 8.12.10. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 12. Уч.-изд. л. 13. Тираж 100 экз.

Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

http://www.fml.ru

Отпечатано в ГУП

«ИПК Чувашия», 428019

г. Чебоксары, пр-т И.Яковлева, 13

ISBN 978-5-9221-1268-0



9 7859 2 112680

ISBN 978-5-9221-1268-0

© ФИЗМАТЛИТ, 2011

© Коллектив авторов, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	5
Введение	7
Глава 1. Физическая химия охлаждающих составов	10
§ 1.1. Принципы выбора веществ для охлаждающих составов	10
§ 1.2. Методы исследования физико-химических свойств охладителей	14
§ 1.3. Физико-химические свойства индивидуальных охлаждающих веществ	20
§ 1.4. Физико-химические свойства составных охладителей	32
§ 1.5. Некоторые методы и приемы совершенствования рецептур охладителей	42
Глава 2. Разработка рецептуры низкотемпературного топлива для унитарных НТГГ	51
§ 2.1. Краткий ретроспективный обзор направлений работ и достигнутых результатов	51
§ 2.2. Методический подход к решению проблемы существенного снижения температуры продуктов сгорания смесевых топлив	53
§ 2.3. Оценка седиментационного расслоения наполненных систем	55
§ 2.4. Результаты практической реализации идеи создания унитарного низкотемпературного топлива	56
§ 2.5. Экспериментальное исследование характеристик топлив. Выбор оптимальной рецептуры	58
§ 2.6. Экспериментальное определение профилирующих характеристик выбранного состава (СНТ-35)	65
Глава 3. Разработка и исследование сверхнизкотемпературных композиций для НТГГ	67
§ 3.1. Теоретические аспекты получения сверхнизкотемпературных газов	68
§ 3.2. Экспериментальные исследования закономерностей горения сверхнизкотемпературных композиций	86
Глава 4. Разработка и исследование кислородгенирирующих составов с низкой температурой целевого газа	103
§ 4.1. Анализ достигнутого научно-технического уровня в области создания кислородгенирирующих составов	104
§ 4.2. Выбор компоновочных схем составов	105
§ 4.3. Подбор связующих для разрабатываемых составов и отработка технологических приемов изготовления пористых зарядов из них	110
§ 4.4. Экспериментальные исследования профилирующих характеристик составов	117
§ 4.5. Сравнительный анализ технико-экономических показателей газогенератора кислорода	119
Глава 5. Разработка безазидного твердотопливного состава, генирирующего холодные газы	122
§ 5.1. Выбор топливного состава и технологических приемов изготовления из него пористых зарядов	122
§ 5.2. Рецепт состава и расчетно-экспериментальные характеристики	128
Заключение	136

Приложение	137
Основные характеристики разработанных составов	137
§ 1. Охладители (ОСТ 84-2349-87)	137
§ 2. Топливо для унитарных низкотемпературных газогенераторов СНТ-35 (нормативно-технический паспорт) НТП.1-63-89	139
§ 3. Азотгенирующие составы НТ-106, АГТ (ТУ 07.508.902-156-98)	141
§ 4. Кислородгенирующие составы КГС-1, КГС-2	143
§ 5. Безазидный твердотопливный низкотемпературный состав	145
Список литературы	147

От авторов

Данная книга задумана как ретроспективный обзор материалов по созданию композиций для низкотемпературных газогенераторов (ГГ) на основе твердых гетерогенных систем. Область применения таких генераторов весьма широка: от военно-космической техники до необоронных отраслей промышленности, включая проблемы МЧС при ликвидации последствий стихийных бедствий и техногенных катастроф, а также для обеспечения жизнедеятельности человека в экстремальных ситуациях.

Учитывая большой интерес к вопросам разработки подобных композиций, которые, судя по патентной и научно-технической литературе, не потеряли актуальность и в наше время, авторы взяли на себя труд обобщить накопленный в ФГУП ФНПЦ «Алтай» теоретический и экспериментальный материал по этой проблеме.

Общее направление и целевое назначение данного труда предопределило и его структуру. Помимо формирования общих методических подходов к созданию элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов (твердых химических охладителей пороховых газов, «уни-тарных» топлив, сверхнизкотемпературных композиций, включая составы, при горении которых образуются чистые индивидуальные газы азот и кислород) представлен обширный экспериментальный материал, подтверждающий правомочность высказанных физико-химических основ построения подобного рода составов.

Кроме этого, на наш взгляд, мы достаточно подробно описали традиционные экспериментальные методы, используемые для изучения химической кинетики разложения веществ, а также принципиально новые установки, позволяющие проводить исследования химизма процесса в условиях, недоступных для классических методов физической химии, в частности в условиях тепловых потоков высокой интенсивности при повышенных давлениях, с одновременным указанием точности измерений.

Преимущественное внимание в данной работе уделено определению основных характеристик разрабатываемых составов при их функционировании в реальных и модельных конструкциях, а также изучению влияния различных факторов (рецептурных, технологических и др.) на эффективность их работы и возможностям управления параметрами термоллиза и горения в целях наиболее полного удовлетворения требований для решения прикладных задач.

В Приложении приведены конкретные рецептуры разработанных композиций, пригодных для использования в соответствующих областях техники.

Данная книга рассчитана на ученых и специалистов предприятий технической химии, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов химических и химико-технологических специальностей.

Авторы выражают глубокую признательность академику РАН Г. В. Саковичу за постоянную творческую поддержку проводимых исследований и профессору В. Ф. Комарову за полезные и интересные замечания и предложения.

ВВЕДЕНИЕ

Достигнутые к настоящему времени успехи в области ракетной техники в немалой степени были обеспечены развитием ряда направлений химии, позволивших создать серию новых эффективных ракетных топлив и пиротехнических составов. Опыт, накопленный в области разработки ракетных топлив для маршевых двигателей и двигателей вспомогательного назначения, стал основой для начала комплексных работ по созданию специальных устройств на основе твердых топлив (ТТ): ГГ, пороховых аккумуляторов давления (ПАД) и др. Область применения таких топлив и потребность в них весьма широка. Кроме ракетной техники заряды из них могут использоваться и используются в различных областях военной техники для обеспечения старта торпед, противоторпедной защиты плавсредств, наддува емкостей и оболочек, в изделиях гражданского назначения, в частности раскрутки авиатурбин и турбонасосных агрегатов, катапультирования пилотов и грузов, тушения пожаров и т. д.

Широкое практическое использование изделий специального назначения (ИСН) на ТТ обусловлено рядом их преимуществ перед другими системами: пневматическими, электрическими, химическими, механическими, — по компактности, массе, надежности, скорости срабатывания, автономности, удельной газопроизводительности, способности к длительному хранению, работоспособности в различных климатических условиях.

Обширная область применения ИСН обуславливает предъявление к применяемым в них ТТ весьма разнообразных, зачастую противоречивых, а в ряде случаев взаимно исключающих требований. Помимо общих, предъявляемых ко всем классам твердых ракетных топлив, топлива для ИСН обязаны удовлетворять ряду специфических требований, вытекающих из особенностей их работы. Главное из них — пониженная температура продуктов сгорания (менее 1000 К, вплоть до температуры окружающей среды), хотя в ряде случаев могут использоваться топлива и с высокой (2000–3000 К) температурой.

Указанное требование вызвано необходимостью обеспечить надежность функционирования элементов ИСН в объектах с низкой

температуростойкостью, например, средств коллективного и индивидуального спасения, развертываемых с использованием ГГ на ТТ.

К другим специфическим требованиям можно отнести следующие:

- отсутствие или минимальное содержание в продуктах сгорания конденсированных частиц, что связано со сложностью форм и малым сечением газопроводов некоторых ИСН (в целях исключения их закупорки);
- отсутствие в продуктах сгорания агрессивных составляющих, способных вызвать коррозию узлов и агрегатов изделий;
- отсутствие в продуктах сгорания конденсирующихся веществ и растворимых в воде составляющих для исключения снижения давления в надуваемых емкостях, особенно в случаях, когда требуется длительное поддержание требуемого давления, например, в средствах коллективного и индивидуального спасения (плоты, трапы, жилеты);
- отсутствие в газообразных продуктах сгорания веществ в концентрациях, способных образовывать пожаро- и взрывоопасные смеси с воздухом (H_x , NH_3 , C_xH_y , CO и др.);
- высокая удельная газопроизводительность разрабатываемых композиций.

Это особенно важно для систем, функционирующих в замкнутых объемах, например, в предстартовом наддуве полостей РДТТ, базирующихся на подводных лодках.

В данной работе систематизированы многолетние результаты исследований, проводимых в ФНПЦ «Алтай» с непосредственным участием авторов по поиску принципов снижения температуры продуктов сгорания, создания рецептур гетерогенных систем и разработки технологии производства изделий из них, обеспечивающих требуемый уровень температур и удовлетворяющих в максимальной степени другим перечисленным требованиям для каждой группы ИСН.

Такой акцент в работе обусловлен тем, что при традиционной компоновке топлив создать композицию с температурой горения менее 1000 К до сих пор не удалось. Известные баллистические низкотемпературные составы имеют температуру горения 1200–1500 К. Минимальную температуру обеспечивают смесевые топлива на основе нитрата аммония, в частности топливо МГТ-2 имеет температуру горения 1260 К.

Такой результат вполне закономерен и обусловлен самой природой горения конденсированных систем. Классическая тепловая теория, сформулированная академиками А. Ф. Беляевым, Я. Б. Зельдовичем [1], приводит к выражению, накладывающему ограничения по минимальной температуре, при которой возможно стационарное

горение:

$$\frac{(T_S - T_0)E}{2RT_\Gamma^2} \frac{c_{\rho\kappa}}{c_{\rho\Gamma}} \leq 1.$$

Здесь T_S , T_0 , T_Γ — температура поверхности горящего пороха, начальная и горения соответственно; $c_{\rho\kappa}$, $c_{\rho\Gamma}$ — удельная теплоемкость конденсированной и газовой фаз соответственно; R — газовая постоянная; E — энергия активации.

Физически это означает, что количество тепла, поступающего из зоны химических реакций, должно быть больше количества тепла, необходимого для прогрева конденсированной фазы (к-фазы) от T_0 до T_S . Это фундаментальное положение приводит к важному следствию: существует нижний предел по температуре для газообразных продуктов сгорания, ниже которого топливо гореть не будет.

Накопленный в течение нескольких десятилетий фактический материал свидетельствует, что при традиционной компоновке топлива и обычной схеме сжигания зарядов из него достижимый нижний предел по температуре составляет 1200–1500 К. Поэтому вопросы, связанные с методическими подходами по созданию композиций с низкой температурой продуктов сгорания, являются весьма актуальными. Результаты систематизации накопленного опыта в разработке низкотемпературных газогенерирующих топлив, обобщение методических подходов к формированию требуемого уровня характеристик всех элементов снаряжения низкотемпературных ГГ, исследования закономерностей их термоллиза и горения должны лечь в основу компоновки рецептур и создания технологических схем производства зарядов, чтобы обеспечить разработку ИСН различного назначения.

Глава 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОХЛАЖДАЮЩИХ СОСТАВОВ

Использование энергии пороховых газов для решения прикладных задач народного хозяйства и оборонной техники вызвало необходимость разработки специальных ГГ. Как отмечалось выше, попытки создать топливо с низкой (менее 1100–1200 К) температурой горения к успеху не привели. В 70-х годах прошлого столетия было найдено оригинальное конструкторское решение, позволяющее надежно получать «холодные» газы. Идея заключалась в том, что высокотемпературные продукты сгорания порохового заряда пропускались через специальный блок, в котором помещался охладитель. Для сохранения преимуществ порохового заряда очевидно, что охладитель должен обладать наряду с высокой эффективностью охлаждения достаточно высокой газопроизводительностью.

Такая постановка стимулировала исследования по созданию нового класса материалов – охладителей пороховых газов, что потребовало, в свою очередь, разработки новых и модификации известных средств и методов исследования физико-химических свойств охлаждающих материалов в условиях, близких к функционированию их в низкотемпературных газогенераторах (НТГГ), т. е. в условиях воздействия больших тепловых потоков и высоких давлений.

§ 1.1. Принципы выбора веществ для охлаждающих составов

Процесс охлаждения высокотемпературных газов реализуется, главным образом, благодаря эндотермическому превращению веществ под действием тепловых потоков от среды, требующей охлаждения. В природе существует много соединений, термолит которых (диссоциация, сублимация, разложение и т. д.) сопровождается поглощением тепла. Выбор того или иного соединения должен базироваться на определенных принципах, основанных на анализе целевого назначения ГГ.

Ограничение круга веществ, которые можно было бы использовать в качестве охладителей, по нашему мнению, нужно начинать с определения их газопроизводительности, что обусловлено самим названием

устройств, в которых они используются, — генераторы газа. Если для решения конкретной задачи необходимы вещества, имеющие при полной газификации газопроизводительность V , то при определении последней в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p = 0,101 \text{ МПа}$) существует простое соотношение между молекулярной массой M и V : $MV = 24,4$.

Если принять в качестве разумного значения $V = 700\text{--}800 \text{ л/кг}$, т. е. значение, близкое к уровню удельной газопроизводительности твердых топлив, используемых в ГГ, то оценка молекулярной массы газовой смеси продуктов разложения охладителей даст $M \leq 30\text{--}35$. Отсюда следует, что (помимо водорода) газы, представляющие интерес, — это, главным образом, соединения элементов 2-го периода Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Поскольку в продуктах разложения охладителей нежелательно наличие конденсированных и вызывающих коррозию веществ, материал для охладителей необходимо выбирать из органических и неорганических веществ общей формулы $C_xH_yO_zN_k$, вероятными продуктами термоллиза которых будут газы H_2 , NH_3 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O .

Следующим этапом при анализе пригодности того или иного вещества в качестве охладителя является оценка эндотермических эффектов разложения. На начальной стадии удобно использовать эмпирическое правило [2]: отношения теплот возгонки или диссоциации к температуре, при которой давление газообразных продуктов составит $0,101 \text{ МПа}$, соответственно равны $125,7$ и $134 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ (на 1 моль газовой фазы). Средняя молекулярная масса выбранных на первом этапе газов составляет 23 , тогда удельная теплота разложения при $p = 0,101 \text{ МПа}$ будет связана с температурой разложения простым соотношением $q = \frac{134,1}{23} T_{\text{разл}} = 5,83 T_{\text{разл}}$. Поскольку температура разложения охладителей должна быть на уровне температуры генерируемого ГГ газа, т. е. в диапазоне $400\text{--}600 \text{ К}$, можно получить принципиально возможное значение q , сопровождающее термоллиз твердых веществ при указанных температурах: $2330 \leq q \leq 3500 \text{ (кДж/кг)}$.

Проведенный анализ справедлив при равновесном процессе, когда при каждом значении температуры наблюдается равновесие: твердая фаза–газообразные продукты. Отклонение от равновесия будет приводить к уменьшению значения q . Таким образом, можно считать, что полученное значение q является верхним пределом и трудно ожидать получения материалов с $q > 3500 \text{ кДж/кг}$ без дополнительных операций. Дальнейший анализ должен быть увязан со схемой функционирования НТГГ, в котором предполагается использовать охлаждающий материал.

Принципиальная схема получения холодных газов в НТГГ на основе порохового заряда и твердого охладителя состоит в следующем. Продукты сгорания заряда протекают через слой вещества, которое под действием тепловых потоков высокотемпературных газов претерпевает физико-химические превращения, сопровождающиеся поглощением тепла. В результате эндотермических реакций и смешения относительно холодных продуктов разложения охладителя с пороховыми газами температура последних снижается. Очевидно, что наиболее полное охлаждение может быть осуществлено при выполнении равенства $|\Phi_{\text{пор}}| - |\Phi_{\text{охл}}| = 0$. Здесь $\Phi_{\text{пор}}$, $\Phi_{\text{охл}}$ — скорость тепловыделения пороха и теплопоглощения охладителя. В этом случае температура охлаждения газов $T_{0,г}$ будет ограничена сверху температурой поверхности разлагающихся частиц охлаждающего вещества T_S , т. е. $T_{0,г} \leq T_S$.

В общем случае $\Phi_{\text{охл}} = \rho SuL$, где ρ — плотность материала охладителя; S — общая площадь поверхности разлагающихся гранул; u — линейная скорость разложения; L — удельный тепловой эффект, сопровождающий разложение охладителя.

В свою очередь значение L складывается из количества тепла, израсходованного на прогрев вещества от начальной температуры T_0 до температуры начала разложения T_S , и теплового эффекта разложения q : $L = c(T_S - T_0) + q$, где c — теплоемкость материала охладителя. Следовательно, вещества для охладителей должны иметь достаточно низкий уровень температуры разложения и высокие значения c и q .

Таким образом, для окончательной оценки пригодности того или иного вещества как охладителя необходимо знать его массовую скорость разложения $\dot{m} = \rho u$, T_S , c , в широком диапазоне температур.

Все вещества, которые можно использовать в качестве твердых охладителей для различных технологических и конструкторских разработок, условно делятся на три группы:

- вещества, дающие при охлаждении до температуры 18–20 °С конденсированную фазу, состав которой совпадает с составом исходного охладителя, например, хлорид аммония;
- вещества, которые при охлаждении до температуры 18–20 °С дают конденсированную фазу, не совпадающую с составом исходного материала:
 - оксалат аммония;
 - карбонат аммония;
 - щавелевая кислота;
 - вода;
- вещества, дающие при разложении неконденсирующиеся газы.

Поскольку ряд ГГ предназначен для наддува объемов, в течение определенного, иногда достаточно продолжительного, времени должно поддерживаться заданное давление, то, очевидно, наиболее ценными являются вещества третьей группы, так как при их охлаждении не выделяется теплота конденсации, с одной стороны, и не изменяется во времени объем газов — с другой.

Нужно отметить, что материалы из первых двух групп можно перевести в третью, вводя в состав охладителя соответствующие добавки. Ниже в специальном разделе будут представлены материалы по практической реализации некоторых приемов такого перевода.

Обобщая сказанное, можно отметить, что выбор охладителя представляет собой многоступенчатый процесс, требующий знания ряда физико-химических характеристик веществ, умения оптимизировать их уровень с точки зрения получения максимальной эффективности в ГГ заданной массы, габаритных размеров и условий их функционирования.

Некоторые характеристики возможных охладителей можно оценивать, применяя классические методы термодинамических расчетов, например состав газов при заданных значениях p , T , а по рассчитанному составу — молекулярную массу и соответственно газопроизводительность. Эмпирические правила можно применять для оценки предельных значений q . Основная же масса параметров требует экспериментального определения, причем в условиях, близких к условиям работы их в ГГ. Таковой является, в первую очередь, массовая скорость разложения, температура поверхности разложения, реальные значения q , степень обратимости реакции при охлаждении. Исходя из этого, выбирали и разрабатывали экспериментальные методы определения параметров веществ, характеризующих их эффективность как охладителей, и зависимостей этих параметров от плотностей теплового потока и величины давления.

Безусловно, самую надежную информацию об эффективности вещества как охладителя можно получить непосредственными испытаниями в ГГ. Однако изготовление изделий из исследуемого вещества, причем в значительных количествах, представляет собой самостоятельную задачу, связанную с отработкой технологических режимов изготовления. К тому же сами стендовые испытания более трудоемки и требуют большего количества материалов. В этой связи разработка экспрессных методов определения основных характеристик веществ и нахождение связей между ними и эффективностью вещества как охладителя в ГГ более оправданы, особенно на этапе расчетно-проектных работ.

В качестве основы экспериментальных исследований выбраны методы линейного пиролиза (ЛП) и тройного теплового моста (ТТМ). В некоторых случаях использовались классические методы термического анализа ДТА и ДСК.

§ 1.2. Методы исследования физико-химических свойств охладителей

1.2.1. Линейный пиролиз. Линейным пиролизом принято называть стационарное одномерное распространение фронта реакции разложения в конденсированном веществе при наличии постороннего источника тепла. С явлением ЛП мы встречаемся в тех случаях, когда на поверхность вещества, способного к эндо- или экзотермическому превращению с образованием большого количества газообразных продуктов, поступает тепловой поток с достаточно высокой плотностью. ЛП, таким образом, реализуется во многих теплонапряженных процессах, к которым можно отнести и работу охладителей в НТГГ. Методом ЛП можно определять эффективные параметры разложения в интервале температур и скоростей, не доступном для классических методов химической кинетики.

Идея ЛП, впервые предложенная Шульцем и Деккером [3], в дальнейшем получила развитие в работах ряда советских и зарубежных авторов [4–8]. Существует множество вариантов конструктивных схем установок ЛП, отличающихся способом подвода тепла к пиролизуемому образцу, кинематическими схемами перемещения образца, измерительным трактом. Детальный анализ достоинств и недостатков различных установок приведен в работе [9]. Нами рассмотрено три различных варианта установок, позволяющих широко использовать возможности ЛП. На рис. 1 представлена блок-схема установки, в качестве источника тепла в которой применен массивный медный блок.

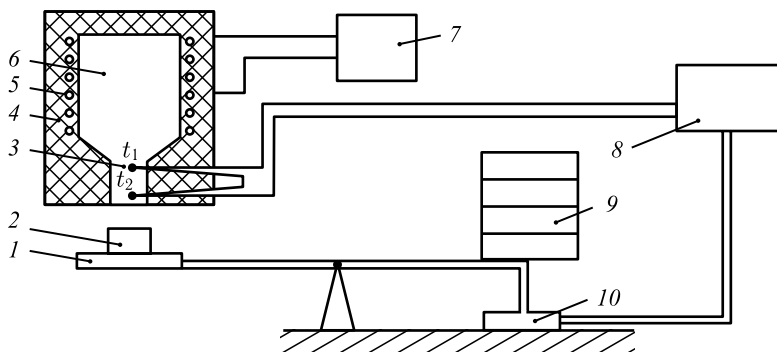


Рис. 1. Блок-схема установки ЛП с источником тепла

Образцы 2 исследуемого вещества диаметром 15 мм, высотой 20 мм устанавливались в держатель 1 и под действием усилия, создаваемого грузами 9, прижимались к нагретому блоку 6, в котором выполнено утонение 3 для запрессовки термопар. Блок из меди,

теплоизолированный со всех сторон асбестом 4, нагревался до требуемой температуры нихромовой спиралью 5, подача напряжения на которую задавалась терморегулятором 7. Запись сигналов с термопар T_1 , T_2 и дифференциальной термопары ΔT , а также с датчика перемещения 10 осуществлялась на шестиканальном самописце Н-338-68 8.

Величину теплового потока со стороны нагревателя в образец рассчитывали по соотношению $q_S = \lambda_\mu \Delta T / l$, где λ_μ — коэффициент теплопроводности материала блока; l — расстояние между термопарами T_1 и T_2 ; температуру поверхности блока T_0 — на основании равенства тепловых потоков в блоке (для используемых в данной работе размеров блока $T_0 = T_1 - 1,1 \Delta T$); температуру поверхности образца — по методу, предложенному в работе [7]. Принимая $\nu = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, из уравнения теплового баланса при пиролизе $\lambda_r(T_0 - T_S)/z = u\rho[c(T_S - T_\infty) + q]$ и выражения, полученного Кентреллом для толщины газовой прослойки z при пиролизе твердого вещества [10] $\left(z = \frac{3}{32} \frac{\pi u \rho d^4}{W}\right)$, можно получить

$$0,49 \frac{\dot{m}^{4/3} d^{4/3}}{W^{1/3}} = \frac{\lambda_r(T_0 - T_S)}{c(T_S - T_\infty) + q},$$

где λ_r — коэффициент теплопроводности газа в прослойке; W — усилие поджатия образца; d — диаметр образца. Построив график в координатах $\frac{0,49 \dot{m}^{4/3} d^{4/3}}{W^{1/3}}$ и T_0 , можно определить T_S и $L = c(T_S - T_\infty) + q$.

Для подтверждения полученных на используемой установке результатов были определены некоторые параметры пиролиза изученного ранее полиметилметакрилата. Хорошая согласуемость этих данных с известными из работы [11] может служить определенным доказательством представительности методики (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные результаты определения параметров пиролиза полиметилметакрилата

Параметр	Данные ФНПЦ «Алтай»	Данные работы [11]
Температура поверхности, К	708	673–863
Энергия активации, кДж/моль	184,22	180,03±12,56
Предэкспонента, с ⁻¹	11,57	12,51±1
Скорость пиролиза, м/с, при температуре, К:		
673	0,006М10 ⁻³	0,01М10 ^{-3*}
773	0,08М10 ⁻³	0,1М10 ^{-3*}

* — данные взяты из графика, приведенного в работе [11]

Одним из недостатков рассмотренной установки является невозможность определения параметров пиролиза материалов при повышенных давлениях, т. е. в условиях, близких к функционированию охладителей в НТГГ. В целях компенсации этого недостатка параллельно с описанным использовался вариант установки, в которой нагревателем служил CO_2 -лазер с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм. Верхняя граница теплового потока достигла $35 \cdot 10^4$ Вт/м².

Принцип действия экспериментальной установки (рис. 2) заключается в следующем. Излучение лазера 1, проходя через диафрагму 2, окно 3 (сделано из монокристалла иодида цезия толщиной 20 мм), в камере 4 попадает на поверхность испытуемого образца 5, закрепленного в съемной пробке 7 на специальном держателе 6. Уровень давления в камере в диапазоне 0,1–2,5 МПа регулируется вентилем 10 редуктора 12, установленного на баллоне 13 с инертным газом. Для сброса газа предусмотрен вентиль 11. При снятой пробке лазерный луч проходит через камеру и попадает на головку 8 измерителя мощности ИМО-2 9. Лазер, камера и головка ИМО-2 устанавливаются на оптическом рельсе. Лазер закрепляется на двух юстировочных столиках для обеспечения соосности луча по отношению к поверхности образца охладителя. Время облучения образца задается электромагнитным затвором и измеряется электронным хронометром 15. Запуск установки осуществляется с пульта 14.

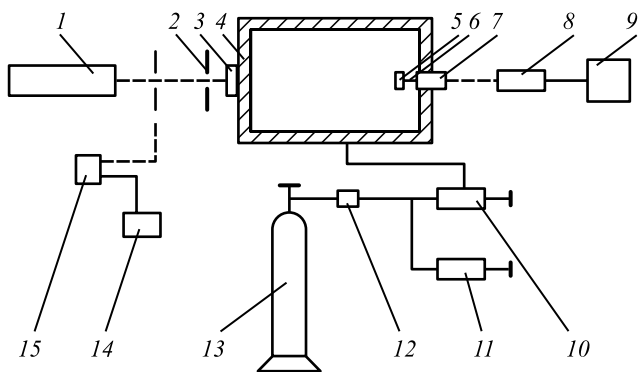


Рис. 2. Блок-схема установки ЛП под давлением

Процесс разложения охладителя включает в себя три стадии: прогрев образца до температуры начала разложения τ_1 , период установления стационарного режима $\tau_{\text{уст}}$ и стационарный режим пиролиза τ . В работе [9] показано, что $\tau_1 \approx 10^{-3}$ с, $\tau_{\text{уст}} \approx 0,2\text{--}0,5$ с. Поскольку для исследуемых материалов данные по теплофизическим свойствам, как правило, отсутствуют и невозможно точно рассчитать

τ_1 и $\tau_{\text{уст}}$, то с целью уменьшения их влияния при определении параметров стационарного пиролиза время облучения составляло 20 с, т. е. $\tau \gg \tau_1 + \tau_{\text{уст}}$.

В рассматриваемой установке система непосредственной записи потери массы во времени отсутствует, так как при экспериментах под давлением трудно обеспечить герметизацию камеры. Массовая скорость пиролиза определялась как отношение изменения массы образца за время облучения: $\dot{m} = \frac{m_1 - m_2}{S\tau}$, где m_1, m_2 — масса образца до и после облучения. Методическая погрешность определения $\dot{m}$ равна 2,5 %.

На основании баланса энергии на площади поверхности разлагающегося образца по измеренным значениям падающего теплового потока q_S и $\dot{m}$ рассчитывалось тепло, идущее на прогрев и разложение охладителя,

$$[c(T_S - T_0) + q] = q_S / \dot{m}.$$

При исследовании некоторых материалов использовалась установка, отличающаяся от описанной выше тем, что вместо массивного нагревателя применялась нихромовая пластина, обогреваемая джоулевым теплом. Благодаря тому, что пластина нагревателя помещалась между таблетками охладителя, все тепло, значение которого легко рассчитать из разности показаний на нагревателе и силы тока по формуле Джоуля–Ленца, удалось направить на разложение охладителя. Значения тепловых потоков были реализованы до $150 \cdot 10^4$ Вт/м².

1.2.2. Калориметрическая установка на основе метода тройного теплового моста. Из широкого круга калориметрических и термоаналитических методов и установок нами было выбрано устройство (рис. 3), реализующее принцип тройного теплового моста [12], так как только с его помощью при небольшом изменении условий эксперимента можно быстро и с хорошей точностью получить сведения и о теплоемкости материалов, и о тепловых эффектах процессов, протекающих в них. Метод ТТМ является одним из вариантов ДТА.

К медному основанию 14 на одинаковом расстоянии от центра и друг от друга приварены три одинаковых копелевых стержня 3, выполняющих роль тепловых мостов (концентраторов теплового потока). К концам стержней прикреплены одинаковые чашки 12 объемом около 2 см³. Система чашка (медь)–стержень (копель)–основание (медь) представляет собой дифференциальную термопару. К наружной поверхности чашек приварены один константановый и два медных провода 11, причем один из медных проводов используется как вывод дифференциальной термопары, а другой вместе с константановым образует простую термопару для измерения абсолютной температуры чашки. Чашки со стержнями находятся в тепловом экране 13 (медный блок с тремя отверстиями), закрытом крышкой 10. Все элементы блока укреплены

который вставляется в чашку. В этом случае значение dH_x/dT представляет собой сумму производных по температуре энтальпий вещества и контейнера. Последнюю можно рассчитать по массе контейнера и теплоемкости его материала или определить в отдельном опыте.

Для исследования термодинамики превращений веществ, термолит которых сопровождается газовыделением, использовались ампулы 4 из нержавеющей стали (рис. 4). Вместимость ампул составляет $0,9 \text{ см}^3$, предельное давление — до 15 МПа. Через отверстие отрезка 2 в крышке 3 в ампулу вводится образец 5, масса которого определяется по разности масс заполненной и пустой ампул. Отрезок заваривается, и герметичная ампула помещается в чашку калориметра (герметичность контролируется постоянством массы до и после опыта). Сверху вставляется медное кольцо 1, которое необходимо для выравнивания начальных значений дифференциальных термоЭДС между образцом и эталоном, обусловленных значительной разностью их масс.

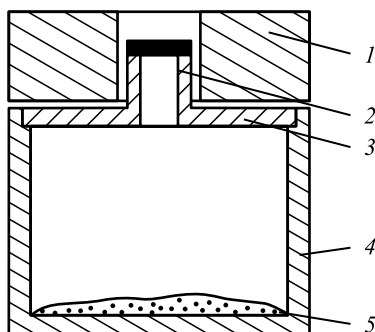


Рис. 4. Вид ампулы для проведения термического анализа вещества под давлением

Газификация вещества в ампуле происходит под давлением самогенерируемой атмосферы (до 10 МПа), что примерно соответствует условиям работы охладителей в НТГГ и кроме того значительно повышает точность определения энтальпий разложения, так как продукты термолитиза не удаляются из зоны реакции. Последнее обстоятельство дает еще дополнительную возможность: если измерительный блок с ампулой после опыта охладить (например жидким азотом) и снова нагреть, то сконденсировавшиеся газы дадут на термограмме пики, расположение которых зависит от природы газа, а значение ΔH — от его массы.

Такой способ проведения эксперимента с повторным нагревом позволяет устанавливать схемы термораспада как отдельных компонентов охладителей, так и некоторых их смесей [13]. Достоверность

результатов, полученных таким способом, была подтверждена газохроматографическим и масс-спектрометрическим методами.

В настоящее время на основе метода ТТМ разработан и создан полностью автоматизированный калориметр, управление работой которого, обработка и выдача экспериментальных данных в виде таблиц и графиков осуществляется микроЭВМ [14].

Технические характеристики калориметра

Диапазон рабочих температур	80–700 К
Объем держателя образца	2 см ³
Диапазон изменения скорости нагрева	0,2–8,0 К·мин ^{–1}
Чувствительность	0,013 Дж·К ^{–1}
Погрешность измерений	1–4 %

Основные достоинства калориметра заключаются в отсутствии необходимости проведения калибровки установки, так как она уже содержит внутренний эталон (обычно медь); малой продолжительности опыта; относительной простоте устройства; небольшой массе исследуемого вещества.

§ 1.3. Физико-химические свойства индивидуальных охлаждающих веществ

В период работы над проблемой создания твердых охладителей методами ДТА или ТТМ обследовано более 200 веществ с условной формулой $C_xH_yN_zO_k$. Некоторые заслуживающие внимания соединения с указанием параметров термоллиза, позволяющих проводить предварительную оценку их эффективности во вновь разрабатываемых конструкциях НТГГ, представлены в табл. 2. Видно, что по комплексу показателей наиболее пригодны для использования в НТГГ в качестве охлаждающих материалов карбамид, карбонат, бикарбонат и оксалат аммония.

Карбамид. Белый кристаллический порошок с химической формулой NH_2CONH_2 , $\rho = 1,335$ г/см³, молекулярной массой 60,05. Согласно литературным данным карбамид разлагается с образованием аммиака, диоксида углерода, биурета, циануровой кислоты. Возможно также получение продуктов амминирования циануровой кислоты: аммелина, меламина и др.

Для определения параметров термического разложения под давлением самогенерируемой атмосферы брали образец карбамида массой 24,8 г, который разлагался на установке ТТМ со скоростью нагрева

Таблица 2. Термические характеристики возможных компонентов охладителей

Вещество	При постоянном давлении (ДТА)		При постоянном объеме (ТТМ)	
	Температурный диапазон, К	Тепловой эффект, кДж/моль	Температурный диапазон, К	Тепловой эффект, кДж/моль
Бикарбонат аммония	340–473	209	340–473	151
Карбонат аммония	290–373	235	340–363	184
Карбонат аммония	290–350	153	290–350	143
Оксалат аммония моногидрат	380 (дегидратация) 490–538	59,6 280	403 (дегидратация) 473–543	53,6 216
Родизанат аммония	490–543	86	—	—
Щавелевая кислота дигидрат	—	—	370 (дегидратация) 370–540	— 190
Карбонат гуанидина	440–540	226–249	460–500	166
Формиат гуанидина	470–570	198	—	—
Формиат гидразина	470–600	147	—	—
Гуанидин щавелево-кислый	390–600	261	—	—
Аминогуанидин солянокислый	395–660	210	—	—
Карбамид	400–650	80	380–670	69
Циануровая кислота	630–670	270	600–670	81
Формил мочевины	450–590	140	—	—
Оксалат мочевины	435–500	282	420–540	201
Формиат аммония	—	—	390–550	109
Ацетондикарбоновая кислота	—	—	340–420	13,4
N-метилмочевина	370–600	110	—	—

Т а б л и ц а 2. Продолжение

Вещество	При постоянном давлении (ДТА)		При постоянном объеме (ТТМ)	
	Температурный диапазон, К	Тепловой эффект, кДж/моль	Температурный диапазон, К	Тепловой эффект, кДж/моль
Парабоновая кислота	420–660	65,8	—	—
Барбитуровая кислота	510–700	37,7	—	—
Гликолевая кислота	340–590	52	—	—

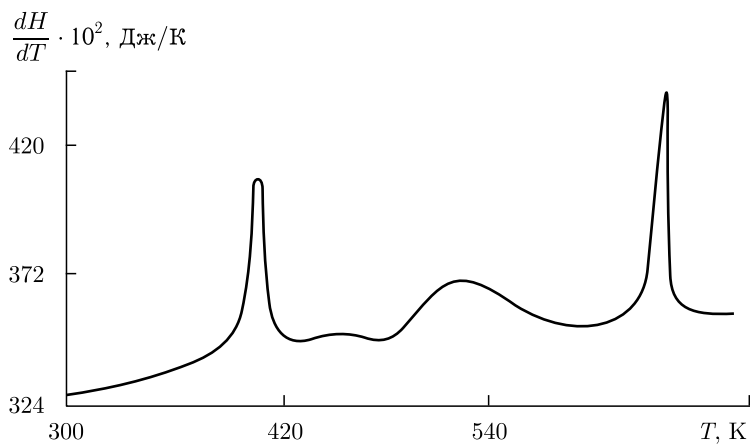
2 К/мин. После разложения ампулы с исследуемым веществом охлаждалась и вновь подвергалась нагреву (рис. 5).

Первый пик (406 К) относится к плавлению карбамида. Два следующих (453 и 533 К) соответствуют разложению расплава с отщеплением аммиака, образованием биурета, а затем циануровой кислоты. Тепловой эффект в интервале температур 363–603 К составляет 892 кДж/кг. При 641 К циануровая кислота разлагается. Суммарный тепловой эффект в интервале температур 363–673 К составляет 1148 кДж/кг. При охлаждении ампулы образовалось 14 мг карбамата аммония, разлагающегося при 393 К (см. рис. 5, б), что составляет 87 % от теоретически возможного.

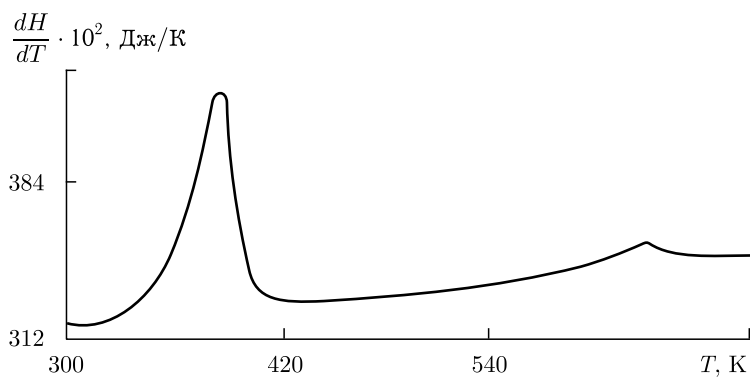
На установке ЛП (первый вариант) определены значения основных параметров пиролиза карбамида в зависимости от плотности теплового потока (рис. 6):

температура поверхности	420,5 К
плотность образца	$1,3 \cdot 10^3$ кг/м ³
зависимость $\dot{m} = f(q_s)$	$1/(0,03 \cdot 10^5 q_s + 0,18)$ кг/(с·м ²)
тепловой эффект при $q_s = 4 \cdot 10^5$ Вт/м ²	–126,2 кДж/кг
массовая скорость при $q_s = 4 \cdot 10^5$ Вт/м ²	3,17 кг/(с·м ²)

Эндоэффект карбамида, сопровождающий пиролиз, значительно меньше определенного на установке ТТМ. Необычна и зависимость массовой скорости пиролиза от теплового потока: с ростом q падает $\dot{m}$. Это объясняется следующими причинами. Под действием теплового потока прижатый с определенным усилием к нагретому блоку образец



а



б

Рис. 5. Термограмма разложения карбамида: исходный образец (а) и продукты термолитиза (б)

карбамида плавится и частично разлагается. Под давлением груза расплав выдавливается и разбрызгивается (диспергируется), не успев полностью разложиться. Таким образом, линейная скорость перемещения образца, фиксируемая в эксперименте, складывается из сумм скоростей термического разложения $u_{т.р}$ и диспергирования u_d , $u = u_{т.р} + u_d$.

Расплавленный слой на поверхности образца является своеобразным тепловым экраном, препятствующим изменению температуры под слоем расплава: увеличение плотности теплового потока повышает

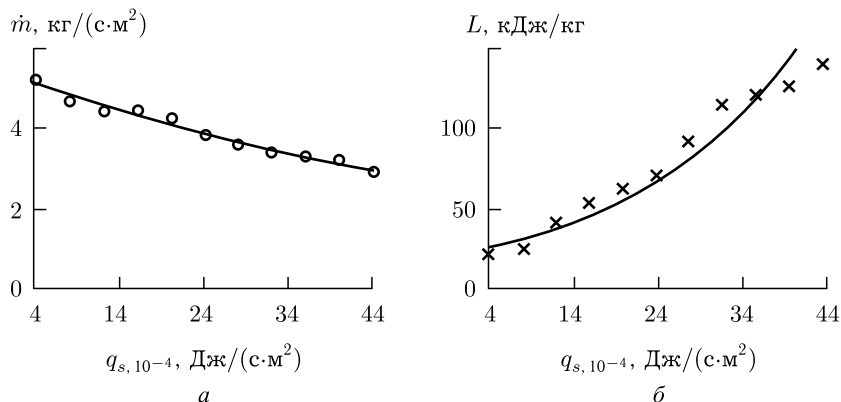


Рис. 6. Зависимость массовой скорости $\dot{m}$ (а) и теплового эффекта $L = c\Delta T + q$ (б) пиролиза карбамида от плотности теплового потока

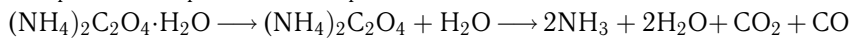
степень испарения (разложения) карбамида с поверхности. Поскольку разложение карбамида сопровождается поглощением тепла, с увеличением доли разложившегося вещества поток тепла в глубь образца будет снижаться, следовательно, будет уменьшаться толщина расплава и, как следствие, u_d . Так как $u_d \gg u_{т.р}$, скорость пиролиза должна уменьшаться с увеличением q_s , т. е. $u_{т.р}$ увеличивается, а u_d уменьшается. Это, в свою очередь, приводит к увеличению L (см. рис. 6).

Влияние давления на тепловой эффект термоллиза карбамида было оценено методом ДСК в атмосфере аргона. Суммарное значение эндоэффекта разложения уменьшается с увеличением давления (1334 и 1094 кДж/кг при 0,1 и 1,5 МПа соответственно), что можно объяснить с позиции принципа Ле-Шателье.

Значение эндоэффекта при давлении 1,5 МПа хорошо согласуется со значением эндоэффекта, полученного на установке ТТМ в герметичной ампуле при давлении самогенерируемой атмосферы (1148 кДж/кг).

Оксалат аммония моногидрат (ОАМ). Белый кристаллический порошок с химической формулой $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho = 1,50 \text{ г/см}^3$, $M = 142,11$. Разложение ОАМ проводилось на установке ТТМ. Масса образца 18,4 мг, скорость нагрева 2 К/мин. Так же, как и при пиролизе карбамида, после разложения ампула с веществом охлаждалась и вновь подвергалась нагреву.

Первый эндопик (400 К) на рис. 7 относится к дегидратации ОАМ, который затем разлагается при 505 К:



В области температур 370–550 К поглощается 1521 кДж/кг тепла. Экзоэффект при 633 К соответствует реакции оксида углерода с водой: $\text{CO} + \text{H}_2\text{OCO}_2 + \text{H}_2$.

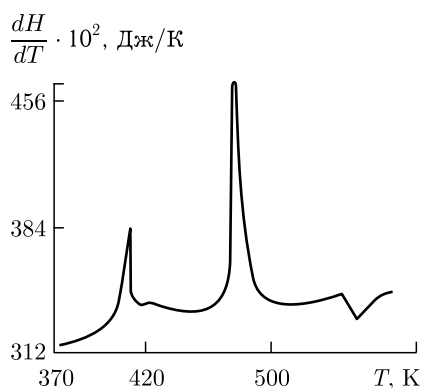


Рис. 7. Термограмма разложения ОАМ

При конденсации продуктов пиролиза ОАМ образуются аммонийные соли угольной кислоты, разлагающиеся в области температур 330–450 К (с пиком при 350 К) [15]. На установке ЛП определены основные параметры пиролиза ОАМ в зависимости от плотности теплового потока (рис. 8):

температура поверхности	408,8 К
плотность образца	$1,38 \cdot 10^3$ кг/м ³
зависимость $\dot{m} = f(q_s)$	$1,88 \cdot 10^{-7} q_s^{1,086}$ кг/(с·м ²)
тепловой эффект при $q_s = 4 \cdot 10^5$ Вт/м ²	–1145,9 кДж/кг
массовая скорость при $q_s = 4 \cdot 10^5$ Вт/м ²	0,349 кг/(с·м ²)

Эндоэффект при пиролизе значительно меньше, чем при термоллизе материала в герметичной ампуле. На наш взгляд это связано с тем, что первой фазой разложения ОАМ является отщепление кристаллизационной воды. Пары воды, истекая из газового зазора между поверхностями нагревательного блока и образца, вызывают диспергирование последнего, что наблюдается визуально. С увеличением потока тепла скорость отщепления воды увеличивается, соответственно возрастает и степень диспергирования, в результате чего наблюдаемая линейная скорость перемещения образца увеличивается. Так как степень диспергирования исходного вещества увеличивается, то, очевидно, доля разложившегося вещества уменьшается, т. е. тепловой эффект пиролиза снижается. На установке ЛП (второй вариант) под действием лазерного излучения определено влияние давления на параметры пиролиза ОАМ. Изменение массовой скорости от давления показано на рис. 9.

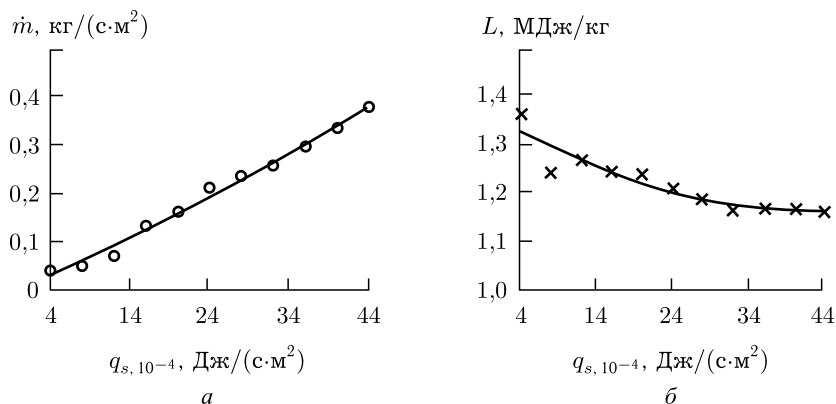


Рис. 8. Зависимость массовой скорости $\dot{m}$ пиролиза ОАМ (а) и теплового эффекта $L = c\Delta T + q$ (б) от плотности теплового потока

Сравнивая результаты, представленные на рис. 8, а и 9, а, можно заключить, что с увеличением давления скорость пиролиза ОАМ уменьшается. Отличие наклона кривых, полученных на разных установках, по-видимому, связано с тем, что при облучении образцов охлаждаителя часть лучевой энергии расходуется на отражение, хотя на оси абсцисс отложена полная энергия лазера, направленная на поверхность образца. Оценки доли отраженного потока при значении телесного угла 40° составляют для разных охлаждаителей 8–10 %. Трансформация q_s на 10 % приближает наклон кривых на рис. 9, б, в, г к линии, полученной при пиролизе на блоке.

Расчет значения поглощенной теплоты при пиролизе ОАМ по уравнению теплового баланса показывает, что с ростом давления L в выражении $L = c(T_s - T_0) + q$ имеет тенденцию к увеличению.

Оценка влияния давления на непосредственно измеряемое значение L , проведенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере аргона, свидетельствует об обратном: с увеличением давления L уменьшается и составляет 1967 кДж/кг при $p = 0,1$ МПа и 597 кДж/кг при $p = 1,5$ МПа. На установке ТТМ под давлением самогенерируемой атмосферы $L = 1521$ кДж/кг, т. е. меньше, чем при $p = 0,1$ МПа.

Данная ситуация может быть объяснена также наличием эффекта диспергирования: с увеличением давления степень диспергирования уменьшается и увеличивается степень непосредственного разложения материала.

Карбонат аммония (КА). Белые кристаллы с химической формулой $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\rho = 1,475$ г/см³, $M = 96,09$. С завода-изготовителя

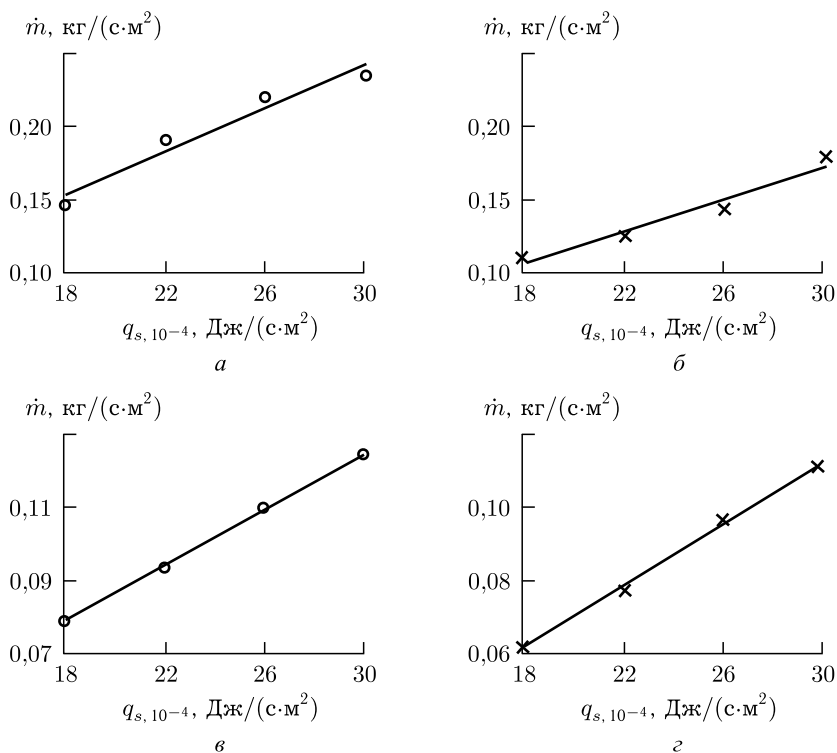


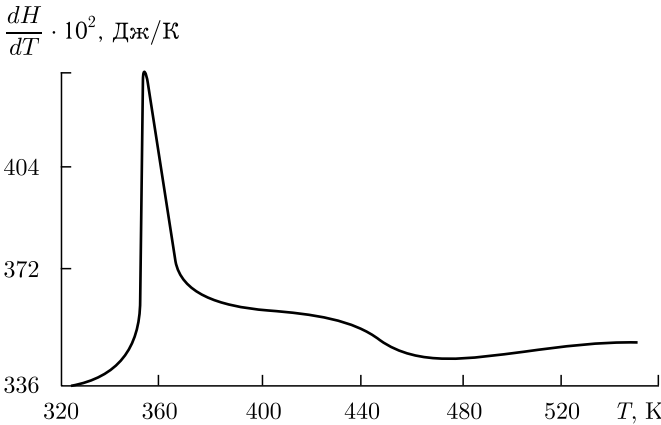
Рис. 9. Зависимость массовой скорости пиролиза ОАМ от теплового потока при давлениях, МПа: 0,1 (а); 0,5 (б); 1,0 (в); 2,0 (г)

КА поступает в виде крупных агломератов (кусков) размером 20–50 м. Разлагается по схеме $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

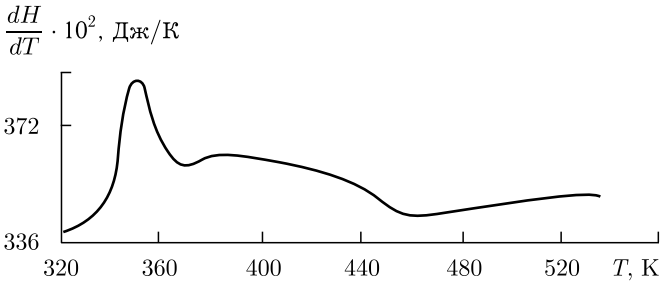
На рис. 10 показана термограмма разложения КА в установке ТТМ. Масса образца составляет 16,1 мг, скорость нагрева — 2 К/мин. Карбонат аммония обнаруживает полную обратимость реакции разложения. Некоторое различие в температурах первых пиков (356 К у исходного и 353 К у сконденсировавшегося) обусловлено разной дисперсностью разлагающихся образцов. Теплота газификации составила 1904 кДж/кг.

На установке ЛП с ленточным нагревателем получена зависимость массовой скорости пиролиза КА от плотности теплового потока.

В исследованной области зависимость разложения КА от плотности теплового потока линейная. Это свидетельствует о том, что теплота, расходуемая на прогрев и разложение материала, является значением постоянным и составляет (1822 ± 75) кДж/кг, что удовлетворительно согласуется с данными ТТМ (1904 кДж/кг). В данном



а



б

Рис. 10. Термограмма разложения КА: исходный образец (а); продукты термолитиза (б)

$q_s \cdot 10^4$, Вт/м ²	8,7	9,4	18,7	24,5	24,7	27,8	31,5	41,3	42,4	51,2	63	114
$\dot{m} \cdot 10^{-3}$, кг/(с·м ²)	0,5	0,5	1	1,4	1,4	1,6	1,7	2,1	2,4	3	3,5	6,4

варианте установки при расчете плотностей теплового потока влияние газовой прослойки между поверхностями пиролизуемого образца и пластиной нагревателя и диссипация тепловой энергии в элементы конструкции не учитывались. Тепловой поток определялся по измеренным значениям напряжения и силы тока, потребляемым нагревателем.

За температуру поверхности принималась температура нагревателя 403–440 К.

Бикарбонат аммония (БА). Белый кристаллический порошок с химической формулой $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, $\rho = 1,586 \text{ г/см}^3$, $M = 76,06$. Согласно работе [15] БА разлагается по схеме $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Термограммы разложения БА и КА идентичны: на кривой ДТА присутствует один пик в диапазоне температур 364–370 К. Эндотермический эффект разложения составляет 1230–1250 кДж/кг. Реакция разложения, как и в случае КА, полностью обратима. Результаты определения параметров пиролиза БА, полученные на установке ЛП с нагревательным массивным блоком, показаны на рис. 11 и приведены ниже.

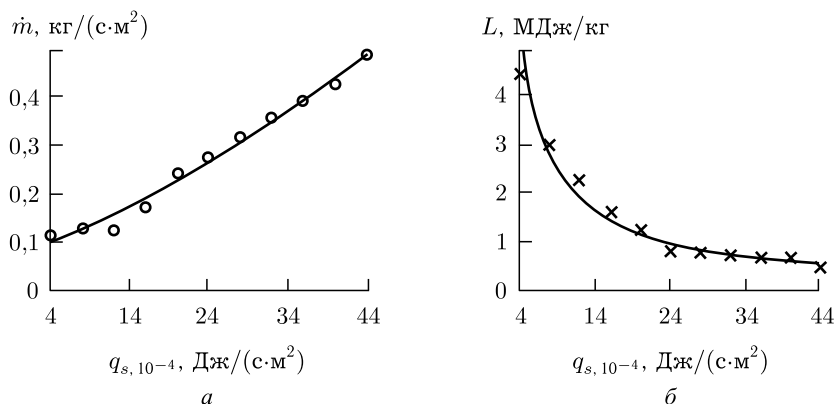


Рис. 11. Зависимость массовой скорости $\dot{m}$ пиролиза БА (а) и теплового эффекта L (б) от плотности теплового потока

температура поверхности	360,9 К
плотность образца	$1,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$
зависимость $\dot{m} = f(q_s)$	$4,14 \cdot 10^{-12}; q_s^{1,99} \text{ кг/(с·м}^2\text{)}$
тепловой эффект при $q_s = 4 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$	–689,7 кДж/кг
массовая скорость при $q_s = 4 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$	0,58 кг/(с·м ²)

Характер зависимости скорости пиролиза образца от уровня теплового потока обычный, т.е. с увеличением плотности потока скорость возрастает, причем очень быстро: показатель степени практически равен двум.

Известно [15], что БА начинает сублимировать уже при низких температурах (300–320 К). Зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается соотношением

$$\ln p = 29,8267 - \left(\frac{7687,4118}{T} \right).$$

Для сублимирующих веществ температура поверхности должна соответствовать упругости насыщенных паров сублимата, равной давлению в газовом зазоре [7]: $p = p_0 + W/S$, где p_0 — давление окружающей среды.

Если бы БА только сублимировал, то T_s должна была быть равна 337,8 К, а теплота, рассчитанная по уравнению Кнудсена-Клапейрона $L = T \frac{dp}{dT}(V_2 - V_1)$, — 780 кДж/кг. При пиролизе этому значению соответствует теплота, поглощаемая термолизом образца при плотности теплового потока $q_s = 3 \cdot 10^5$ Вт/м².

С увеличением q_s значение L падает и наоборот. Данная ситуация, вероятно, связана с тем, что при малых значениях скорости пиролиза (малые значения q_s) образец большее время находится под воздействием теплового потока и в этом случае материал не только сублимирует, но и разлагается: $L > L_{\text{субл}}$. С увеличением плотности теплового потока время пребывания образца под воздействием тепла уменьшается и все меньше материала успевает разложиться: $L \rightarrow L_{\text{субл}}$. С дальнейшим ростом теплового потока и соответственно с увеличением массы сублимата начинает сказываться эффект диспергирования, что приводит к снижению потребляемого на пиролиз тепла: $L < L_{\text{субл}}$.

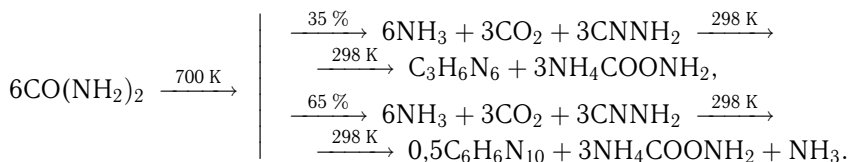
На установке ЛП с нагревом излучателем было определено влияние давления на параметры пиролиза БА. Скорость пиролиза БА (как и ОАМ) с ростом давления незначительно уменьшается. Это вполне объяснимо с точки зрения вклада процессов сублимации и диспергирования при пиролизе исследуемого вещества. В отличие от ОАМ тепловой эффект пиролиза с ростом давления практически не изменяется, что легко объясняется с точки зрения Ле-Шателье. Аналогичные данные получены методом ДСК.

Приведенные результаты показывают, что эндотермические превращения охладителей представляют собой сложный, многостадийный процесс, параметры которого в значительной степени зависят от условий его организации. Для максимального использования потенциальных возможностей химических охладителей в НТГГ проектирование генераторов необходимо проводить с учетом всех особенностей термолиза охладителей.

1.3.1. Схемы термолиза охладителей пороховых газов и их газопроизводительность. На основании комплексного анализа термограмм разложения охладителей и определения состава продуктов

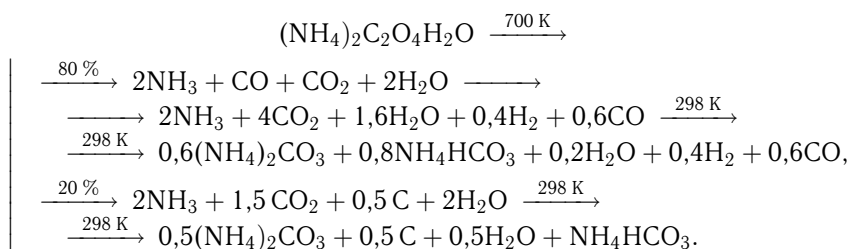
термолиза под давлением самогенерируемой атмосферы были составлены схемы термолиза ряда охладителей.

Карбамид [16, 17]:



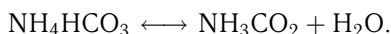
Результаты расчета по схеме: газопроизводительность (298 К) составляет 44 л/кг, газообразные продукты — аммиак.

Оксалат аммония моногидрат [18]:



Результаты расчета по схеме: газопроизводительность (298 К) составляет 137,6 л/кг, соотношение оксида углерода и водорода — 60 : 40.

Бикарбонат аммония. Реакция разложения полностью обратима и не зависит от давления:



Газопроизводительность (700 К) 884 л/кг; при 298 К равна нулю.

Карбонат аммония. Реакция разложения также полностью обратима:



Газопроизводительность при 298 К равна нулю. С учетом идентичности термолиза БА и КА дальнейшие работы с КА как с компонентом охлаждающих составов не проводились.

1.3.2. Теплоемкость охладителей. Как показано выше, при работе НТГГ энергия пороховых газов расходуется не только на пиролиз охладителей, но и на его нагрев до температуры разложения, причем эти затраты могут достигать 10–15 % от общего количества поглощаемого тепла. На установке ТТМ была определена теплоемкость некоторых соединений. Экспериментальные данные, воспроизводимость которых составляла $\pm 0,5\%$ с погрешностью не менее $\pm 5\%$, описывались кубическим уравнением $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$, где a , b , c и d — коэффициенты уравнения для исследованных веществ (табл. 3).

Таблица 3. Теплоемкость компонентов твердых охладителей

Вещество	Температура, К	Теплоемкость, Дж/(моль·К)			
		a	$b \cdot 10$	$c \cdot 10^4$	$d \cdot 10^7$
Карбамид	240–400	38,43	0,498	7,05	–8,61
Карбонат аммония	170–350	26,1	9,09	–13,7	15,4
Оксалат аммония, моногидрат	170–320	34,4	6,51	–6,92	7,93
Бикарбонат аммония	150–330	0,48	7,78	23,7	34,1

§ 1.4. Физико-химические свойства составных охладителей

Детальный анализ формы и размеров химических охладителей для НТГГ, проведенный в 70-х годах прошлого столетия основателем этого направления В. М. Анисимовым (ФГУП ФНПЦ «Алтай»), показал, что наиболее эффективно их применение в виде таблеток или гранул размерами 6–12 мм. В этом случае обеспечивается большая площадь поверхности теплообмена пороховых газов с охладителем при минимальных уровнях гидродинамического сопротивления в блоке охлаждения и исключается опасность слеживаемости охладителя, способствующей перекрытию проходного сечения тракта генератора, в результате чего может возникнуть аварийная ситуация. Однако применение гранул или таблеток выдвигает жесткие требования к прочностным характеристикам, так как в процессе транспортирования и эксплуатации НТГГ охладитель подвергается интенсивным механическим, температурным, эрозионным и другим воздействиям, в результате которых он может разрушаться, слеживаться, перекристаллизовываться. Кроме этого, НТГГ и, следовательно, элементы снаряжения должны сохранять весь комплекс свойств в течение длительного (до 20 лет) времени в условиях произвольного изменения температуры окружающей среды в диапазоне от -50 до $+50$ °С.

Опыт работы в области создания охладителей показывает, что удовлетворить указанный комплекс требований, применяя индивидуальные вещества, не представляется возможным. Необходим поиск методов придания выбранным охлаждающим веществам требуемых свойств.

1.4.1. Принципы компоновки охлаждающих составов. Фактическая прочность таблеток охладителей, спрессованных из индивидуальных веществ с оптимальной дисперсностью и влажностью, не отвечает требованиям по механической прочности большинства технических заданий на НТГГ. При осевом сжатии спрессованных таблеток из индивидуальных веществ фактическая прочность составляет:

карбамид — 13–15 МПа; оксалат аммония моногидрат — 9,5–10 МПа; карбонаты аммония — 10–11 МПа (согласно требованиям ТЗ нижний предел прочности для указанных веществ равен 15,5 МПа). Причем уже при малых сроках их хранения в естественных условиях прочность резко снижается.

Один из методов повышения прочности и стабильности прессованных порошкообразных материалов — это введение в их состав упрочняющих добавок-цементаторов (связующих) [19], основное назначение которых состоит в повышении прочности охладителей и ее сохранении в течение всего срока эксплуатации НТГГ при минимальном их содержании. При этом, находясь в составе охладителей, цементаторы не должны препятствовать разложению охлаждающих веществ при работе НТГГ.

В работе [20] рассмотрен ряд веществ в качестве возможных цементаторов. Из них нами выбрано два наиболее приемлемых для конструкторских разработок — связующее фенольное порошкообразное (СФП) и сополимер полиметилметакрилата с метакриловой кислотой (Витан-2М). Оптимальная массовая доля цементатора в составе составляет 5–6 %.

Для придания смеси требуемых технологических свойств в охлаждающий состав вводятся технологические добавки в количестве 0,5–1,0 % масс. [20].

Таким образом, рецептура охлаждающего состава следующая, %: охлаждающее вещество (основа) — 93–94,5; цементатор — 5–6; технологические добавки — 0,5–1.

При разработке охладителя для конкретных целей появляется необходимость улучшить тот или иной параметр термоллиза. В этом случае в состав могут вводиться модифицирующие добавки (катализаторы, ингибиторы, стабилизаторы).

1.4.2. Физико-химические свойства охлаждающих смесей.

Поскольку в состав охладителя цементатор входит в достаточно больших количествах, то, очевидно, он должен влиять на процесс термоллиза смеси.

Дериватографические исследования цементаторов СФП и Витана-2М выявили существенное отличие в характере их разложения: Витан-2М разлагается без образования твердого остатка в диапазоне температур 520–670 К; остаток при разложении СФП составляет 48,9–50 % при нагреве до 770 К и представляет собой весьма прочную спекшуюся пористую массу — продукт карбонизации связующего.

Анализ дериватограмм смесей различных охлаждающих веществ с цементаторами при варьировании их массовой доли от 3 до 10 % показал, что компоненты смеси не оказывают взаимного влияния:

разложение протекает в температурных областях, характерных для индивидуальных веществ, и сопровождается тепловыми эффектами, значение которых пропорционально массовой доле соединений в смеси.

На примере карбамида, ОАМ и БА рассмотрим особенности пиролиза каждого из них при добавке цементатора. Эксперименты проводили на установке с массивным нагревательным блоком.

Охладители на основе карбамида. Введение в состав охладителя СФП, которое, по данным ДТА, полностью не разлагается, приводит к следующему. При подходе фронта прогрева к частицам СФП последние карбонизируются и по мере распространения волны прогрева образуют жесткий термостойкий каркас. Вследствие увеличения расстояния между нагревателем и разлагающимся карбамидом, обусловленного образованием каркаса, количество теплоты, поступающее в глубь исходного вещества, уменьшается. Стационарный процесс пиролиза при фиксированном значении плотности теплового потока обусловлен тем, что при определенном размере каркаса он под действием продуктов плавления и разложения карбамида и приложенного груза

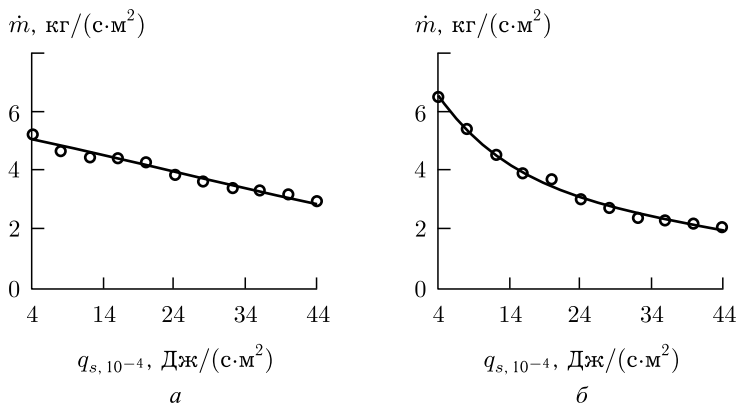
Таблица 4. Сводные результаты по пиролизу охладителей

Охладитель	Параметры пиролиза			
	T_s , К	L^* , кДж/кг	$\dot{m}^*$, кг/м ² ·с	$\dot{m} = f(q_s)$
Карбамид чистый	420,5	–126,2	3,17	$1/(0,03296 \cdot 10^{-5} q_s + 0,1828)$
с 5 % СФП	655,4	–205,1	1,95	$10/(0,9267 \cdot 10^{-5} q_s + 0,143)$
с 5 % Витана-2М	746,4	–143,1	2,78	$0,3516 \cdot 10^{-7} q_s^{1,41}$
Бикарбонат аммония чистый	360,9	–689,7	0,58	$4,14 \cdot 10^{-12} q_s^{1,99}$
с 5 % СФП	460,1	–3200,0	0,125	$1,643 \cdot 10^{-2} q_s^{0,157}$
с 5 % Витана-2М	748,1	–1072,4	0,373	$0,33 \cdot 10^{-5} q_s^{0,902}$
Оксалат аммония чистый**	408,8	–1145,9	0,349	$0,287 \cdot 10^{-6} q_s^{1,086}$
с 5 % Витана-2М	708,1	–703,7	0,568	$0,775 \cdot 10^{-6} q_s^{1,047}$

* — значения приведены при $q_s = 4 \cdot 10^5$ Дж/с·м²;

** — с СФП не разлагается

разрушается и диспергирует. В стационарном процессе сохраняется определенное расстояние между образцом и нагревателем (большее, чем при пиролизе чистого карбамида), объясняющее пониженный уровень скорости пиролиза.



Очевидно, чем выше плотность теплового потока, тем больше степень карбонизации, прочнее каркас и, следовательно, тем меньше скорость пиролиза. Нужно отметить, что при низких уровнях тепловых потоков, при которых не происходит или происходит незначительная карбонизация цементатора, режим пиролиза смеси лимитируется пиролизом карбамида, при этом массовая скорость может даже превышать скорость пиролиза чистого карбамида ввиду возможного диспергирования крупных фрагментов исходного материала, образованных механическим сцеплением частиц цементатора (рис. 12, а, б). Так как скорость пиролиза образца с увеличением плотности теплового потока уменьшается, то карбамид большее время находится под нагревом. Это приводит к увеличению степени разложения,

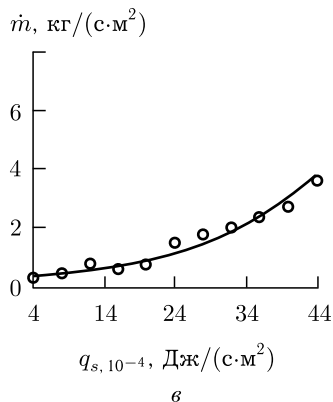


Рис. 12. Зависимость массовой скорости пиролиза смесей на основе карбамида чистого (а), с 5% СФП (б), с 5% Витана-2М (в) от плотности теплового потока

т. е. к увеличению значения теплопоглощения L (рис. 13, а, б). Такая интерпретация результатов подтверждается наблюдениями под микроскопом поверхности образцов, пиролиз которых искусственно прервали: отчетливо виден пористый каркас. Температура поверхности

разлагающегося вещества существенно выше (656 К), чем у чистого карбамида (420 К) (табл. 4).

Витан-2М, в отличие от СФП, разлагается полностью, причем предварительно частицы его подплавляются. В стационарном режиме, особенно при низких уровнях плотности теплового потока, поверхность пиролизуемого образца покрыта частицами цементатора и именно его

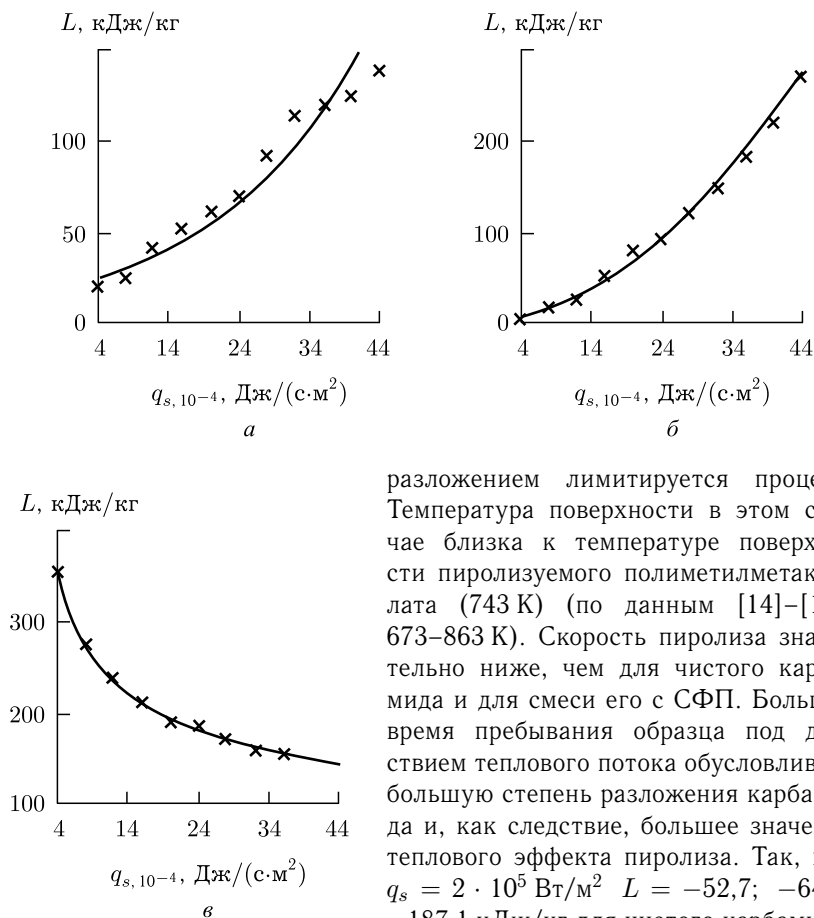


Рис. 13. Зависимость теплового эффекта пиролиза смесей на основе карбамида чистого (а), с 5 % СФП (б), с 5 % Витана-2М (в) от плотности теплового потока

разложением лимитируется процесс. Температура поверхности в этом случае близка к температуре поверхности пиролизуемого полиметилметакрилата (743 К) (по данным [14]–[16], 673–863 К). Скорость пиролиза значительно ниже, чем для чистого карбамида и для смеси его с СФП. Большее время пребывания образца под действием теплового потока обуславливает большую степень разложения карбамида и, как следствие, большее значение теплового эффекта пиролиза. Так, при $q_s = 2 \cdot 10^5$ Вт/м² $L = -52,7$; $-64,5$; $-187,1$ кДж/кг для чистого карбамида, с 5 % СФП и с 5 % Витана-2М соответственно. Увеличение q_s приводит к возрастанию толщины прогретого слоя и, следовательно, к увеличению слоя расплава. Система приходит в режим, близкий к режиму пиролиза чистого карбамида, т.е. в режим, в котором

значительную роль начинает играть диспергирование расплава. При $q_s = 4 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$ значения $\dot{m}$ и L образца с Витаном-2М становятся соизмеримыми с соответствующими значениями для индивидуального вещества (см. рис. 12, в, рис. 13, в).

Охладители на основе бикарбоната аммония. Добавка СФП к БА влияет на пиролиз так же, как и на пиролиз карбамида, однако, в отличие от последнего, где разрушение каркаса, видимо, происходит под действием расплава, при пиролизе БА образующийся в результате карбонизации СФП каркас разрушается под действием газообразных продуктов. Поскольку плотность газов намного меньше плотности расплава и они могут свободно истекать сквозь решетку каркаса, для разрушения последнего необходима большая его высота, чем в случае с карбамидом. Очевидно, что при этом количество теплоты, поступающей к исходному веществу, уменьшается в большей степени, поэтому скорость пиролиза БА при введении СФП снижается заметнее, чем у карбамида. Причем эта разница возрастает с увеличением плотности теплового потока (рис. 14).

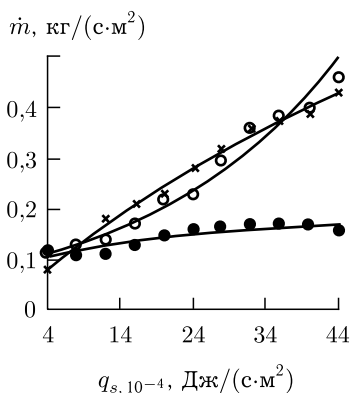


Рис. 14. Зависимость массовой скорости пиролиза смесей на основе БА чистого (○); с 5 % СФП (●) и 5 % Витана-2М (×) от плотности теплового потока

Эту разницу, а также слабую зависимость массовой скорости пиролиза от плотности теплового потока можно объяснить тем, что с увеличением q_s растет степень карбонизации СФП, увеличивается прочность каркаса, и для разрушения его в целях обеспечения стационарного процесса требуется большая высота. Следовательно, с увеличением q_s в результате образования более прочного каркаса увеличивается расстояние между поверхностью нагревателя и исходным веществом, и тепла к нему поступает меньше, чем без каркаса. Большее время пребывания

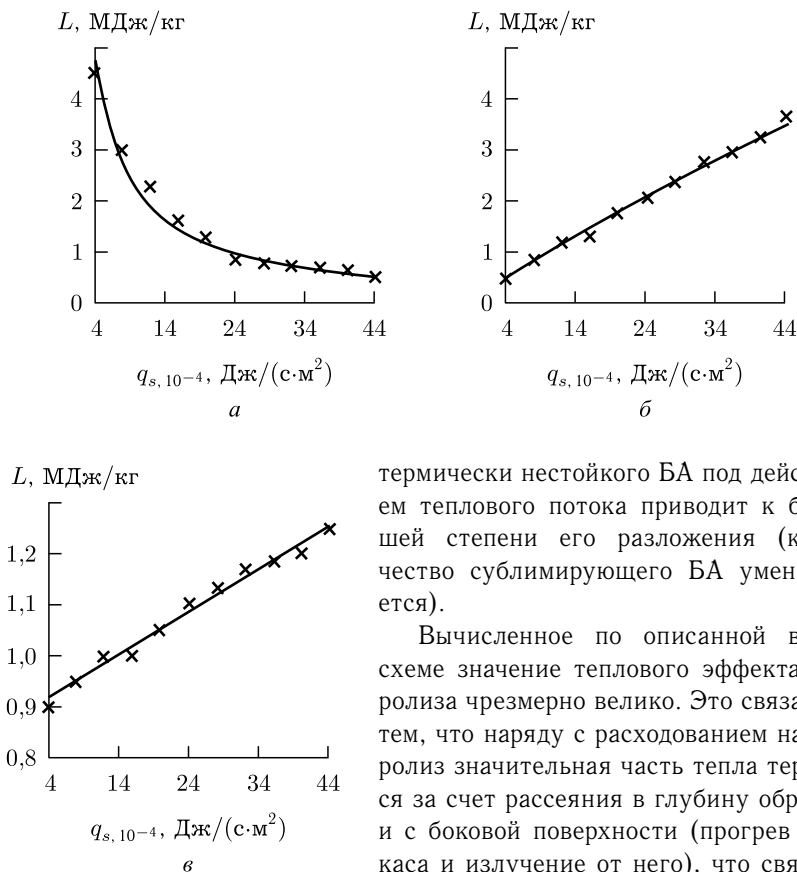


Рис. 15. Зависимость теплового эффекта пиролиза смесей на основе БА чистого (а); с 5 % СФП (б) и 5 % Витана-2М (в) от плотности теплового потока

термически нестойкого БА под действием теплового потока приводит к большей степени его разложения (количество сублимирующего БА уменьшается).

Вычисленное по описанной выше схеме значение теплового эффекта пиролиза чрезмерно велико. Это связано с тем, что наряду с расходом на пиролиз значительная часть тепла теряется за счет рассеяния в глубину образца и с боковой поверхности (прогрев каркаса и излучение от него), что связано с исключительно низкой скоростью пиролиза (рис. 15, а, б).

Скорость пиролиза Витана-2М незначительно ниже скорости чистого БА. Некоторое накопление расплавленных частиц Витана-2М на поверхности об-

разца приводит лишь к повышению температуры поверхности, которая становится близкой к температуре поверхности пиролизуемого полиметилметакрилата, незначительно снижая массовую скорость и повышая тепловой эффект при повышенных плотностях теплового потока (см. рис. 14 и 15, в).

Охладители на основе оксалата аммония моногидрата. Ранее отмечалось, что ответственной стадией пиролиза ОАМ является отщепление кристаллизационной воды с частичным разложением основной молекулы, степень которого возрастает с увеличением

плотности теплового потока, что обуславливает низкую скорость пиролиза по сравнению с пиролизом карбамида и БА.

Качественно влияние СФП на процесс пиролиза ОАМ подобно влиянию его на пиролиз других охладителей, т. е. когда на поверхности также образуется термостойкий каркас, но в отличие от описанных выше случаев объем и соответственно массовая скорость отвода продуктов пиролиза (пары воды) недостаточны для его разрушения. С течением времени каркас достигает такого размера, при котором количество теплоты, поступающее в глубину пиролизуемого образца, становится недостаточным для разложения ОАМ, и процесс прекращается.

Визуальные наблюдения подтверждают эти рассуждения. На поверхности прижатого к нагревателю образца появляется жесткая корка вначале коричневого, а затем черного цвета. Размер ее увеличивается в зависимости от уровня теплового потока и усилия поджатия до 0,5–3 мм. После этого ее рост прекращается. Далее образец не разлагается.

При добавлении Витана-2М на поверхности образца тоже имеются подплавленные частицы Витана-2М, так как термостойкость ОАМ выше, чем термостойкость БА, и частицы связующего плавятся в более толстом слое исследуемого образца. Образующиеся газообразные продукты, в частности пары воды, диспергируют этот слой, содержащий неразложившееся вещество, увеличивая наблюдаемую скорость пиролиза. С увеличением вклада диспергирования снижается значение теплового эффекта пиролиза. Температура поверхности в этом случае так же, как и у карбамида и БА, близка к температуре пиролиза ПММА, хотя и несколько ниже, что, вероятно, связано с влиянием паров воды. Обобщенные результаты исследования пиролиза различных охладителей приведены ранее в табл. 4.

1.4.3. Связь физико-химических свойств охладителей с их эффективностью в газогенераторах. Наиболее надежную информацию об эффективности того или иного вещества или смеси как охладителя можно получить непосредственными испытаниями в ГГ. Однако эти испытания, как и подготовка материала для них, являются весьма длительными и трудоемкими. К тому же существует опасность не обнаружить оптимальные условия функционирования ГГ, при которых проявлялись бы в максимальной степени положительные свойства охладителя. Безусловно, используя представленную выше информацию о механизме и особенностях термолитического разложения охладителей, при анализе результатов испытаний их в НТГГ можно на этапе проектных работ рекомендовать пути совершенствования как конструкции ГГ, так и рецептур охладителей. Однако окончательный ответ могут дать лишь эксперименты в конкретных НТГГ. В этой связи весьма актуальным

является вопрос о связи параметров термолитиза охладителей с их эффективностью в ГГ. Установление таких зависимостей позволит уже в лабораторных условиях с минимальными затратами на эксперименты по описанным выше методам прогнозировать эффективность материала как охладителя.

Главным параметром, определяющим эффективность охладителя пороховых газов, является степень их охлаждения $\eta' = (T_{п.г} - T_{о.г})/T_{п.г}$, где $T_{п.г}$ и $T_{о.г}$ — температура пороховых и охлажденных газов.

Чем меньше охладителя расходуется для получения заданной температуры при фиксированной массе порохового заряда, тем, очевидно, эффективнее охладитель. Поэтому для полной оценки эффективности необходимо η' отнести к массовому расходу охладителя на единицу массы расхода пороха, т. е.

$$\eta = \frac{\eta'}{m_{охл}/m_{пор}} = \frac{T_{п.г} - T_{о.г}}{T_{п.г}} \frac{\dot{m}_{пор}}{\dot{m}_{охл}}.$$

Скорость теплопоглощения прямо пропорциональна произведению массовой скорости пиролиза на удельную теплоту эндотермических превращений охладителя. Таким образом, степень охлаждения тем выше, чем больше произведение $\dot{m}L$ и чем меньше температура поверхности пиролизуемого охладителя T_s . Формально можно записать: $\eta' = f(\dot{m}L/T_s)$. Параметры в скобках определяются на установке ЛП с массивным нагревательным блоком (первый вариант).

Поскольку в выбранном параметре оценки эффективности охладителя уже учтен массовый расход, представляющий собой массу разложившегося за время работы ГГ охладителя, зависимость η' от параметров его разложения под действием теплового потока можно искать как функцию $\eta = f(A)$, где $A = L/T_s$, $L = C_p(T_s - T_0) + q$.

На установке ЛП были исследованы охладители, отличающиеся физико-химической природой входящих в рецептуру компонентов и их соотношением. Для всех охлаждающих смесей определен параметр A . Все охладители были испытаны в модельном ГГ (рис. 16) при давлении в блоке охлаждения 0,2–4,0 МПа (табл. 5). В качестве порохового заряда использовалась шашка длиной 60 мм с наружным диаметром 40 мм, внутренним — 10 мм из баллиститного пороха НДТ-ОМК.

Полученные результаты были обработаны методами математической статистики для нахождения связи $\eta = f(A)$. Аппроксимирующее уравнение искали в виде $\eta = kA^n$. Степень зависимости значений η и A оценивали по коэффициенту корреляции (табл. 6). Результаты табл. 6 свидетельствуют о хорошей связи эффективности охладителей с параметрами ЛП независимо от химического состава.

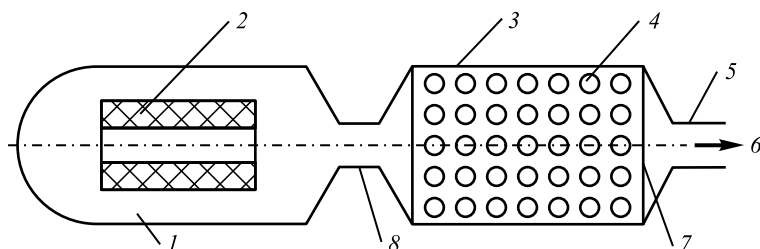


Рис. 16. Схема модельного ГГ: 1 — камера сгорания; 2 — заряд; 3 — блок охлаждения; 4 — гранулы охладителя; 5, 8 — сопла; 6 — охлажденный газ; 7 — решетка

Таблица 5. Результаты изменения эффективности η в зависимости от значения A и давления в блоке охлаждения

Номер охладителя	A , Дж/(г·К)	Значения η при давлениях, МПа							
		0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
1	0,46	1,62	1,68	1,78	1,82	1,84	1,9	2,02	2,06
2	0,544	1,65	1,74	1,86	2,04	2,12	2,26	2,3	2,4
3	0,736	2,08	2,18	2,36	2,46	2,52	2,6	2,62	2,68
4	0,837	2,8	2,68	2,57	2,36	2,25	2,13	2	2,06
5	1,313	3,24	3,06	2,9	2,64	2,48	2,38	2,22	2,2
6	1,615	3,68	3,56	3,46	3,26	3,16	3,02	3,02	2,7
7	1,715	3,83	3,66	3,38	3,3	3,2	3,1	3,08	2,92
8	1,925	4,02	3,82	3,7	3,38	3,24	3,08	2,86	2,88
9	2,251	4,8	4,7	4,4	3,8	3,44	2,98	2,5	2,36

Таблица 6. Коэффициенты аппроксимационных уравнений и корреляций в зависимости от давления

Давление, МПа	Значения коэффициентов		R
	k	n	
0,2	2,695	0,678	0,985
0,5	2,673	0,617	0,989
1,0	2,671	0,529	0,988
1,5	2,598	0,424	0,98
2,0	2,546	0,363	0,95
2,5	2,5	0,274	0,875
3,0	2,437	0,188	0,664
4,0	2,425	0,125	0,532

Таким образом, несмотря на то, что параметры пиролиза охладителей получены при $p = 0,1$ МПа, они достаточно хорошо коррелируют с эффективностью охладителей при давлении в блоке охлаждения

до 2 МПа. Из полученных данных можно вывести единую формулу, показывающую зависимость эффективности охладителя от давления (до 2 МПа) и параметров его пиролиза

$$\eta = (2,72 - 0,08p) A^{0,71-0,18p}.$$

Выбранный в качестве критерия параметр A позволяет в период поиска новых охладителей прогнозировать их эффективность в ГГ по результатам лабораторных исследований вместо проведения трудоемких, часто дорогостоящих испытаний в стендовых и натурных условиях.

§ 1.5. Некоторые методы и приемы совершенствования рецептур охладителей

1.5.1. Химическая стабилизация охладителей на основе углеаммонийных солей. Расширение области применения низкотемпературных газогенераторов с твердым охладителем выдвигает новые или более жесткие требования к тому или иному параметру охладителей. Стремление к унификации рецептур охладителей вызывает необходимость поиска методов улучшения его свойств без принципиальной перекомпоновки состава и, что самое главное, без изменения в худшую сторону его охлаждающих свойств.

Бикарбонат и карбонат аммония являются наиболее эффективными охладителями пороховых газов, так как при низких температурах начала разложения (60–80 °С при $p = 0,1$ МПа) теплота реакций их термопревращений составляет 2010–2100 кДж/кг. Однако практическое использование их в НТГГ иногда затруднено из-за невысокой термической стабильности. При длительном хранении гранул в условиях возможных циклических колебаний температуры их превращение может происходить по схеме:

изделие $\longrightarrow$ продукты сублимации $\longrightarrow$ продукты конденсации.

При этом значительно уменьшается механическая прочность гранул. С учетом того, что в продуктах разложения солей находятся пары воды, которые при резком уменьшении температуры способны конденсироваться в самостоятельную жидкую фазу, может произойти полное разрушение гранул. Нами рассмотрен один из способов стабилизации свойств охладителей на основе углеаммонийных солей — покрытие гранул пленкой полимера [21, 22]. Однако на практике этот способ не всегда удобен ввиду необходимости усложнения технологического процесса и сложностей контроля сплошности покрытия.

Для решения проблемы стабилизации охладителей на основе углеаммонийных солей комплексные физико-химические исследования были проведены нами более доступным и простым в реализации способом

[20–23]. Исходя из того, что реакции термораспада солей обратимы, нами предлагается в качестве стабилизирующей добавки использовать карбамат аммония, давление диссоциации которого выше, чем у БА и КА, поэтому в герметичной емкости процесс термоциклирования должен затрагивать в основном его.

На основании результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных относительно влияния карбамата аммония на термическую стабильность КА в интервале температур от -50 до $+50$ °C установлено, что минимальная массовая доля добавки в замкнутой емкости вместимостью 1 л, в которой находится 1 кг КА, составляет 0,02 %, причем необходимая массовая доля карбамата рассчитывается по выведенному уравнению

$$m = 3,11 \cdot 10^{-4} (1475V_0 - m_{\text{КА}}),$$

где V_0 — объем камеры охлаждения.

В системе КА–карбамат аммония масса разложившегося КА уменьшается в 2–3 раза по сравнению с индивидуальным КА, причем, чем выше температура, тем относительно меньше разлагается КА. Термодинамический анализ этой системы приводит к следующим формулам:

$$\frac{m_{\text{см}}}{m_0} = \sqrt[3]{\frac{2k_1^2}{k_2(k_1 + k_2)}}, \quad p_{\text{см}} = \sqrt[3]{\frac{27(k_1 + k_2)^2}{4k_2}},$$

где $m_{\text{см}}$, m_0 — масса разложившегося БА в смеси с карбаматом аммония и без него; $p_{\text{см}}$ — общее давление в смеси; k_1 и k_2 — константы равновесия реакций

$\text{NH}_4\text{HCO}_3 \longleftrightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 \longleftrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$. Используя известные зависимости $\ln k_1 = 63,9 - 22812/T$ и $\ln k_2 = 54,5 - 18679/T$, легко рассчитать $m_{\text{см}}$ и m_0 . Как видно, эффект стабилизации достигается во всей температурной области, хотя с понижением температуры действие карбамата аммония более заметно.

Экспериментальные данные по циклическому термостатированию таблеток из БА с карбаматом (2–3 %) и без него в герметичных контейнерах показали, что в случае чистого БА на дне контейнера находился мелкий белый порошок, таблетки имели рыхлую поверхность, в присутствии добавки — гладкую. Причем масса таблеток даже увеличилась примерно на 2 % за счет частичного образования карбамата аммония на их поверхности. Без добавки масса таблеток уменьшилась примерно на 20 %. По проведенным оценкам, максимально возможные потери массы БА в присутствии карбамата аммония не могут превысить 4 %.

В контрольных опытах по определению механической прочности таблетки после их циклического термостатирования имели одинаковые геометрические размеры, масса карбамата аммония в контейнере в виде

порошка составляла 2,8 % от массы таблеток БА. Термостатирование таблеток осуществляли в интервале от -15 до $+50$ °С по 5–6 циклов в сутки. Продолжительность опытов 60 сут. Было установлено, что механическая прочность таблеток в присутствии добавки в 2 раза выше, чем у таблеток, термостатированных без карбамата.

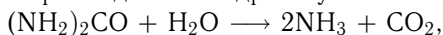
Таким образом, карбамат аммония вследствие более высоких значений давлений диссоциации по сравнению с углеаммонийными солями, а также из-за отсутствия в его продуктах разложения паров воды является эффективной добавкой, увеличивающей термическую стабильность охладителей, изготовленных из БА или КА.

1.5.2. Термические исследования процессов модификации продуктов разложения охладителей. Газообразные продукты горения порохов, используемых в НТГГ, зачастую содержат в своем составе до 25 % и более паров воды. При контакте таких газов с охладителями происходит не только снижение их температуры, но и изменение состава рабочих газов вследствие протекания реакций конверсии, причем содержание паров воды может быть не только увеличено (углеаммонийные соли), но и уменьшено (карбамид и его производные).

Образование паров воды при работе НТГГ способствует более эффективному охлаждению за счет высокой теплоты парообразования и теплоемкости воды. В зависимости от области применения ГГ вода, образующаяся при горении и термоллизе ряда охладителей (ОАВ, БА, КА), играет и отрицательную роль. Так, при наддуве как эластичных, так и жестких емкостей пары воды при охлаждении газов конденсируются, что приводит к снижению давления в наддуваемых объемах. Кроме того, усугубляют этот эффект такие газы, как аммиак, диоксид углерода и другие, растворяясь в воде. Снизить содержание паров воды в рабочих газах можно использованием веществ, конвертирующих пары воды в неконденсирующиеся газы. Такие вещества могут быть как в виде отдельных гранул, так и в виде добавок к охлаждающим составам.

Уменьшить содержание воды при одновременном образовании дополнительного количества диоксида углерода и аммиака, т. е. с увеличением газопроизводительности, можно следующим образом.

Известно, что карбамид легко гидролизуетс:



поэтому в состав охладителей, компоненты которых образуют воду, целесообразно вводить определенное количество карбамида [24].

Для проверки данного предположения была приготовлена и термолизована на установке ТТМ (рис. 17, а) смесь карбамид/БА при эквимолярном соотношении 1/1 (11 и 8,4 мг соответственно). При нагревании БА начинал разлагаться (330–340 К) и образующиеся пары

воды взаимодействовали с карбамидом до температуры его плавления (405 К). Пик плавления на кривой отсутствовал, т.е. практически к моменту достижения этой температуры вся конденсированная фаза переходила в газообразную. Небольшой эндопик в области 460–490 К, по-видимому, обусловлен разложением биурета — продукта термпревращения карбамида. При повторном нагреве ампулы было обнаружено 2,6 мг диоксида углерода и 16 мг карбамата аммония (рис. 17, б).

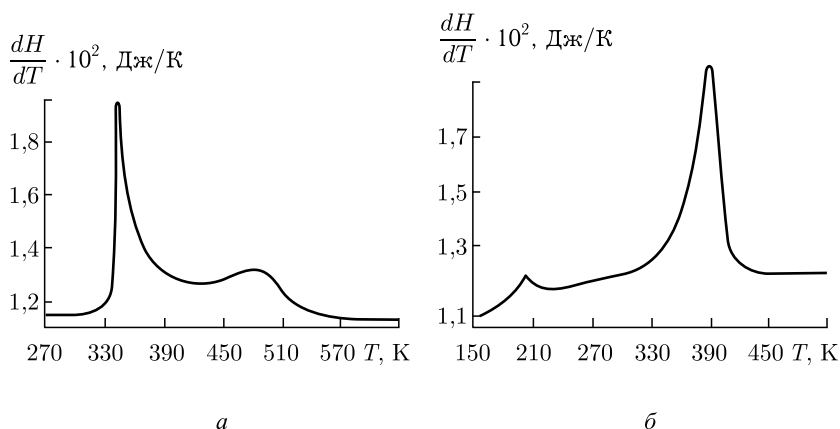
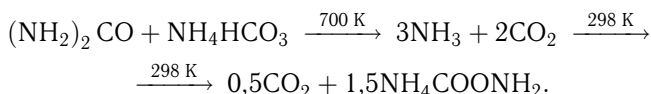


Рис. 17. Термические кривые смеси карбамида с БА: исходный образец (а), продукты термолитиза (б)

По результатам масс-спектрометрического анализа установлено, что газообразная фаза состоит только из диоксида углерода. Схема термопревращения смеси карбамида и БА в изохорических условиях может быть представлена следующим образом :



Из расчетных данных по этой схеме газопроизводительность при температуре 298 К составила 88 л/кг.

Аналогичные результаты получены и при использовании смеси ОАМ с карбамидом [25]. Полученная на установке ТТМ термическая кривая смеси 8 мг карбамида и 9,4 мг ОАМ показана на рис. 18. Указанные массовые отношения взяты, исходя из массы воды, образующейся при термолитизе ОАМ.

Пик в области температур 340–370 К (рис. 18, а) обусловлен дегидратацией ОАМ. Образующиеся пары воды активно взаимодействуют с карбамидом. Так же как и в случае с БА, на кривой отсутствует пик его плавления (405 К). При дальнейшем нагревании происходит

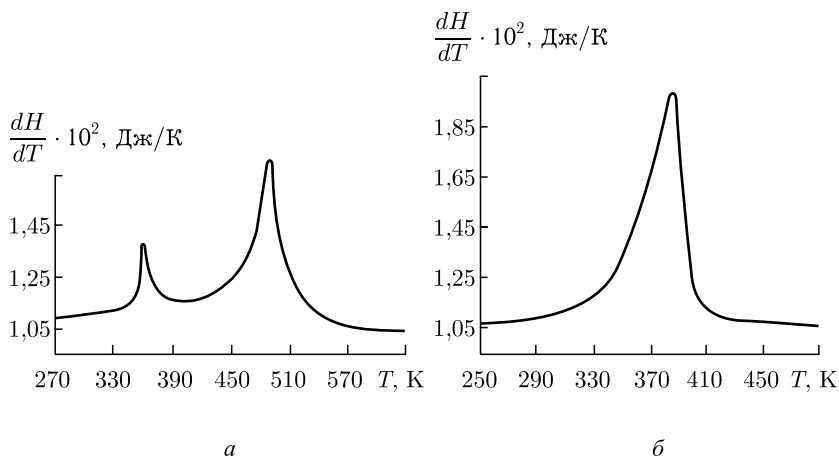
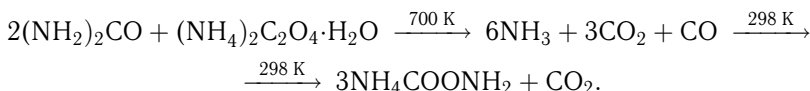


Рис. 18. Термические кривые смеси карбамида с ОАМ: исходный образец (а); продукты термолитза (б)

разложение безводного ОА (440–450 К) с одновременным протеканием реакции гидролиза оставшегося карбамида. Из термической кривой повторного нагрева (рис. 18, б) следует, что при конденсации газообразных продуктов образовался только карбамат аммония (15,1 мг).

Масс-спектрометрический анализ зафиксировал в газовой фазе только оксид углерода. Газопроизводительность при 298 К составила 89 л/кг, массовая доля аммиака в конденсированной фазе равна $(43,1 \pm 0,8) \%$, что, действительно, соответствует составу карбамата аммония. Таким образом, термолитз смеси можно описать следующей схемой:



Рассчитанная по этому уравнению газопроизводительность (298 К) равна 93 л/кг. Состав газовой фазы: диоксид углерода–оксид углерода.

Аналогичные исследования, проведенные с циануровой кислотой [24], ее смесью с дигидроксиглиоксимом, производными гуанидина, меламинам (в продуктах термолитза которого находится цианамид), также показывают, что использование таких соединений способствует эффективному конвертированию паров воды в аммиак и диоксид углерода. При этом в зависимости от решаемых задач можно использовать то или иное соединение (с учетом таких факторов, как начальная температура конверсии, плавится или не плавится используемый компонент). Общим для таких процессов является их высокая скорость и практически нулевой тепловой эффект реакций.

1.5.3. Катализ в производстве охладителей. Эффективность охладителя тем выше, чем ниже температура разложения охлаждающего материала и чем больше тепловой эффект эндотермических превращений при этих температурах. Для исследования возможности повышения охлаждающей способности нами проведены работы по изучению влияния катализаторов на процесс термоллиза известных охладителей.

Известно [26], что проникновение посторонних молекул в кристаллическую решетку вещества ослабляет прочность последней, способствует более быстрому ее разрушению и обеспечивает наилучший контакт поверхностей разлагаемого вещества и катализатора. Нами предпринята попытка использовать этот прием для повышения эффективности охладителя на основе карбамида. Внедрение молекул катализатора в кристаллическую решетку карбамида проводили сокристаллизацией. Сравнительные эксперименты по способу введения катализатора в виде механической смеси и сокристаллизацией однозначно подтверждают этот тезис (табл. 7). Установлено, что из большого количества исследованных веществ наиболее активно влияют на характер разложения карбамида калий железосинеродистый (КЖ), аммоний хромовокислый (АХ) и калий хромовокислый (КХ) (рис. 19).

Таблица 7. Влияние массовой доли и способа введения КЖ на $T_{н.р}$ карбамида

Массовая доля КЖ, %	$T_{н.р}$, °С, при введении КЖ	
	механическим перемешиванием	сокристаллизацией
0	140	140
1	140	120
3	136	115
5	130	91

Калий железосинеродистый снижает температуру начала разложения $T_{н.р}$, не влияя на характер разложения. Хроматы, практически не влияя на $T_{н.р}$, существенно смещают максимум скорости разложения и, следовательно, теплопоглощения в сторону низких температур (табл. 8).

Показано, что активным элементом рассмотренных катализаторов является хром (см. рис. 19 кривые (в) и (з)). Эффективность охладителей с катализаторами была проверена в модельном ГГ с зарядом из пороха НДТ-ОМК. Температура охлажденных газов составила: 200–240 °С без катализатора, 160–180 °С с 5 % КЖ, 140–160 °С с 7 % АХ. Таким образом, введение катализаторов в состав охладителей

позволяет существенно повысить его охлаждающую способность и тем самым расширить область его возможного применения.

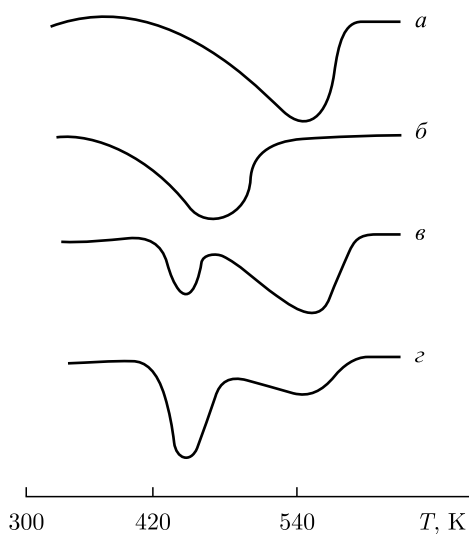


Рис. 19. Термические кривые разложения карбамида: чистого (а), с 5 % КЖ (б), 5 % КХ (в), 7 % АХ (г)

Таблица 8. Влияние массовой доли катализаторов на характер разложения карбамида

Катализатор	Массовая доля катализаторов в карбамиде, %	Масса разложившегося карбамида, %, при температуре, °С	
		120–150	170–240
Без катализатора	—	0	72
КХ	1	11	56
	3	27	53
	5	36	42
	7	51	21
	10	52	20
АХ	1	26	56
	3	35	49
	5	50	34
	7	52	28
	10	59	23

1.5.4. Жидкотвердый охлаждающий состав. Использование таблетированных охладителей ограничено рамками генератора, т. е. замкнутыми конструкционными элементами, через которые необходимо пропускать газ, требующий охлаждения. Решение таких практических задач, как предохранение приборных отсеков ракет от действия высокотемпературных продуктов сгорания топлив, охлаждение некоторых труднодоступных полостей РДТТ, а также других элементов конструкций, подвергающихся перегреву, сопряжено с большими трудностями или вообще с невозможностью применения обычных твердых охладителей.

В связи с этим необходимо было создать рецептуру охлаждающей смеси, которая бы после смешения представляла собой текучую жидкость, способную проникать в тонкие щели, а через некоторое время затвердевать, приобретая требуемые физико-механические свойства. Поставленная задача была решена следующим образом: карбамид растворяли в глицерине, в полученный раствор последовательно при интенсивном перемешивании добавляли низкомолекулярный каучук (СКДН) с молекулярной массой 2500–17 000, раствор полиизоцианатной смолы (ПИЦ) в толуоле и диаминодиолеат (катионат-7).

Полиизоцианатная смола представляет собой смесь моно- и диизоцианатов общей формулы $[(R - NCO)_x (OCN - R - NCO)_y]$, где R — фенил, дифенилметан и т. п., NCO — изоцианатная группа; $y = 93\text{--}98\%$.

Т а б л и ц а 9. Компонентный состав и характеристики жидкотвердых охладителей

Компоненты и характеристики	Массовая доля компонентов, %, и значения характеристик для составов				
	1	2	3	4	5
Карбамид	23	25	28	30	32
Глицерин	33	30	24	28,5	24
ПИЦ	22	24	28	26	30
СКДН	7	6	10	3	6
Толуол	14,7	14,5	9	11,8	7
Катионат-7	0,3	0,5	1	0,7	1
L , кДж/кг	1322	1358	1375	1408	1479
$\Delta T_{\text{разл}}$, К	370–540	370–530	370–530	370–530	370–530
Вязкость (25 °С), Па·с	0,84	0,86	0,96	0,9	1,11
Живучесть (25 °С), ч	0,8	1,5	2,4	2,2	0,6
Прочность при сжатии, МПа	19 ± 1	20 ± 1	$22 \pm 1,5$	$25 \pm 1,5$	18 ± 1
Деформация, %	15	14	18	10	13

Глицерин в указанной системе используется как растворитель твердой фазы (карбамида) для уменьшения вязкости смеси в момент приготовления (при условии соблюдения определенного порядка введения компонентов). С другой стороны, комбинация ПИЦ–глицерин обеспечивает отверждение системы в ходе реакции, которая может протекать достаточно интенсивно даже при температуре 19–22 °С. По мере протекания полимеризации растворенный карбамид выделяется в твердую фазу. Таким образом, жидкий в момент смешения охладитель полностью переходит в твердое состояние. Добавки СКДН обеспечивают некоторый уровень деформативности охладителя, препятствующий растрескиванию его при термических нагружениях. Живучесть системы, а также механические свойства регулируются изменением соотношения ПИЦ–глицерин.

Рецептурный состав и основные свойства экспериментально изученных и рекомендованных к практическому использованию модификаций жидкотвердых охладителей приведены в табл. 9.

Таким образом, выработанный в процессе исследований методический подход к компоновке охлаждающих составов, заключающийся в выборе эффективной с точки зрения охлаждения пороховых газов основы, оптимизации уровня технологических и прочностных характеристик охладителя применением разработанных принципов и методов, учитывающий специальные требования к разрабатываемым изделиям, обеспечил компоновку ряда составов охладителей с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами для переработки методом «прямого» таблетирования. Часть разработанных составов используется в серийно выпускаемых изделиях, некоторые из них проходят отработку в опытно-конструкторских и научно-исследовательских работах различных организаций. Наиболее перспективные рецептуры вошли в отраслевой стандарт на охлаждающие составы, разработанный нашим предприятием. Приоритет разработок подтвержден авторскими свидетельствами на изобретения.

Глава 2

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ УНИТАРНЫХ НТГГ

§ 2.1. Краткий ретроспективный обзор направлений работ и достигнутых результатов

Анализ патентной и научно-технической литературы показывает, что в мире не ослабевает интерес к проблеме создания низкотемпературных топлив [27–31], в том числе баллиститных. Большинство зарубежных низкотемпературных баллиститных топлив по компоновке не отличаются от отечественных, но есть и специфические, в которых в качестве пластификаторов нитроцеллюлозы используются производные тетразола, этиленциангидрин, полиэтиленгликоль, азодикарбонамид, тринитроэтилкарбонат. Имеются топлива с добавкой кристаллических окислителей: нитрата аммония, нитрата натрия, перхлората аммония, октогена и гексогена. В целом баллиститные пороха имеют удельное газообразование на уровне 970–1100 нл/кг и температуру продуктов сгорания не менее 1430 К.

В последние годы особенно интенсивно разрабатываются низкотемпературные твердые топлива (НТТТ). Рецептурные и технологические возможности построения таких топлив позволяют в весьма широком диапазоне регулировать весь комплекс их свойств. В отечественных НТТТ в качестве горючего-связующего используется широкий ряд полимерных соединений: каучуки СКН-26, СКН-26-1, СКД, ПДИ, СКН-18-1; полиэфиры П-9, П-10, МГФ-2; ацетилцеллюлоза; эпоксидные смолы; за рубежом — ацетилцеллюлоза, модифицированная триэтилацетилцитратом, динитрофенокситанолом и другими соединениями; поливинилхлорид; поливинилацетат; полиуретаны; сополимеры бутадиена и акриловой кислоты; полибутадиен; сополимеры стирола и другие. Такое разнообразие применяемых горючих-связующих объясняется рядом причин: необходимостью обеспечения на каждом конкретном топливе (с определенными компонентами) комплекса специфических требований по стойкостным, технологическим, механическим и другим характеристикам, наличием промышленной базы, технологий переработки и т. д. Эти требования к НТТТ накладывают определенные

ограничения на окислители для них. Очевидно, что соединения с атомом металла в молекуле не могут рассматриваться как окислители для таких топлив, поскольку в продуктах сгорания содержится много конденсированных веществ, а удельное газообразование будет низким. В качестве окислителей в низкотемпературных составах обычно используются перхлорат аммония, гексоген, октоген, нитрогуанидин, триаминогуанидиннитрат и нитрат аммония. Все известные НТТТ имеют газопроизводительность 850–1150 нл/кг. Наиболее низкой температурой продуктов сгорания обладают топлива на основе нитрата аммония (1260 К). Другие известные НТТТ имеют T_f выше 1400 К. Следует отметить, что в продуктах сгорания топлив на основе нитрата аммония (НА) содержится и наименьшее количество конденсата. Однако существенные недостатки этого окислителя, главные из которых полиморфизм и гигроскопичность, приводят и к негативным свойствам топлив в процессе хранения и эксплуатации в условиях требуемого изменения температур ($\pm 50^\circ\text{C}$). Кроме того, топливам на основе НА присущи плохая воспламеняемость и узкий диапазон управления баллистическими свойствами.

Основной недостаток составов с мощными ВВ гексогеном и октогеном — их повышенная взрывоопасность, а составов с нитрогуанидином — нетехнологичность массы из-за игольчатой формы кристаллов этого вещества. Широко применяемый в НТТТ перхлорат аммония, обеспечивая примерно одинаковый уровень температуры продуктов сгорания и газопроизводительности, по сравнению с другими окислителями имеет ряд преимуществ: отработанность как компонента ТТ, широкую промышленную базу, изученность свойств топлив на его основе, устойчивость горения и воспламенения в широком диапазоне давлений, отсутствие полиморфизма в диапазоне температур изготовления, хранения и эксплуатации изделий из него, негигроскопичность и др. Однако температура продуктов сгорания высока (более 1500 К), что не решает поставленной задачи. Кроме того, в продуктах сгорания содержится значительное количество агрессивного HCl , что негативно сказывается на элементах конструкции и экологии.

Одним из основных способов снижения температуры продуктов сгорания низкотемпературных баллистических и смесевых топлив, судя по литературным данным [32–39], является введение в состав топлива добавок — веществ с большим эндотермическим эффектом разложения и газообразованием (охладителей). В качестве таковых используются оксамид, азид триаминогуанидина, карбамид, оксалат аммония и многие другие. Несмотря на тривиальность такого подхода к решению задачи снижения T_f -топлив, при введении значительного количества охладителя возникает проблема обеспечения устойчивости горения топлива. Снижение устойчивости горения в этом случае

связано с уменьшением скорости тепловыделения в «зоне влияния» [40] за счет значительного теплоотвода в охладитель и разбавления газообразных продуктов в зоне горения газами охладителя. При увеличении содержания охладителя в топливе до $\sim 10\%$ происходит срыв горения и затухание топлива, а температура горения не опускается ниже 1000 К.

Из этого краткого обзора можно сделать однозначный вывод о том, что изменением физико-химической природы компонентов, введением в состав гомо- или гетерогенных веществ-охладителей снизить температуру генерируемых газов ниже уровня 1000–1200 К не удастся, что подтверждает сделанный ранее вывод о существовании нижнего предельного значения температуры устойчивого горения гетерогенных систем.

§ 2.2. Методический подход к решению проблемы существенного снижения температуры продуктов сгорания смесевых топлив

Обобщив огромный объем фактического материала по снижению температуры продуктов сгорания и приняв за основу тепловую теорию горения с учетом существования так называемой зоны влияния [40], представить процесс горения можно следующим образом.

Качественно классический профиль температур во фронте горения имеет вид, представленный на рис. 20 (кривая 1). Поток тепла из зоны влияния достаточен для прогрева и термоллиза исходного вещества — топливо устойчиво горит. Введение в состав твердотопливной композиции веществ-охладителей, успевающих термоллизироваться в пределах зоны влияния, приводит к резкому снижению температуры в ней и, как следствие, при значительных содержаниях их к срыву устойчивого горения (рис. 20, кривая 2). При этом максимальная концентрация охладителя, при которой еще возможно устойчивое горение системы, намного меньше необходимой для существенного снижения температуры продуктов сгорания.

Накопленный опыт отработки комбинированных ГГ (твердое топливо + блок охлаждения) дал толчок к идее создания унитарного топлива, в котором уже при горении происходила бы сепарация системы на топливо и охладитель.

Физика процесса предполагается следующая. В состав топлива вводятся крупные гранулы охладителя. Ввиду малой общей поверхности они не успевают полностью термоллизироваться в пределах зоны влияния и, следовательно, тепловыделение в ней изменяется незначительно. Потоками газообразных продуктов горения гранулы выносятся за пределы

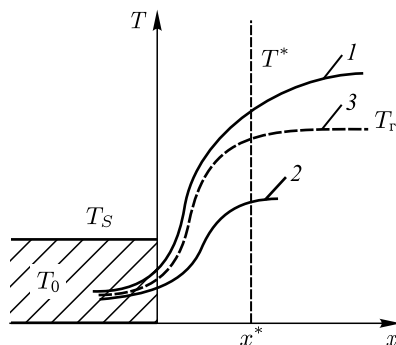


Рис. 20. Классический профиль температур: x^* , T^* — граница зоны влияния и температура на границе

зоны влияния (учитывая ее малую протяженность) и образуют как бы блок охлаждения над поверхностью горения (псевдооживленный слой). Трансформацию профиля температур при этом можно представить графически (рис. 20, кривая 3).

Таким образом, можно ввести в систему большое количество охладителя, добиться значительного снижения температуры продуктов сгорания, сохранив способность топлива к устойчивому горению.

В 1977 г. сотрудниками ФНПЦ «Алтай» [41] эта идея была апробирована на составе, включающем пластифицированный каучук СКВИ, способный к самостоятельному горению, и 30 масс. % гранулированной мочевины. Температура продуктов сгорания на выходе из модельного ГГ составила ~ 700 К.

Эти эксперименты подтвердили высказанную идею о принципиальной возможности снижения температуры таким способом, однако, выявили и ряд серьезных проблем, относящихся как к технологии переработки топливных масс с крупным наполнителем, так и к необходимости обеспечения приемлемых для конструирования конкретных ГГ баллистических характеристик и их воспроизводимости. Решить эти проблемы можно варьированием размера гранул, которые должны быть такими, чтобы исключить их седиментацию в топливной массе в процессе технологического цикла изготовления зарядов, в частности при их вулканизации, с одной стороны, и измельчение в аппаратах в процессе смешения (попадание в зазоры и т.д.) — с другой. Это накладывает ограничения как на размеры гранул, так и на вязкость массы, значения которых, в свою очередь, регламентированы возможностями традиционных аппаратов для переработки топлив. Кроме того, гранулы по своим размерам должны быть такими, чтобы они не оказывали влияния на процесс горения заряда независимо от его ориентации в пространстве: горение сверху-вниз и наоборот.

Если технологические проблемы могут быть достаточно корректно разрешены методами классической гидродинамики, а именно в части расчетов скоростей седиментации частиц в вязких средах, то проблемы баллистики достаточно сложны для теоретического анализа ввиду своей многофакторности (скорость горения основы, газопроизводительность, вязкость топливной основы, структура образующихся шлаков и т. д.), в связи с чем гораздо целесообразнее решать их исключительно экспериментально.

§ 2.3. Оценка седиментационного расслоения наполненных систем

Седиментация невзаимодействующих частиц в вязкой среде определяется формулой Стокса

$$V = 2R^2(\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{ж}})g/9\mu,$$

где V , R , $\rho_{\text{тв}}$, $\rho_{\text{ж}}$, g , μ — установившаяся скорость осаждения частиц, характерный радиус, плотность твердой и жидкой фаз, ускорение свободного падения и вязкость жидкой фазы соответственно.

Для частиц твердой фазы, различающихся по размерам в 5–10 раз, седиментацию частиц крупной фракции можно рассматривать в предположении, что суспензия мелкой фракции в жидкой фазе представляет собой однородную среду с некоторой характерной вязкостью и плотностью. В такой постановке в качестве характерной целесообразно брать вязкость полной среды, а разницу плотностей — как разницу между плотностью оседающей крупной фракции твердого наполнителя и плотностью смеси. Тогда в формуле замена значения вязкости жидкой фазы на вязкость полной смеси будет давать нижнюю оценку седиментационной устойчивости. Для примера выбрали топливную композицию на основе каучука СКИ-НЛ и ПХА, в которую вводили крупные гранулы мочевины. Расчет времени седиментации частиц различного размера проводили при следующих исходных данных, отвечающих по уровню большинству реальных топливных составов: $\mu_{\text{см}} = 10^5 \text{ П} = 10^4 (\text{кг} \cdot \text{с})/\text{м}$, $\Delta\rho = 0,14 \text{ г/см}^3 = 0,14 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. За значимый уровень осаждения частиц принят 1 мм. Результаты расчетов представлены в табл. 10.

Таким образом, при больших степенях наполнения и консолидированном осаждении крупных частиц даже без учета таких факторов, как поверхностное взаимодействие твердой и жидкой фаз и стабилизирующее действие встречного движения жидкой фазы, приводящих к существенному замедлению седиментационного расслоения, можно использовать гранулы размером до 5 мм без опасения нарушить концен-

Таблица 10. Скорость осаждения крупных частиц в зависимости от их размера

Диаметр частиц, мм	Скорость осаждения, мм/с	Время осаждения на глубину 1 мм, сут
5	$7 \cdot 10^{-5}$	0,16
3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	1,64
2	$1 \cdot 10^{-6}$	11,6
1	$2,5 \cdot 10^{-7}$	46,3

трационную однородность топлива в процессе технологического цикла изготовления зарядов. Однако учитывая конструктивные особенности технологического оборудования, в целях исключения возможного их измельчения для практической реализации идеи целесообразно вводить гранулы размером не более 3 мм.

§ 2.4. Результаты практической реализации идеи создания унитарного низкотемпературного топлива

Ранее [41] было показано, что идея введения крупных частиц охладителя была продемонстрирована на составе, включающем каучук СКВИ (сополимер винилового эфира мононитрата этиленгликоля с изопреном). Дальнейшее развитие этого направления и широкое внедрение в практику было затруднено по ряду технических и экономических проблем. Главные из них:

- неотработанность даже опытно-промышленной технологии производства СКВИ, обеспечивающей постоянство молекулярной массы и, как следствие, реологических свойств основы;
- ограниченность температурного диапазона эксплуатации и хранения лишь положительной областью температур;
- влияние пространственной ориентации заряда на характеристики его горения (снизу-вверх или сверху-вниз) и способность самого полимера к самостоятельному горению с достаточно большой скоростью без образования какой-либо прочной углеродной матрицы, из-за чего крупные частицы охладителя быстро оголяются, что приводит к воздействию на них силы тяжести: при горении сверху-вниз частицы могут накапливаться на поверхности горения исходного вещества, а при горении снизу-вверх более быстро удаляться из зоны горения;
- высокая себестоимость полимера, препятствующая широкому использованию систем на его основе в решении задач народного хозяйства, даже если бы промышленность освоила его производство.

В связи с изложенным для практической реализации идеи разработки топлива с охладителем в виде гранул размером около 3 мм в составе в качестве горючего-связующего (ГСВ) использовался полиизопреновый каучук СКИ-НЛ, пластифицированный трансформаторным маслом в соотношении 55/45 (техническое название СКИ-НЛ марки «М»). Выбор именно этого связующего обусловлен тем, что он обеспечивает высокий уровень и стабильность механических характеристик СРТТ в широком диапазоне температур ((273 ± 50) К) и уже использовался при разработке топлив в ФНПЦ «Алтай». В качестве окислителя горючей основы взяли традиционный для ТТ перхлорат аммония. В эту систему вводились крупные гранулы охладителя — карбамида, так как он обладает высоким эндоэффектом термоллиза и достаточно высоким уровнем газообразования; химически инертен к другим компонентам топлива; не имеет полиморфных переходов в области температур переработки и эксплуатации топлив; пожаро- и взрывобезопасен, нетоксичен; имеет широкую отечественную базу производства и малую стоимость. Одним из серьезных дополнительных преимуществ карбамида является то, что в настоящее время это вещество, единственное из эффективных охладителей, выпускается промышленностью в виде гранул размером до 3 мм.

На первой стадии с учетом того, что в известных топливах на основе СКИ-НЛ так же, как и в других системах, карбамид не использовался, несмотря на априорное заявление о его индифферентности к компонентам системы, в соответствии со сложившейся методологией создания топлив были проведены исследования химической стабильности композиции с карбамидом. Для этой цели компоненты смешивали в различных соотношениях (карбамид/ПХА/СКИ-НЛ марки «М»: 0/50/50; 25/25/50; 50/25/25; 50/50/0, в %) и при термостатировании на приборе «Вулкан» за 24 ч при 353 К определяли их газовыделение. Получили, что давление газовыделения для всех образцов колеблется в пределах 4,0–5,3 кПа (30–40 мм рт. ст.) (без увеличения в процессе термостатирования), т. е. в пределах разбросов методики, что свидетельствует о химической совместимости изученных компонентов.

Для выбранной трехкомпонентной системы на основе ПХА, СКИ-НЛ марки «М» и карбамида были проведены термодинамические расчеты в целях поиска оптимального по температуре состава продуктов сгорания и его удельной газопроизводительности. При этом мы отдавали себе отчет в том, что абсолютные значения температуры и газопроизводительности значительно отличаются от экспериментальных значений, получаемых для подобного класса топлив. Тем не менее, на наш взгляд, весьма полезно перед началом экспериментальных работ проведение подобных расчетов для определения тенденции влияния охладителя на уровень профилирующих характеристик. При анализе результатов

расчетов принимался во внимание ранее накопленный фактический материал и, несмотря на расхождения в абсолютных расчетных и экспериментальных значениях, они коррелируют между собой, по крайней мере, качественно.

Результаты термодинамических расчетов характеристик продуктов сгорания, проведенных по общепринятым программам, а также данные для составов, отличающихся различным соотношением ГСВ/ПХА, в которые вводился карбамид в количестве до 50 масс. %, представлены в табл. 11.

Поскольку изменение удельной газопроизводительности и температуры продуктов сгорания в зависимости от содержания карбамида практически линейное, нами приведены лишь данные при 0 и 50 %-м содержании карбамида.

Таблица 11. Расчетные характеристики топливных композиций при введении карбамида

Характеристика	Значения характеристик при соотношениях ГСВ/ПХА и содержании карбамида, %							
	38/62		48/52		54/46		59/41	
	0	50	0	50	0	50	0	50
$V_{уд}$, нл/кг	1073	877	1088	892	993	859	960	859
T_g , К	1323	977	1238	885	1192	869	1169	869

Расчеты выполнены при $p_k = 4$ МПа; $V_{уд}$ при давлении на срезе сопла 0,1 МПа приведена к нормальным условиям.

Параллельно с расчетами проводились эксперименты по исследованию устойчивости горения системы с охлаждающими элементами с учетом того, что экспериментально определенный уровень температур на 300–400 К ниже. Соотношение компонентов, %: СКИ-НЛ марки «М»/ПХА/карбамид 38/42/20. Размеры гранул карбамида составляли 1,5–2,5 мм, дисперсность ПХА — (300 ± 20) м²/кг. Расчетные параметры композиции: $V_{уд}$ — 910 нл/кг, T_g — 1060 К.

§ 2.5. Экспериментальное исследование характеристик топлив. Выбор оптимальной рецептуры

Первые эксперименты по исследованию параметров горения выбранной композиции выявили ряд серьезных проблем, требующих соответствующих подходов к их преодолению. Главные из них:

- снижение экспериментально определенной температуры горения по сравнению с расчетной оказалось меньше ожидаемого и, несмотря на то, что ее уровень был значительно ниже

(на 200–300 К), чем у известных НТТТ, все-таки не удовлетворял целям, сформулированным в данной работе;

- весьма низкая ($u_{40} = 0,8$ мм/с) скорость горения композиции, причем устойчивость горения наблюдалась лишь при давлениях, превышающих 1–1,5 МПа;
- плохая воспламеняемость состава, потребовавшая необоснованно большого количества воспламенителя, превышающего по массе и традиционно используемого в практике создания ТТ в 2–3 раза;
- высокое значение показателя степени ν в законе скорости горения.

Известно, что в составах, содержащих ПХА, с неактивным связующим весьма эффективны металлсодержащие катализаторы (с точки зрения влияния их на устойчивость и скорость горения): ферроценовые соединения, шпинели и др. Для повышения устойчивости горения и улучшения характеристик горения (u, ν) нами апробированы два известных катализатора: ортосилилферроцен (ОСФ) и медь (II)-хром (III) окись (МХО). Однако использование каждого из них к желаемому успеху в решении проблемы не привело. На наш взгляд это связано с тем, что и тот, и другой катализатор воздействуют на одни и те же процессы, а именно, на термолит перхлората аммония и скорость окислительно-восстановительных реакций между продуктами полураспада связующего и окислителя. Кроме этого, в указанных экспериментах добавки брались в количествах, ранее апробированных на аналогичных по компонентам составах, т.е. 0,5–1,0 %, что, вероятно, недостаточно для данного случая. Увеличение содержания добавки в составе приводило к негативному влиянию на другие основополагающие характеристики топлива. Например ОСФ, являясь, по данным работы [42], более эффективным катализатором скорости горения подобных систем при чрезмерном (более 2 %) увеличении его содержания, ведет к снижению механических характеристик зарядов за счет дополнительной пластификации полимера. В этом случае снижается вязкость топливной массы, что может привести к ограничению размеров частиц охладателя в соответствии с оценками, приведенными в разделе 2.2.1, и, как следствие, затруднению решения поставленной задачи. Шпинель (МХО), наоборот, являясь порошкообразным продуктом с высокой удельной поверхностью ($S_{уд} = 1,5 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3}$ м²/кг), кроме каталитического воздействия на параметры горения может упрочнять заряды как высокодисперсная структурирующая добавка, снижая при этом их деформативность. Для компенсации указанных воздействий была предпринята попытка совместного введения ОСФ и МХО в композицию в предположении, что это позволит существенно (до 3–4 %) увеличить содержание катализаторов и тем самым улучшить баллистические характеристики состава без ухудше-

ния других, в частности, реологических свойств массы и механических параметров зарядов.

Эти практические, с точки зрения создания твердого топлива, пригодного для конкретных конструкций, предположения, основанные на фактическом материале и сложившихся представлениях о механизме горения гетерогенных систем, на понятиях о зоне влияния и высказанных ранее (раздел 2.2) представлениях о некотором расширении последней при введении крупного охладителя, стимулировали работы по экспериментальной проверке влияния каждого из катализаторов на закономерности горения и их возможного аддитивного влияния на процесс.

Принимая во внимание элементы теории гетерогенного катализа [43], не вдаваясь в суть деталей, мы ожидали, что если в процессе гетерогенного катализа играют роль именно активные частицы, а роль таких частиц (железа, оксидов металлов переменной валентности) убедительно показана в работе В. Ф. Комарова [44], и влияние их строго селективно по времени и температуре (координате), то, несмотря на адекватность воздействия на процесс, влияние их может быть аддитивным по следующим причинам. Активный компонент катализатора ОСФ железо, выделяясь на ранних стадиях уже в пределах κ -фазы на молекулярном уровне, быстро «отравляется»; далее «вступают в действие» крупные по сравнению с молекулярным железом частицы шпинели. В этой связи следует ожидать, что на всей протяженности зоны влияния катализаторы будут стимулировать процесс горения.

Для начальных экспериментов выбрана композиция, содержащая 20 % гранулированного карбамида (табл. 12). Результаты расчетов термодинамических характеристик топлива приведены в табл. 13.

Таблица 12. Рецепт топлива СНТ-20М

Наименование компонента	Содержание в составе, масс. %
ПХА	42
Карбамид	20
Каучук СКИ-НЛ марки «М»	32
Смола ЭД-20	0,6
Продукт ОСФ	1,8
Эфир хиноловый ЭХ-10	2
МХО	1,6

$S_{уд}$ ПХА (300 ± 20) м²/кг; диаметр гранул карбамида 1,5–2,5 мм

На модельных образцах, в соответствии с общепринятыми методами испытаний в диапазоне давлений 0,2–12,0 МПа, прямыми экспериментами показано, что топливо устойчиво горит при этих давлениях,

Таблица 13. Основные характеристики топлива СНТ-20М

Характеристика	Значение
Температура продуктов сгорания, К: в камере при $p_k = 3,92$ МПа на срезе сопла при $p_a = 0,98$ МПа	1114 793
Удельная газопроизводительность, приведенная к нормальным условиям, нл/кг	941,7

Таблица 14. Экспериментальные данные по определению энергетических характеристик топлива СНТ-20М

Характеристика	Значения в сериях опытов		
	1	2	3
В камере сгорания: давление, МПа температура, К	3,14 1033	2,45 1040	1,96 1043
В наддуваемой емкости: давление, МПа температура, К	1,83 533	1,62 463	1,41 414
Удельная газопроизводительность, при- веденная к нормальным условиям, нл/кг	812	827	805

т. е. введение комплекса катализаторов было позитивным. Однако ν оставался на весьма высоком уровне ($\nu = 0,96p^{0,80}$), поэтому использование такого топлива в практике проблематично.

Другие энергетические, применительно к низкотемпературным топливам, характеристики (табл. 14) определялись на «голых» цилиндрических канальных образцах диаметром 68 мм в модельном ГГ (см. рис. 16) без блока охлаждения.

Полученные данные, безусловно, не могли удовлетворять поставленной задаче — существенного по сравнению с аналогами снижения температуры горения, поэтому с использованием ранее полученных результатов по влиянию катализаторов на баллистические характеристики и устойчивость горения топлива был проведен комплекс исследований, доказывающих возможность увеличения содержания охладителя в составе до 40 %.

Анализ совокупности технологических и физико-механических характеристик позволил для дальнейших экспериментов выбрать состав, содержащий 35 % карбамида (табл. 15). Баллистические характеристики номинальной рецептуры представлены в табл. 16.

Как видно из таблицы, топливо имеет высокую зависимость скорости горения от давления. Для выяснения возможности снижения этой

Таблица 15. Рецепт топлива СНТ-35 и его основные расчетные характеристики

Компоненты и характеристики	Содержание компонентов, % масс., и значения характеристик
Связующее СКИ-НЛ марки «М»	25,2
ПХА ($S_{уд} = (300 \pm 20) \text{ м}^2/\text{кг}$)	34,1
Карбамид ($d = 1,5\text{--}2,5 \text{ мм}$)	35,0
Смола ЭД-20	0,5
ОСФ	1,4
МХО	1,3
Эфир хиноловый ЭХ-10	2,5
Температура продуктов сгорания, К:	
в камере ($p_k = 4 \text{ МПа}$)	1026
на срезе сопла ($p_a = 0,1 \text{ МПа}$)	709
Удельная газопроизводительность, нл/кг	891

Таблица 16. Баллистические характеристики топлива СНТ-35

Характеристики	Значения
Закон скорости горения в диапазоне давлений, МПа:	
2–6	$u = 0,056p^{0,89}$
6–12	$u = 0,004p^{1,542}$
Скорость горения, мм/с, при давлении, МПа:	
2	1,12
4	2,04
6	2,11
8	3,45
10	4,8
12	6,13

зависимости проведена серия экспериментов, в которых изменялась концентрация катализаторов в составе и их соотношение. Количество катализаторов изменялось за счет СКИ-НЛ; при этом суммарное содержание этих трех компонентов в топливе оставалось постоянным (табл. 17).

Не вдаваясь в анализ и интерпретацию представленных результатов, можно заключить, что, меняя в небольших пределах размеры гранул охладителя и соотношения выбранных катализаторов, можно получать характеристики топлива, приемлемые для создания конкретных низкотемпературных ГГ.

Безусловно, мы отдавали себе отчет в том, что на закономерности горения топлива должны влиять и влияют другие факторы, такие как дисперсность окислителя, соотношение ГСВ/окислитель.

Таблица 17. Баллистические характеристики состава в зависимости от содержания и соотношения катализаторов

Размер гранул карбамида, мм	Содержание каталитических добавок, масс. %		Показатель ν в законе горения	Скорость горения при давлении, МПа, мм/с			
	ОСФ	МХО		1,96	3,92	7,84	11,76
0,6–1,6	—	—	1,03	Не горит	2	4	6,1
	1,1	1	0,97	Не горит	3,8	7,4	11
1,5–2,5	2	1	0,66	3,5	5,5	8,7	11,4
	2	1,5	0,62	3,9	5,9	8,8	—
1,5–2,5	3	1	0,59	4,2	6,2	9,4	11,9
	3	1,5	0,58	4,5	6,7	10	12,7
1,5–2,5	3	2	0,58	4,9	7,3	10,9	13,7
	4	1	0,56	5,1	7,5	11	13,9
	4	2	0,54	5,6	8,1	11,8	14,7

В процессе создания топлива этого класса был проведен огромный объем экспериментальных работ, однако, в связи с тем, что полученный фактический материал не носит научного характера, ограничимся лишь выводами общего характера.

Дисперсность карбамида. Увеличение размера гранул от 0,6–1,6 мм до 1,5–2,5 мм повышает устойчивость горения состава при низких давлениях, ведет к некоторому росту скорости горения (на 8 % при $p = 4$ МПа) и заметному снижению показателя ν (с 0,97 до 0,81).

Дисперсность окислителя. Исследовались две фракции ПХА: крупная 160–315 мкм и мелкая (300 ± 20) м²/кг. Установлено, что при использовании одной крупной фракции состав либо не горит, либо горит неустойчиво даже при достаточно высоком уровне давления (~ 4 МПа). При замене крупной фракции ПХА на мелкую значительно понижается предел устойчивого горения, увеличивается скорость горения во всем изученном диапазоне давлений (в 1,8–2,1 раза). Показатель степени ν при этом возрастает на ~ 18 %.

Соотношение горючего-связующего и окислителя. Для выяснения влияния этого фактора было проведено три серии экспериментов, в которых наряду с изменением соотношения ГСВ/ПХА менялось и содержание катализаторов. Рецептуры исследуемых составов и результаты испытаний по определению баллистических характеристик представлены в табл. 18 и 19.

Представленная часть всего массива экспериментальных данных свидетельствует о том, что относительно небольшими вариациями компонентного состава удастся в широких пределах управлять параметрами горения топлива ($\nu = 0,89$ –0,54; $u = 2,0$ –9,9 при $p = 3,9$ МПа),

Таблица 18. Рецептуры исследуемых топлив

Компоненты	Содержание в составе, масс. %, в сериях экспериментов для разных рецептов								
	I			II		III			
	1	2	3	1	2	1	2	3	
ГСВ*	28,2	25,3	22,3	21,7	18,7	20,5	18,3	17,2	
ПХА	34,1	37	40	39,8	41,8	40	42,2	43,3	
$S_{уд} = 300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{кг}$									
ОСФ	1,4	1,4	1,4	3	3	3	3	3	
МХО	1,3	1,3	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Карбамид	35	35	35	35	35	35	35	35	
$d = 1,5\text{--}2,0 \text{ мм}$									

* — в состав ГСВ включены связующее, отверждающие и технологические добавки

Таблица 19. Экспериментальные результаты по определению параметров горения составов

Характеристики	Значения характеристик в сериях экспериментов для разных рецептов							
	I			II		III		
	1	2	3	1	2	1	2	3
α -состава*	0,91	0,76	0,62	0,63	0,55	0,62	0,54	0,5
Показатель ν								
в законе горения	0,89	—	0,81	0,58	0,52	0,63	0,61	0,54
Скорость горения, мм/с, при давлении, МПа:								
1,96	1,1	1,7	2,3	4,5	5,2	4,3	5,3	6,7
3,92	2	3,5	4,1	6,7	7,8	6,7	8,0	9,9
7,84	3,4	—	7,1	19	11,4	10,3	12,2	14,7
9,81	4,8	—	8,4	11,5	13,1	11,9	14	16,7
11,76	6,1	—	9,8	12,7	14,4	13,3	15,7	18,5

* α -состав — окислительный потенциал, отнесенный к системе ГСВ/ПХА

обеспечивать устойчивость горения при низких давлениях, оставляя другие характеристики топлива (реологические, физико-механические, термодинамические) на уровне, достаточном для создания необходимых для практики систем.

Анализ и систематизация всей совокупности экспериментальных данных дали основание для выбора номинальной рецептуры и внедрения ее в практику прикладных работ (табл. 20).

Таблица 20. Рецептурный состав и основные термодинамические характеристики

Компоненты и характеристики	Содержание в составе, масс. %, и значения характеристик
Связующее СКИ-НЛ марки «М»	18,2
ПХА ($S_{уд} = (300 \pm 20) \text{ м}^2/\text{кг}$)	39,83
Хиоловый эфир ЭХ-10	1,95
Эпоксидная смола ЭД-20	0,52
ОСФ	3
МХО	1,5
Карбамид	35
Температура, К:	
в камере сгорания ($p_k = 4 \text{ МПа}$)	1074
на срезе сопла ($p_a = 1 \text{ МПа}$)	755
Удельная газопроизводительность, приведенная к нормальным условиям, нл/кг	914
Плотность топлива, г/см ³	1,374

§ 2.6. Экспериментальное определение профилирующих характеристик выбранного состава (СНТ-35)

Под основными характеристиками топлива понимаются: температура в камере сгорания ГГ T_1 , температура в наддуваемой емкости T_2 и удельная газопроизводительность, приведенная к нормальным условиям, $V_{уд}$. Указанные параметры (табл. 21) определялись в модельном генераторе, конструкция которого представлена ранее.

Экспериментальные данные по температуре продуктов сгорания в камере ГГ по 40 опытам были обработаны методом наименьших квадратов в виде функции этого параметра от давления в диапазоне 1,96–11,76 МПа. Получена зависимость $T_1 = 9,37p + 652$ с коэффициентом корреляции $R = 0,98$. Значения баллистических характеристик топлива СНТ-35 и закон скорости горения при различных начальных температурах заряда см. табл. 22.

В результате проведенного комплекса расчетно-экспериментальных исследований разработано топливо СНТ-35, в котором реализована идея введения крупного охладителя в виде гранул. По своим энергетическим характеристикам топливо не имеет аналогов в мировой практике создания низкотемпературных композиций. Топливо изучено в объеме нормативно-технического паспорта [45]; характеристики и работоспособность его подтверждены испытаниями полномасштабного макетного ГГ на зарядах массой до 3,6 кг, в диапазоне давлений

от 2 до 13 МПа, в том числе и после ускоренных климатических воздействий и имитации всего объема эксплуатационных нагрузок.

Таблица 21. Результаты определения основных характеристик номинальной рецептуры топлива СНТ-35

Давление в емкости, МПа	Температура в емкости, К	Удельная газопроизводительность, нл/л
0,921	438	912
1,127	468	1069
1,166	547	926
1,176	448	1180
1,205	463	1169
1,284	579	970
1,303	520	1119
1,323	605	954
1,303	521	1116
1,499	568	1188

Таблица 22. Баллистические характеристики топлива СНТ-35

Температура испытания, К	Скорость горения, мм/с, при давлении, МПа						Закон скорости горения
	1,96	3,92	5,88	7,84	9,80	11,76	
273	3,7	5,9	7,7	9,4	10,9	12,4	$0,49p^{0,67}$
293	4,3	6,7	8,6	10,3	11,9	13,3	$0,65p^{0,63}$
323	5,2	8,0	10,0	11,7	13,4	14,7	$0,93p^{0,58}$

Глава 3

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХНИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ НТГГ

В 80-х годах ФНПЦ «Алтай» (в то время АНИИХТ) совместно с Самарским политехническим институтом (Куйбышевский политехнический институт) экспериментальным путем был найден перспективный способ генерации холодных газов, заключающийся в горении пористых материалов и организации движения газовых и жидких продуктов горения через исходную, пористую матрицу. Отличительной особенностью этого способа сжигания заряда от обычной схемы горения твердых топлив являлось то, что распространение фронта горения совпадало с направлением оттока газообразных продуктов горения (рис. 21).

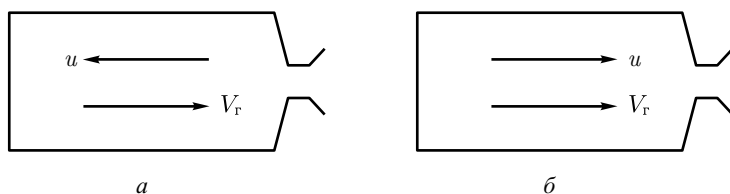


Рис. 21. Схема процесса горения ТТ традиционного (а) и рассматриваемого (б): u , V_r — направления распространения фронта горения и оттока продуктов сгорания

Физически процесс можно представить следующим образом: прочноскрепленный заряд со сквозной пористостью воспламеняется с переднего торца. Газообразные и жидкие продукты сгорания истекают через тело заряда, охлаждаются и на выходе из ГГ имеют температуру, близкую к начальной температуре заряда. Для предотвращения возможности объемного горения рецептура топлива komponуется так, чтобы она была не способна к самостоятельному горению, либо пористость подбирается таким образом, чтобы не было проникновения (распространения) горения по пористой структуре и перехода послойного горения в объемное.

Эти рассуждения не противоречат ранее представленному критерию Беляева-Зельдовича по устойчивости горения. В данном случае в числитель критерия добавляется количество тепла, поступающего к исходному веществу от продуктов сгорания, благодаря чему температура последних может быть существенно снижена. Расчетно-теоретическому и экспериментальному анализу такого способа генерации холодных газов (включая селективные) посвящены последующие разделы работы.

§ 3.1. Теоретические аспекты получения сверхнизкотемпературных газов

Приведенные ниже теоретические оценки не дают полного представления о закономерностях процесса, позволяющего однозначно рассчитывать и прогнозировать конечные характеристики разрабатываемых рецептов, но они, на наш взгляд, весьма полезны с точки зрения выявления зависимости параметров горения таких систем от различных факторов. Подобный анализ позволяет, с одной стороны, подтвердить закономерность такого способа генерации холодных газов, с другой стороны, дает более обоснованное направление компоновки рецептов топлив для конкретных ГГ.

3.1.1. Расчетно-теоретическое обоснование закономерностей получения сверхнизкотемпературных газов. Рассмотрим одномерное движение горячих газов через пористую среду. Считая теплообмен между пористой средой и газом идеальным и пренебрегая кондуктивным потоком тепла по сравнению с конвективным, запишем уравнение для температуры газа

$$c_0 \frac{\partial T}{\partial \tau} = -G_n \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

где c_0 — объемная теплоемкость среды; $G_n = Gc$ (здесь G , c — удельный массовый расход и удельная теплоемкость газа).

Если температура газа на входе в пористую среду изменяется во времени по закону $t_0(\tau)$ и в начальный момент времени распределение температуры среды по ее координате определяется зависимостью $T_0(x)$, то решение уравнения (1) имеет вид

$$T(\tau, x) = \begin{cases} t_0\left(\tau - \frac{c_0 x}{G_n}\right) & \text{при } \tau > \frac{c_0 x}{G_n}, \\ T_0\left(x - \tau \frac{G_n}{c_0}\right) & \text{при } \tau < \frac{c_0 x}{G_n}. \end{cases} \quad (2)$$

Видно, что тепловая волна распространяется вдоль пористого тела со скоростью

$$V_c = G_n / c_0. \quad (3)$$

Это значительно ниже скорости газа, поэтому при идеальном теплообмене газ перед фронтом волны остается холодным.

Горячий газ в интересующем нас случае генерируется в процессе горения пористой среды. Горение также является волновым процессом. Проходящий сквозь пористую топливную матрицу газ будет на выходе из пористого тела холодным, если V_c меньше скорости горения u . Это условие можно записать в виде

$$\xi = V_c/u < 1. \quad (4)$$

Пусть химические превращения в процессе горения описываются формулой

$$\sum_{i=1}^{n_1} \nu_{i_1} A_{i_1} \rightarrow \sum_{i=1}^{n_2} \nu_{i_2} A_{i_2} + \sum_{i=1}^{n_3} \nu_{i_3} A_{i_3}, \quad (5)$$

где ν — число молей; A — компонента, n — число компонентов; 1 — исходные компоненты, 2 и 3 — конденсированные и газовые продукты реакции.

Величины c_0 и G_n , входящие в (3), можно представить соотношениями

$$c_0 = \rho_0 \sum_{i=1}^{n_1} c_{i_1} \chi_{i_1}, \quad G_n = \rho_0 \sum_{i=1}^{n_3} c_{i_3} \chi_{i_3}, \quad (6)$$

где ρ_0 — плотность пористой среды, c_{ij} — удельные теплоемкости компонентов, χ_{ij} — массовые концентрации компонентов, которые определяются формулой

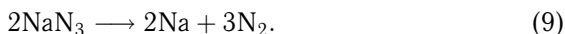
$$\chi = \frac{\nu_{ij} M_{ij}}{\sum_{i=1}^{n_1} \nu_{i_1} M_{i_1}} \quad (j = 1, 2, 3), \quad (7)$$

где M_{ij} — молекулярная масса i -го компонента.

Таким образом, выражение для ξ можно записать в виде

$$\xi = \sum_{i=1}^{n_3} c_{i_3} \chi_{i_3} / \left(\sum_{i=1}^{n_1} c_{i_1} \chi_{i_1} \right) = \sum_{i=1}^{n_3} c_{i_3} \nu_{i_3} M_{i_3} / \left(\sum_{i=1}^{n_1} c_{i_1} \nu_{i_1} M_{i_1} \right). \quad (8)$$

Видно, что ξ в большинстве случаев не превосходит единицы. В дальнейшем все оценки будут проводиться для пористых материалов на основе азида натрия, разложение которого описывается формулой



Для пористой матрицы, состоящей из 75 % азида натрия, 20 % фторида лития и 5 % связующего (СФП), получаем $\xi = 0,38$.

Таким образом, эффективное охлаждение газовых продуктов горения возможно при их эффузии через пористый материал. Однако

эта возможность может не осуществиться, если на практике не будут выполняться допущения, заложенные в уравнение (1). Кроме того, не было учтено взаимодействие тепловой волны и волны горения.

3.1.2. Поток энергии и расход газа. Приближенно опишем горение как процесс одномерного распространения стационарной волны в бесконечном, однородном пространстве [47], исключив тем самым из рассмотрения горение начального и конечного участков пористой матрицы. Выражение для плотности энергии потока в подвижной системе отсчета, связанной с фронтом волны горения, движущимся со скоростью u , запишем в предположении, что для брутто-процесса пригодна формула (5) и при горении не возникают промежуточные компоненты, отсутствующие в ней. Полная энергия единицы массы компонента реакции (5)

$$H_{tij} = H_{ij}(T), \quad (10)$$

$$H_{ij}(T) = \int_{T_0}^T c_{ij}(T) dT + Q_{ij}, \quad j = 1, \dots, 3. \quad (11)$$

Здесь T_0 — начальная температура среды; ΔH_{ij} — удельная энтальпия образования при температуре T_0 ; Q_{ij} — сумма удельных энтальпий фазовых превращений в интервале температур от T_0 до T .

Используя эти обозначения, представим поток S в виде

$$S(x) = -\lambda \frac{dT}{dx} + \sum_{i=1}^{n_3} G_i(x) H_{ti_3}(T) - u \rho_0 \left(\sum_{j=1}^2 \right)' \sum_{i=1}^{n_j} \chi_{ij} H_{tij} - u \Pi(x) \sum_{i=1}^{n_3} \rho_i H_{ti_3}, \quad (12)$$

где x — координата в движущейся системе отсчета; $G_i(x)$ — плотность потока массы (удельный расход) i -го газа; ρ_i — плотность i -го газа; $\Pi(x)$ — пористость; λ — коэффициент теплопроводности среды; $(\Sigma)'$ — означает, что вещества, содержащиеся как среди исходных веществ, так и среди продуктов, при суммировании учитываются только один раз.

Для определения G_i информации о брутто-процессе (5) недостаточно, необходимо знать реакции на отдельных стадиях. Найдем G_i для случая, когда для каждой из k_i реакций, в которых выделяется или поглощается i -й газ, имеется хотя бы один конденсированный компонент, участвующий только в этой реакции. Пусть характеристики этого

компонента для k -й реакции имеют индексы $L_k m_k$, тогда уравнение сохранения массы компонента имеет вид

$$u \rho_0 \frac{d\chi_{(L_k m_k)}}{dx} - r_k = 0, \quad (13)$$

где $\chi_{L_k m_k}$ — массовая концентрация, определяемая по формуле (7); r_k — скорость k -й реакции.

Для i -го газа уравнение сохранения массы имеет вид

$$u \frac{d}{dx} [\rho_i \Pi(x)] - \frac{dG_i}{dx} + \sum_{k=1}^{k_i} \delta_{ki} \beta_{ki} r_k = 0, \quad i = 1, \dots, n_3, \quad (14)$$

где $\delta_{ki} = 1$, если газ поглощается, и $\delta_{ki} = -1$, если газ выделяется в результате k -й реакции

$$\beta_{ki} = \frac{\nu_{(1)} M_{i_3}}{\nu_{(2)} M}. \quad (15)$$

Здесь $\nu_{(1)}$ и $\nu_{(2)}$ — стехиометрические коэффициенты, соответствующие i -му газу и компоненту (13) в k -й реакции; M — молекулярная масса этого компонента.

Интегрирование системы уравнений (13), (14) позволяет получить следующее выражение для G_i :

$$G_i(x) = u \left[\rho_0 \sum_{k=1}^{k_i} \chi_{L_k m_k} \beta_{ki} \delta_{ki} - \Pi_m \rho_{im} + \Pi(x) \rho_i(x) \right], \quad (16)$$

где Π_m — пористость выгоревшей части ($x \rightarrow \infty$), $\rho_{im} = \rho_i(-\infty)$.

Аналогично можно получить более общее выражение для G_i , учитывая возможность участия всех компонентов в нескольких реакциях. Отметим, что в квадратных скобках формулы (16) первый член, как правило, значительно превосходит два других. С учетом (16) выражение (12) можно записать в виде:

$$S = -\lambda \frac{dT}{dx} + u \rho \left[\sum_{i=1}^{n_3} \sum_{k=1}^{k_i} \chi_{L_k m_k} \beta_{ki} \delta_{ki} H_{ti_3}(x) - \left(\sum_{j=1}^2 \right)' \sum_{i=1}^{n_j} \chi_{ij} H_{tij} \right] - u \Pi_m \sum_{i=1}^{n_3} \rho_{im} H_{ti_3}. \quad (17)$$

3.1.3. Расчеты основных параметров процесса.

Максимальная температура. В предположении стационарной волны горения выполняется условие $S(x) = \text{const}$. Приравнявая потоки при $x \pm \infty$, используя условия

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{\pm \infty} = 0, \quad T(\infty) = T_0, \quad (18)$$

определяя χ по формуле (7) для исходных компонентов и продуктов реакции и обозначив максимальную температуру $T_m = T(-\infty)$, получим уравнение, определяющее T_m ,

$$\sum_{i=1}^{n_2} \chi_{im} \int_{T_0}^{T_m} c_{i_2}(T) dT + \frac{\Pi_m}{\rho_0} \sum_{i=1}^{n_3} \rho_{im} \int_{T_0}^{T_m} c_{i_3}(T) dT = Q_0, \quad (19)$$

где теплота реакции Q_0 имеет вид:

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{n_1} \chi_{i_0} \Delta H_{i_1} - \sum_{i=1}^{n_2} \chi_{im} (\Delta H_{i_2} + Q_{i_2}) - \sum_{i=1}^{n_3} \Delta H_{i_3} \sum_{k=1}^{k_i} \chi_{L_k m_k} \beta_{ki} \delta_{ki} \quad (20)$$

и введены обозначения $\chi_{i_0} = \chi_{i_1}(\infty)$, $\chi_{im} = \chi_{i_2}(-\infty)$.

Сравнивая выражение (19) с формулами для определения T_m при традиционной организации движения газовых продуктов сгорания [46], можно увидеть, что максимальная температура, соответствующая (19), имеет более высокое значение, так как теплота Q_0 не используется на нагрев выделившихся газов. По указанной схеме рассчитаем максимальную температуру для пористого материала следующего состава, масс. %: натрия азид 75, лития фторид 20, связующее фенольное порошкообразное (СФП) 5.

Детальное обоснование выбора именно этой рецептуры будет обсуждаться далее. Здесь же отметим, что указанный состав впервые прошел экспериментальную апробацию, целью которой было исследование возможности выполнения требований технического задания на систему предстартового наддува полостей комплексов морского базирования низкотемпературными генераторами холодного (< 370 К) инертного газа.

В предположении одностадийного горения, по реакции (9), будем считать, что теплоемкость не зависит от температуры. Исходным компонентам присвоим следующие первые индексы: азид натрия — 1, фторид лития — 2, СФП — 3; соответственно полагаем: $\chi_{10} = 0,75$, $\chi_{20} = 0,2$, $\chi_{30} = 0,05$, $K_1 = 1$, $\chi(L_k m_k) = \chi_{10}$, $\delta_{11} = 1$, $\beta_{11} = 3M_{13}/2M_{11}$; конденсированным продуктам горения присвоим индексы: натрий — 1, фторид лития — 2, СФП — 3, т.е. $\chi_{2m} = \chi_{20}$, $\chi_{3m} = \chi_{30}$, $\chi_{1m} = (1 - \beta_{11})\chi_{10}$. Пренебрегая в левой части (14) вторым членом, запишем выражение для T_m

$$T_m = T_0 + \frac{\chi_{10}[\Delta H_{11} - (1 - \beta_{11})Q_{12}]}{c_{21}\chi_{20} + c_{31}\chi_{30} + c_{12}\chi_{10}(1 - \beta_{11})}. \quad (21)$$

Для $\Delta H_{11} = 3,277 \cdot 10^5$ Дж/кг, $Q_{12} = 1,132 \cdot 10^5$ Дж/кг, $c_{21} = 1613$ Дж/кг·К, $c_{12} = 1296$ Дж/кг·К, $c_{31} = c_{21}$ получаем $T_m - T_0 = 289$ К. Эксперимент дает гораздо более высокое значение $T_m - T_0 \approx$

$\approx 700\text{--}800\text{ К}$. По-видимому, существенное значение имеет вторая стадия горения, на которой жидкий натрий реагирует с продуктами термодеструкции СФП. Так как состав этих продуктов и соответствующие энтальпии реакций не известны, провести точный расчет T_m по этой схеме не представляется возможным.

Оценить T_m можно традиционным методом для равновесных процессов горения, хотя, как говорилось ранее, и он не дает гарантии по точности расчетов вследствие нестандартной ситуации сжигания таких систем, т.е. перераспределения энергии между ж-фазой и газовой. Тем не менее, эти оценки могут быть полезны для анализа процесса. Подобный расчет не предполагает в своей основе деление между различными химическими стадиями процесса, а именно: экзотермическое разложение NaN_3 и окисление образующегося в процессе термолитического разложения Na кислородом, присутствующим в составе связующего СФП $[x\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + y\text{CH}_2\text{O}]$.

Оценим величину T_m , полагая, что продуктами взаимодействия натрия и СФП могут быть Na_2CO_3 , NaOH и Na_2O . Будем также считать, что в выражении для Q_0 величина ΔH_{ij} , соответствующая этим соединениям, значительно превосходит сумму энтальпий образования и фазовых превращений других компонентов, участвующих в этой реакции. В таком случае, зная, что СФП является продуктом поликонденсации фенола и формальдегида, представим формулу для СФП в виде $(\text{C}_{6+\nu}\text{H}_{6+2\nu}\text{O}_{1+\nu})_n$, а энтальпию образования будем считать равной сумме энтальпий образования одного моля фенола и ν молей формальдегида. Учитывая выделение воды при синтезе СФП, можно полагать, что ν принимает значение от единицы до двух. Продуктами реакции с натрием будем считать метан, углерод и одно из приведенных выше соединений натрия. Если энтальпия образования соединений натрия превалирует в уравнении баланса энергии, то замена реальных компонентов, используемых в расчетах, не приведет к существенному изменению температуры T_m .

Формулу реакции на второй стадии запишем в виде



где Z обозначает Na_2CO_3 , NaOH или Na_2O , стехиометрические коэффициенты a_i определяются видом Z и величинами ν и n .

Используем те же обозначения, что были приняты при определении T_m для одностадийного горения. Первые индексы конденсированных продуктов реакции зададим следующим образом: Z 4, углерод 5; газовых продуктов — азот 1, метан 2. В таком случае коэффициенты уравнения (19) выражаются через состав χ_{11} , χ_{21} и χ_{31} исходной пористой матрицы: $\chi_{42} = \frac{2\chi_{31}M_{42}}{M_{31}}$, $\chi_{52} = \frac{4\chi_{31}M_{52}}{M_{31}}$, $\chi_{12} = \left(\frac{\chi_{11}}{M_{11}} - a_1 \frac{\chi_{31}}{M_{31}} \right) M_{12}$.

Для реакции (9) $\chi_{L_1 m_1} = \chi_{11}, \delta_{11} = 1, \beta_{11} = 1,5 \frac{M_{13}}{M_{11}}$; для реакции (22) $\chi_{L_2 m_2} = \chi_{31}, \delta_{12} = 1, \beta_{12} = a_3 \frac{M_{23}}{M_{31}}$.

Очевидно, что коэффициенты не зависят от n . Расчет составляющих уравнения (19) показывает, что отношение добавки к тепловому эффекту Q_0 , связанной с реакцией (22), к затратам энергии на нагрев и превращения составляющих (22), не содержащих натрия, не превышает 25 % для $Z = \text{NaOH}$ и 20 % для Na_2O и Na_2CO_3 . Это отношение по порядку величины равно ошибке в приращении к температуре T_m , которую мы допускаем, заменив реальные характеристики реакции взаимодействия СФП и натрия расчетными. Так как добавка к величине T_m , рассчитанной по выражению (21), равна 400–500 К, то ошибка в определении T_m составляет примерно 100 К. Расчет показывает также, что энергия нагрева газов (второй член левой части уравнения (19)) составляет 2 % от теплоты реакции Q_0 . В дальнейшем при рассмотрении горения и теплообмена в пористой среде эту энергию учитывать не будем.

На рис. 22 приведены зависимости максимальной температуры T_m от ν для различных составов пористой среды. Видно, что T_m очень чувствительна к количеству связанного кислорода в горючем материале и может соответствовать экспериментальному значению. Таким образом, сравнительно небольшое количество кислородсодержащего СФП может обеспечить значительное увеличение температуры за фронтом волн горения.

Скорость горения. Эта величина является собственным значением задачи, включающей в себя уравнение сохранения потока энергии

$$S(x) - S(-\infty) = 0 \quad (23)$$

и уравнения сохранения массы. Запишем эти уравнения для рассмотренного выше материала на основе азиды натрия. Для этого выразим концентрации исходных продуктов χ_{11}, χ_{31} через степени превращения азиды натрия η_1 и СФП η_2 : $\chi_{11} = \chi_{10} \eta_1(x)$, $\chi_{31} = \chi_{30} \eta_2(x)$. Уравнение (23) в этом случае принимает вид

$$\lambda \frac{dT}{dx} = -u\rho_0[\eta_1 Q_1(T) + \eta_2 Q_2(T) - \Phi(T)], \quad (24)$$

где

$$Q_1(T) = \frac{\chi_{10}}{M_{11}}[H_{t_{11}}(T)M_{11} - \frac{3}{2}M_{13}H_{t_{13}}(T) - M_{12}H_{t_{12}}(T)], \quad (25)$$

$$Q_2(T) = \frac{\chi_{30}}{M_{13}}[H_{t_{31}}(T)M_{31} - a_3 M_{23}H_{t_{23}}(T) + a_1 M_{12}H_{t_{12}}(T) - a_2 M_{42}H_{t_{42}}(T) - a_4 M_{52}H_{t_{52}}(T)], \quad (26)$$

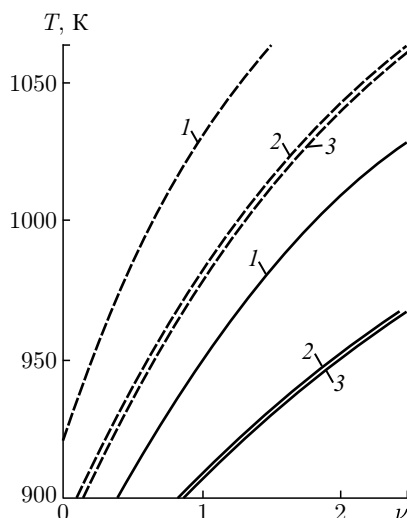


Рис. 22. Зависимость максимальной температуры T_m от величины ν и состава топливной матрицы для $Z = \text{Na}_2\text{O}$ (1); Na_2CO_3 (2) и NaOH (3): сплошные линии — $\chi_{11} : \chi_{21} : \chi_{31} = 75 : 20 : 5$, пунктирные — $\chi_{11} : \chi_{21} : \chi_{31} = 75 : 19 : 6$

$$\Phi(T) = \chi_{20}\delta H_{21} + \left(\frac{\chi_{10}}{M_{11}} - \frac{a_1\chi_{30}}{M_{31}} \right) M_{12}\delta H_{12} + \frac{a_2\chi_{30}M_{42}}{M_{31}}\delta H_{42} + \frac{a_4\chi_{30}M_{52}}{M_{31}}\delta H_{52}. \quad (27)$$

Здесь $\delta H_{ij} = H_{ij}(T_m) - H_{ij}(T)$.

Плотность ρ_0 связана с концентрациями и плотностями исходных компонентов ρ_{i0} и пористостью горючего материала Π_0 соотношением

$$\rho_0 = (1 - \Pi_0) / \left(\sum_{i=1}^3 \frac{\chi_{i0}}{\rho_{i0}} \right). \quad (28)$$

Полагая, что скорость реакций зависит от парциальных давлений газовых продуктов, плотности конденсированной фазы, степеней превращения и имеет температурную зависимость аррениусовского типа, запишем уравнения сохранения массы

$$u\rho_0\chi_{10}\frac{d\eta_1}{dx} = \frac{\rho_m}{p^{\alpha_1}}K_1f_1(\eta_1)\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (29)$$

$$u\rho_0\chi_{30}\frac{d\eta_2}{dx} = \frac{\rho_m}{p^{\alpha_2}}K_2f_2(\eta_1, \eta_2)\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (30)$$

где

$$\rho_m = (1 - \Pi_m) / \sum_{i=1}^5 \frac{\chi_{im}}{\rho_{im}} \quad (31)$$

— плотность смеси конденсированных продуктов реакций; Π_m — пористость этой смеси; ρ_{i_m} — плотность ее отдельных компонентов.

Кинетические параметры α_i , K_i , E_i и функции f_i подлежат экспериментальному определению.

Как показывает эксперимент и следует из теоретического рассмотрения, давление зависит от координат фронта горения в неподвижной системе координат. Поэтому скорость горения также зависит от координаты фронта, т.е. условие стационарного распространения волны нарушается, если зависимость скорости реакции от давления достаточно сильная. Будем считать эту зависимость слабой и использовать в уравнениях (29) и (30) среднее по времени давление.

Скорость горения можно определить численным решением системы уравнений (24), (29) и (30). Для некоторых режимов горения ее удается представить в аналитическом виде.

Пусть характерное время реакции (22) второй стадии много меньше характерного времени реакции (9) первой стадии. Горение происходит в режиме слияния [47]. В этом случае степень превращения η_2 «следит» за степенью превращения η_1 . Связь между этими величинами можно установить, исходя из равенства количества натрия, выделяющегося в результате первой реакции и участвующего во второй в виде

$$\frac{M_{12}}{M_{11}}\chi_{10}(1 - \eta_1) = \frac{M_{12}}{M_{31}}a_1\chi_{30}(1 - \eta_2).$$

Из этого соотношения получаем связь между η_2 и η_1 в виде

$$\eta_2 = f(\eta_1) = \begin{cases} (\eta_1 + \sigma - 1)/\sigma, & \text{если } \eta_1 > 1 - \sigma, \\ 0, & \text{если } \eta_2 < 1 - \sigma, \end{cases} \quad (32)$$

где $\sigma = a_1\chi_{30}M_{11}/(\chi_{10}M_{31})$.

Представим зависимость давления от скорости выражением

$$p = \sqrt{p_0^2 + \gamma_1 u^2}, \quad (33)$$

где $\gamma_1 = \gamma \left(L_f + \frac{L}{2} \right) \left(T_0 + \frac{T_m - T_0}{Z_2} \right)$, p_0 — давление газа на выходе; L , L_f — длина исходной пористой матрицы и пористого фильтра.

Разделив (24) на (29), получаем дифференциальное уравнение, описывающее зависимость температуры от степени превращения,

$$\exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) dT = -\frac{u^2(p_0^2 + \gamma_1 u^2)^{\frac{\alpha_1}{2}} \rho_0^2}{\rho_m \lambda K_1} \cdot \frac{\eta_1 Q_1(T) + \varphi(\eta_1) Q_2(T) - \Phi(T)}{f(\eta_1)} d\eta_1. \quad (34)$$

Отношение толщины зоны реакции к толщине зоны прогрева приближенно равно

$$\xi = \frac{RT_m^2}{E_1(T_m - T_0)}. \quad (35)$$

Для $E_1 = 20$ ккал/моль [48] $T_m = 1000$ К, $\xi \approx 0,1$, поэтому реакция полностью протекает при температуре, близкой к T_m . В этом случае можно применить известную процедуру [46], в которой величина T в правой части (34) полагается равной T_m , а интеграл по температуре от левой части (34) вычисляется с помощью метода Лапласа. Поступая таким образом, находим выражение для скорости горения

$$u^2 (\gamma_1 u^2 + \rho_0)^{\alpha_1/2} = \frac{RT_m^2 \lambda k_1 \rho_m}{\rho_0^2 E_1 B} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_m}\right), \quad (36)$$

где

$$B = \int_0^1 \frac{Q_1(T_m) + Q_2(T_m)\varphi(\eta_1)}{f(\eta_1)} d\eta_1. \quad (37)$$

Если

$$f(\eta_1) = \eta_1, \quad (38)$$

то

$$B = Q_1(T_m) + Q_2(T_m) \left[1 + \frac{1-\sigma}{\sigma} \ln(1-\sigma)\right] \approx Q_1(T_m) + \sigma Q_2(T_m). \quad (39)$$

В режиме отрыва, когда скорость волны горения первой стадии превышает скорость волны горения второй, волна первой стадии уходит вперед и при определении скорости учитывается только реакция разложения азиды натрия. В этом случае для скорости также применимы соотношения (36), (37), где $f(\eta_1) = 0$, T_m определяется выражением (21). При $f(\eta_1) = \eta_1$ $B = Q_1(T_m)$. Сравнивая скорости для обеих моделей горения, можно видеть, что если концентрация СФП мала, т. е. $\sigma \ll 1$, то в обоих случаях скорость горения определяется, в основном, теплотой реакции $Q_1(T_m)$ первой стадии. Это позволяет достаточно эффективно описывать горение в режиме слияния, не имея полной информации о реакции второй стадии.

К сожалению, адекватность моделей нельзя проверить, проведя расчет скорости, так как большинство кинетических параметров неизвестно. Однако выражение (36) дает информацию о зависимости скорости горения от состава, структуры горючего материала и характеристик выделившихся газов, от значений T_m и T_0 и от давления на выходе газа из пористой среды. Поэтому для проверки и развития моделей горения необходимо экспериментальное изучение зависимости скорости горения от указанных параметров.

Охлаждение газовых продуктов горения при эффузии через исходный пористый материал

Как отмечалось нами ранее, энергия конденсированных продуктов горения при эффузии газов через исходный пористый горючий материал выше, чем в случае выхода газов за фронтом горения. По закону со-

хранения энергии повышение температуры конденсированных продуктов должно компенсироваться снижением температуры газа. Из (19) следует, что энергия, которую приобретают конденсированные продукты горения, выше, чем при традиционной организации движения газа, ровно на величину энергии нагрева газовых продуктов горения (если пренебречь малым вторым членом левой части (19)). Поэтому газ вдали от фронта горения должен иметь начальную температуру T_0 . Эффективность системы как охладителя, таким образом, зависит от того, на каком расстоянии от фронта горения температура газа уменьшится от T_m до T_0 . Для определения этого расстояния рассмотрим теплоперенос в области, где реакция еще не началась, учитывая, что температура газа t и пористой среды T в этой области различаются.

Пренебрегая кондуктивным потоком энергии газа по сравнению с конвективным, запишем условие теплообмена между газом и пористым телом

$$G_{\text{H}_2} \frac{dt}{dx} = \alpha_v(t - T), \quad (40)$$

где

$$G_2 = \sum_{i=1}^{n_3} G_i c_{i3}.$$

Удельные массовые расходы газовых компонентов G_i определяются формулой (16). Для пористого материала на основе азидата натрия в пренебрежении двумя последними членами правой части (16) расходы газов выражаются соотношениями

$$G_1 = u\rho_0 \frac{3\chi_{10}M_{13}}{2M_{11}}, \quad G = u\rho_0 \frac{a_3M_{23}\chi_{30}}{M_{11}}. \quad (41)$$

Коэффициент внутреннего теплообмена α_v , зависящий от расхода газа и свойств среды, определяется при помощи эмпирических зависимостей вида

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr}).$$

Для оценки температурных полей используем соотношение, полученное авторами [49] для пористых образцов из нержавеющей стали,

$$\alpha_v = \frac{0,105(1 - \Pi_0)G_{\text{H}_2}}{\Pi_0 d}, \quad (42)$$

где d — средний размер зерна пористой среды.

Выбор именно этого материала обусловлен тем, что по нему имеются конкретные данные. Поскольку рассматриваемый теоретический анализ не претендует на количественные оценки, а лишь позволяет проследить некоторые тенденции развития процесса, такой подход вполне оправдан.

Следует отметить, что к использованию соотношения (42) необходимо подходить с известной осторожностью, так как оно было полу-

чено при более низких расходах, чем при горении топлива на основе азиды натрия. Кроме того, различные эксперименты по определению α_v дают большой разброс данных [50].

Полагая в (24) $\eta_i = 1$ и используя (19), получаем уравнение энергии

$$\lambda \frac{dT}{dx} = u\rho_0 \sum_{i=1}^3 \chi_{i0} [H_{i1}(T) - H_{i1}(T_0)] - \\ - \frac{3\chi_{i0}M_{13}}{2M_{11}} [H_{13}(t) - H_{13}(T_0)] \frac{a_3\chi_{30}M_{23}}{M_{13}} [H_{23}(t) - H_{23}(T_0)]. \quad (43)$$

Граничные условия для системы уравнений (40), (43) имеют вид $T(0) = t(0) = T_m$, так как вследствие выполнения условия $\xi \ll 1$ (ξ выражается соотношением (35)) началу реакции соответствует максимальная температура газа и пористой среды. Полагая теплоемкости не зависящими от температуры, получаем решение системы (40), (43) в виде

$$T - T_0 = \frac{T_m - T_0}{Z_1 - Z_2} [Z_1(1 - \omega Z_2)e^{-Z_2x} + Z_2(\omega Z_1 - 1)e^{-Z_1x}], \quad (44)$$

$$t - T_0 = \frac{T_m - T_0}{Z_1 - Z_2} (Z_1e^{-Z_2x} - Z_2e^{-Z_1x}), \quad (45)$$

где

$$Z_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\omega} + \frac{G_{n1}}{\lambda} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{\omega} - \frac{G_{n1}}{\lambda} \right)^2 - \frac{4G_{n2}}{\lambda\omega}} \right], \quad (46)$$

$$\omega = \frac{1}{\alpha_v} \sum_{i=1}^{n_3} G_i, \quad G_{n1} = u\rho_0 \sum_{i=1}^{n_1} \chi_{i0} C_{i1}.$$

В дальнейшем при анализе этого решения расходом газовых продуктов взаимодействия СФП с натрием будем пренебрегать, так как $\chi_{10} \gg \chi_{30}$. Ввиду того, что Z_1 обычно значительно превосходит Z_2 , расстояние от фронта волны горения, на котором температура газа уменьшается до T_0 , можно определить как

$$L_c = 5/Z_2. \quad (47)$$

Так, при $T - T_0 = 750 \text{ K}$ $t(L_c) - T_0 \approx 5 \text{ K}$. Расстояние L_c будем называть длиной охлаждения. Из уравнения (43), полученного в предположении бесконечной среды, видно, что $T(\infty) = t(\infty) = T_0$. В действительности правая граница среды является движущейся. Очевидно, что решение (44), (45) соответствует реальному распределению температуры в среде с конечными размерами до тех пор, пока температуры T и t незначительно отличаются от T_0 на правой границе, т.е. пока расстояние от фронта горения до границы превышает L_c . Температура газа, выходящего из пористой среды, будет близка к T_0 вплоть до момента времени $\tau_c = (L - L_c)/u$.

При $\tau > \tau_c$ температура газа будет повышаться. Чтобы этого не допустить, необходимо горючий пористый материал продолжить неактивной средой. Такой средой может быть пористый фильтр, используемый для очистки газов. Длина фильтра должна быть больше L_c .

Если

$$\frac{G_{H1}\omega}{\lambda} \gg 1, \quad (48)$$

то выражение для L можно записать в виде

$$L_c \approx \frac{50\Pi_0 d}{1 - \Pi_0} \left(1 + \frac{\chi_d C_{i3}}{\sum_{i=1}^3 \chi_{i0} C_{i1} - \chi_d C_{i3}} \right), \quad (49)$$

где $\chi_d = 3\chi_0 M_{13}/(2M_{11})$ — массовая доля топливного газа.

Соотношение (48) хорошо выполняется для используемых в эксперименте параметров. Так, при $\chi_{10} = 0,75$, $\chi_{20} = 0,20$, $u = 60$ мм/с, $\Pi_0 = 0,35$, $d = 5$ мм, $\lambda = 0,5$ Вт/(м·К), $G_{H1}\omega/\lambda \approx 200$.

Из (49) следует, что длина охлаждения определяется структурой, составом и теплоемкостью пористой среды, а также теплоемкостью и массовой долей газа. Отметим, что L линейно возрастает с ростом молярной теплоемкости $C_\mu = C_{13}/M_{13}$, которая в отличие от удельной не очень сильно изменяется для различных газов. Поэтому полученные в данном разделе результаты расчетов справедливы практически для любых газов.

Расчеты температурных полей и длины охлаждения проведем, полагая параметры соотношений (44)–(49) такими же, как при оценке условия (48), и варьируя некоторые из этих параметров. Кроме этого, будем считать, что коэффициент теплопроводности зависит от плотности среды по закону

$$\lambda = 1,337 \cdot 10^{-3} \rho_0 - 1,198,$$

если $\lambda > 0,23$ Вт/м·К. Для больших пористостей полагаем $\lambda = 0,23$ Вт/м·К. Эта зависимость аппроксимирует значения λ , измеренные нами для различных образцов топлива.

Из рис. 23 видно, что в случае $T_m - T_0 = 750$ К температура газа быстро снижается. Температура среды резко уменьшается на расстоянии порядка $1/Z_1 \approx 5 \cdot 10^{-3}$ мм до значения T_{m1} , которое приближенно определяется формулой

$$\begin{aligned} T_{m1} - T_0 &\approx (T_m - T_0)(1 - \omega Z_2) \approx \\ &\approx (T_m - T_0) \left(1 - \chi_d C_{i3} / \left(\sum_{i=1}^3 \chi_{i0} C_{i1} \right) \right). \end{aligned} \quad (50)$$

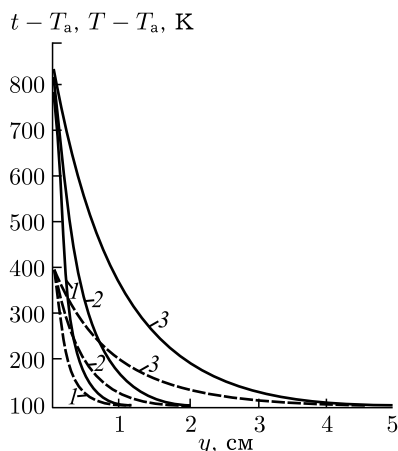


Рис. 23. Температурные поля перед фронтом волны горения: сплошные линии — это температура газа, пунктирные — пористой среды; $P_0 = 0,2\%$ (1); $0,35$ (2); $0,55$ (3)

Отношение между температурой газа и пористой среды, выраженное формулой (50), сохраняется при произвольных значениях x .

Длина охлаждения линейно возрастает с ростом d (рис. 24, *a*), если коэффициент теплообмена α_v выражен соотношением (42). При этом скорость роста L_c увеличивается с ростом пористости (рис. 25). Видно, что при больших значениях пористости величина L_c существенно растет. На рис. 24, *б* представлена зависимость L_c от содержания азидата натрия в пористом материале в предположении, что концентрация СФП постоянна и равна 5%. При больших значениях χ_{10} скорость возрастания L_c выше, что связано с увеличением массовой доли выделившегося газа. На рис. 24, *в* представлена зависимость L_c от коэффициента теплопроводности для большого диапазона λ . Для пористых горючих материалов коэффициент теплопроводности мал, и приведенные зависимости важны для определения оптимального размера и подбора материала фильтра. При достаточно высоких λ поправки к (49) становятся заметными, и L_c возрастает с ростом λ , что связано с размытием фронта тепловой волны и практически не зависит от скорости горения, а значит от максимальной температуры t_m при достаточно высоких значениях u (рис. 24, *г*). Сильная зависимость имеет место при $u < 1$ мм/с. Как видно из рис. 24, *г*, при очень малых скоростях характер зависимостей $L_c(d)$ и $L_c(P_0)$ изменяется на противоположный. Возрастание длины охлаждения с убыванием скорости горения связано с уменьшением конвективной составляющей энергии по сравнению с кондуктивной.

Из приведенных результатов следует, что для используемых в экспериментах параметров пористых горючих материалов длины охлажде-

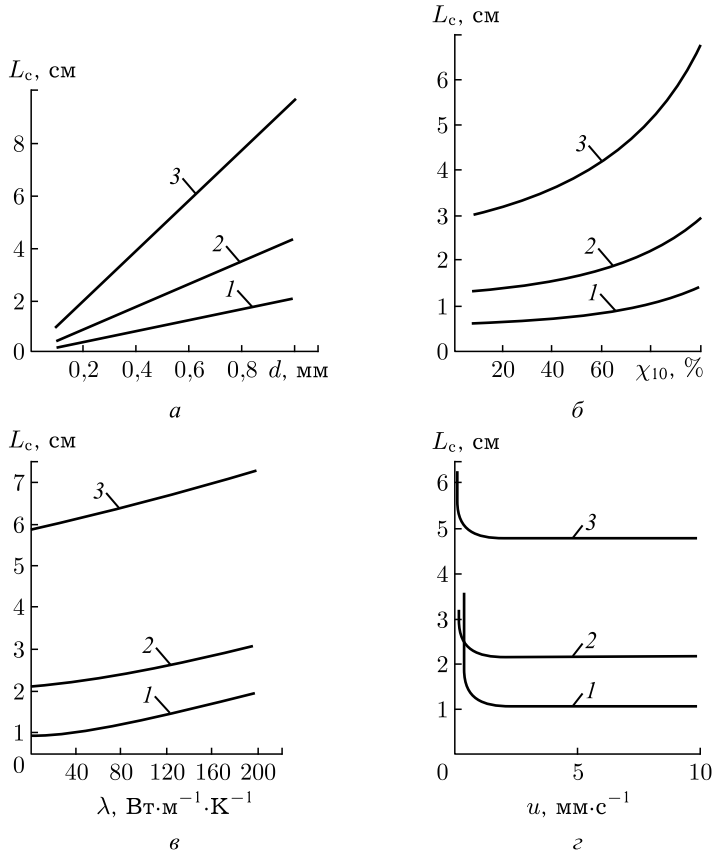


Рис. 24. Зависимость длины охлаждения от размера зерна (а), содержания NaN_3 (б), коэффициента теплопроводности пористой среды (в) и скорости горения (г): $\Pi_0 = 0,2\%$ (1); $0,35\%$ (2); $0,55\%$ (3)

ния не превосходят нескольких сантиметров и применение фильтров такой длины позволит получить холодный газ на выходе в течение всего времени горения. Важно отметить, что возможность получения холодных газов в конце горения определяется свойствами как фильтра, так и пористого горючего материала. Физико-химические свойства пористого материала определяются выражением в круглых скобках формулы (49). Величина его растет с увеличением массовой доли выделившегося газа и с возрастанием отношения теплоемкости газа к теплоемкости исходного пористого материала. Если это отношение достаточно близко к единице, газ не будет холодным на выходе. Имен-

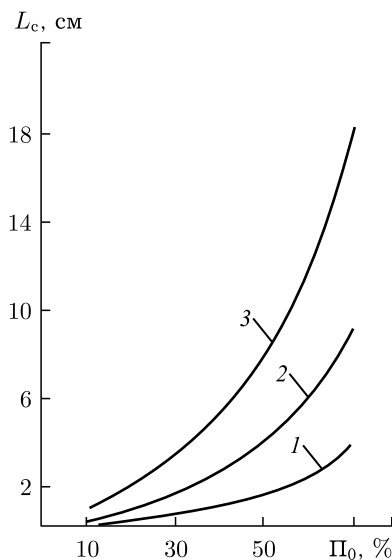


Рис. 25. Зависимость длины охлаждения от пористости материала: $d = 0,2$ мм (1); $0,5$ мм (2); $1,0$ мм (3)

но этот фактор является решающим при выборе пористого горючего материала для генерации холодных газов.

Давление газа за фронтом горения

Эта величина определяется расходом газа и толщиной пористого слоя. Будем полагать, что распределение p в пористой топливной матрице описывается модифицированным уравнением Дарси

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{1}{\rho}(\alpha\mu(T)G + \beta G^2), \quad (51)$$

где x — координата в неподвижной системе отсчета; G — удельный массовый расход газа ($G = \sum_{i=1}^n G_i$); μ — коэффициент вязкости газа; α и β — вязкостный и инерционный коэффициенты гидравлического сопротивления. Газ считаем идеальным, т.е. справедливо уравнение состояния

$$p = \rho RT/M, \quad (52)$$

где $M = \sum_{i=1}^{n_3} \rho_i / \left(\sum_{i=1}^{n_3} M_{i3} \right)$ — средняя молекулярная масса газа.

Пусть граничное условие имеет вид

$$p(L + L_f) = p_0. \quad (53)$$

Здесь L , L_f — длина пористого горючего материала и фильтра.

Так как скорость горения меньше скорости звука в газе, то давление за фронтом горения можно полагать не зависящим от координаты, т. е. равным давлению на фронте волны в точке с координатой $x = u\tau$.

Из (51)–(53) следует соотношение, связывающее p_m и G

$$\frac{2\mu\beta\bar{t}(p_m^2 - p_0^2)}{Ra^2(\bar{t}\bar{\mu})^2(L + L_f - u\tau)} = K(K + 2), \quad (54)$$

где

$$K = \frac{2G\bar{t}\beta}{\bar{t}\bar{\mu}\alpha}, \quad \bar{t} = \frac{1}{L + L_f - u\tau} \int_{u\tau}^{L+L_f} t(x)dx,$$

$$\bar{t}\bar{\mu} = \frac{1}{L + L_f - u\tau} \int_{u\tau}^{L+L_f} \mu[t(x)]t(x)dx.$$

Для параметров, приведенных в подразделе 3.1.3, справедлива оценка $K \approx 40 \gg 1$. Это значит, что течение газа является инерционным. Пренебрегая двойкой в правой части (54), получаем выражение, определяющее зависимость давления от времени

$$p_m^2 = p_0^2 + u^2\gamma(L + L_f - u\tau) \times \\ \times \left[T_0 + \frac{(T_m - T_0)L_c}{5} (1 - \exp[(-5/l_c)(L + L_f - u\tau)]) \right],$$

где

$$\gamma = \frac{\rho_0^2 \chi_d \beta R}{\mu}.$$

На рис. 26 изображены зависимости давления от времени для различных длин фильтра L_f и коэффициентов β . В расчетах полагалось $L = 15$ см, $T_0 = 292$ К, $T - T_0 = 750$ К, $p_0 = 1$ МПа; для других параметров приняты значения, использованные в расчетах энергии конденсированных продуктов. Инерционный коэффициент гидравлического сопротивления может изменяться в широких пределах. По данным, полученным для различных материалов в работе [50], β принимает значения в пределах 10^5 – 10^8 м⁻¹. Кривые на рис. 26 рассчитаны для нержавеющей стали 1Х18Н10Т ($\beta = 2,12 \cdot 10^5$ м⁻¹) и пористой керамики Al₂O₃ ($\beta = 2,6 \cdot 10^6$ м⁻¹). Как видно из рисунка, экспериментальные значения $p_m \approx 4,0$ – $6,5$ МПа могут быть достигнуты в пределах изменения β от 10^5 до 10^6 м⁻¹. Давление монотонно убывает со временем тем быстрее, чем больше β . На конечном этапе горения скорость убывания давления зависит от толщины пористого фильтра.

По данным эксперимента, зависимость p_m от τ имеет два максимума. Эти максимумы могут быть объяснены с учетом стадийности процесса горения. Если полагать, что время, в течение которого инициируется реакция второй стадии (взаимодействие СФП с натрием),

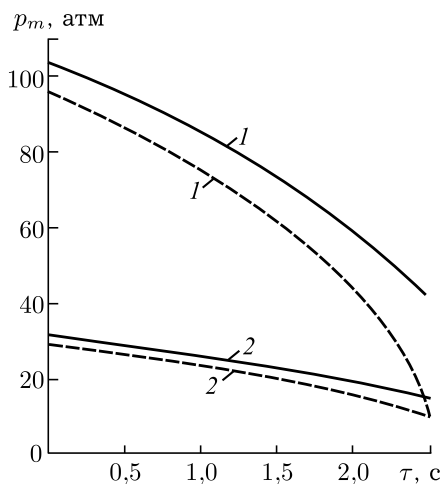


Рис. 26. Зависимость давления за фронтом горения от времени: $L_f = 2,5$ см (сплошные линии), $L_f = 0$ (пунктирные); $\beta = 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ (1), $2,12 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ (2)

превосходит время разложения азиды натрия, то сначала распространяется только волна первой стадии с относительно низкой температурой за фронтом и скоростью, зависящей от температуры в соответствии с (36). При этом давление после резкого возрастания в момент зажигания убывает со временем до тех пор, пока высокотемпературная волна второй стадии, распространяющаяся с большей скоростью, не догонит волну первой.

Таким образом, нами изложена теория горения с эффузией продуктов сгорания через пористое тело заряда. Показана закономерность процесса, при котором продукты сгорания охлаждаются до начальной температуры заряда на расстоянии до одного сантиметра от фронта горения. Рассмотрены основные факторы, влияющие на эффективность охлаждения, получена система уравнений, позволяющая определить скорость горения и давление за фронтом волны горения.

Несмотря на то, что предложенная теория позволяет объяснить основные наблюдаемые особенности рассматриваемого способа сжигания пористых зарядов и дает пути рациональной компоновки составов, ее нельзя считать полностью завершенной. Чтобы реализовать данный метод получения холодных газов для конкретных составов, необходимы специальные эксперименты по изучению процесса горения. В свою очередь полученная информация дает новый материал для развития теории.

§ 3.2. Экспериментальные исследования закономерностей горения сверхнизкотемпературных композиций

Ранее отмечалось, что в 80-х годах получение холодных газов осуществлялось по новому способу, основанному на специально организованном процессе сжигания твердотопливных зарядов и специфической компоновке их состава. В предыдущем разделе дано физическое объяснение экспериментальных результатов, теоретически доказана закономерность такого процесса и выявлены условия, при которых он реализуется. В рамках предложенной модели рассмотрено влияние различных факторов (рецептурных, структурных, теплофизических) на основные параметры горения: максимальную температуру, скорость газовыделения, давление в камере сгорания, глубину и степень охлаждения газов. Сформулированы некоторые рекомендации по компоновке такого рода составов. Возможность существования стационарной волны горения в пористой реагирующей среде химических источников холодных газов при теплообмене газообразных продуктов реакции с исходным веществом показана и другими исследователями [52–54].

Однако представленные расчетно-теоретические оценки не могут служить аппаратом для количественных расчетов композиций ввиду чрезвычайно сложной картины процесса горения пористых систем с диффузией газообразных и жидких продуктов сгорания через несгоревшую часть заряда. В этой связи весьма актуальны экспериментальные исследования закономерностей процесса горения, результаты которых станут основой для создания элементов снаряжения низкотемпературных ГГ различного назначения.

3.2.1. Выбор объекта исследований. Приведенные выше расчетно-теоретические оценки были осуществлены для состава на основе азидата натрия, т.е. для композиции, генерирующей азот. Выбор именно этой композиции обусловлен несколькими причинами. Во-первых, в разное время предприятие получило ряд технических заданий на разработку низкотемпературных топлив, продукты сгорания которых наряду с низкой, менее 370 К, температурой были бы пожаро- и взрывобезопасны в смеси с воздухом в любых концентрациях, не содержали токсичных и вызывающих коррозию составляющих, не включали конденсирующиеся вещества (например воду) и не имели бы склонность к обратимым процессам типа газ–конденсат. Указанные технические задания относились в основном к двум главным направлениям использования генераторов холодного азота: в системах предстартового наддува полостей баллистических ракет морского базирования и системах наддува средств коллективного и индивидуального спасения на

флоте и в авиации. Во-вторых, судя по научно-патентной информации, область использования твердотопливных генераторов азота этим не ограничивается, она значительно шире, в частности, большой интерес вызывают системы газового пожаротушения на основе твердотопливных генераторов в помещениях, насыщенных электроникой, труднодоступных объектах (кабельные туннели атомных станций, АТС), в помещениях, содержащих уникальные произведения искусства, где тушение другими системами (жидкостными, порошкообразными и др.) нецелесообразно, так как во всех этих случаях они будут безвозвратно утеряны (музеи, картинные галереи), банков и, наконец, архивов оборонных отраслей промышленности.

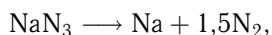
В свете международных конвенций о запрете использования фреонов для перечисленных прикладных задач разработка твердых источников инертного газа, в частности азота, стала чрезвычайно актуальной и своевременной.

Именно эти соображения легли в основу выбора объекта исследований — системы, генерирующей азот.

3.2.2. Патентно-информационный анализ состояния проблемы. Анализ патентной и научной литературы с глубиной поиска 1962–1999 гг. дал основание для следующих выводов:

усилия большого числа исследователей направлены на создание азотгенерирующих составов, продукты сгорания которых содержат, главным образом, азот; как правило, для систем, генерирующих азот, в качестве основного компонента используется азид щелочного металла, преимущественно натрия.

Судя по патентной информации, компоновка азотгенерирующих составов следующая: азид натрия–окислитель–связующее–охлаждающая добавка. Содержание азидов натрия в различных системах колеблется в диапазоне 50–85 масс. %. В качестве окислителей в большинстве случаев применяются оксиды металлов [55–63]. Сама по себе идея не нова и основана на известной реакции натрийтермии (реакция Бекетова). При начальном импульсе от воспламенителя происходит термолит азидов натрия



а затем по аналогии с составами, скомпонованными по реакции Бекетова, идет экзотермическое восстановление металла из его оксида натрием.

Имеются патенты на составы, где в качестве окислителя используются перхлорат, хлорат, хлорид, пероксид, надперекись или нитраты металлов [64–69]. Известны составы, в которых в качестве окислителя в системах на основе азидов щелочных металлов используются

как индивидуальное вещество — сера, так и ее кислородсодержащие соединения [70–72], а также галогениды [73–76].

В качестве охладителей, как правило, используются вещества, многие из которых представлены в разделе 1 данной работы [77–80], либо термостойкие соединения металлов, например карбид кремния [81]. Иногда для снижения температуры продуктов сгорания используются теплоемкие элементы конструкции ГГ [77].

Этот далеко не полный перечень известной информации позволяет сделать следующее заключение.

1. Во всех известных источниках представлены рецептуры, генерирующие газы с температурой 700–1100 К и выше.
2. В некоторых конструкциях, главным образом, с малым (до 60 мс) временем работы удастся получить целевой газ с температурой до 470 К за счет диссипации тепла в элементы конструкции.
3. Газопроизводительность топливной композиции не превышает 300–350 нл/кг, чистота целевого газа составляет в лучшем случае 70–95 об. %.

Таким образом, приведенный ретроспективный обзор однозначно показывает актуальность и практическую необходимость дальнейших исследований по совершенствованию элементов снаряжения низкотемпературных генераторов азота для различных отраслей народного хозяйства.

3.2.3. Основные экспериментальные методы исследований и обработки результатов. Главными параметрами при разработке рецептур для генераторов холодного газа и отработки зарядов из них в конкретных устройствах являются: температура на выходе из газогенерирующего устройства; состав газообразных продуктов сгорания; скорость горения (газовыделения). Кроме указанных, основополагающих критериев, очень важно знать зависимость их уровня от различных факторов: давления в генераторе или перепада давления по длине заряда; начальной температуры сжигаемого изделия; соотношения компонентов в составе и, наконец, от структуры зарядов.

Для определения перечисленных параметров были сконструированы и изготовлены стендовые ГГ, позволяющие замерять давления и температуры в различных зонах генераторов, габариты которых обеспечивают сжигание зарядов диаметром 43, 90 и 157 мм, длиной 60, 120–150 и 270–500 мм, массой от 0,1 кг до 10 кг. Выбор этих габаритов был не случаен и диктовался конкретными требованиями технических заданий на конкретные конструкции. Типовая схема ГГ представлена на рис. 27.

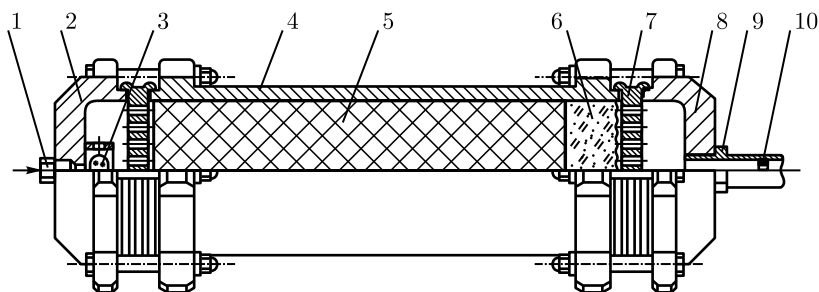


Рис. 27. Типовая схема газогенератора: 1 — пиропатрон, 2 — переднее днище, 3 — воспламенитель, 4 — корпус, 5 — заряд, 6 — фильтр, 7 — решетка, 8 — заднее днище, 9 — выходной патрубок, 10 — сопло

Остальные, различные по габаритам ГГ не отличались от представленного, за исключением некоторых конструктивных особенностей, не имеющих принципиального значения для сути данной работы (решетки, сетки, конструкции воспламенителя, системы инициирования и т. д.).

Поскольку сама идея существования стационарной волны горения в пористой реагирующей среде не допускает возможности протекания продуктов сгорания вне тела заряда, была создана специальная оснастка для изготовления зарядов и генератор для испытания конусных зарядов с размерами: $d_{\max} = 70$ мм, $d_{\min} = 63$ мм, длиной 73 мм, схема которого (рис. 28) в принципе не отличается от представленной ранее. Связано это с тем, чтобы таким простым конструкторским способом избежать относительно сложных, трудоемких технологических приемов исключения протекания продуктов сгорания по зазору, образуемому между зарядом и корпусом ввиду разных теплофизических характеристик материала корпуса (как правило, сталь), а также возможной усадки заряда при охлаждении после отверждения. Конусность заряда при воспламенении его с торца большего диаметра должна обеспечивать его поддавливание и не допускать или исключать указанные выше негативные явления.

Обработка результатов испытаний проводилась следующим образом. Время работы заряда τ_3 определялось от момента пуска до момента возвращения в исходное состояние датчика давления перед соплом p_2 (при автономных испытаниях, т. е. без наддуваемой емкости) или до момента достижения максимального значения давления $p_{3\max}$ в емкости; средняя скорость горения топлива — по формуле $u = l/\tau_3$ (здесь l — длина заряда), а удельная газопроизводительность при нормальных

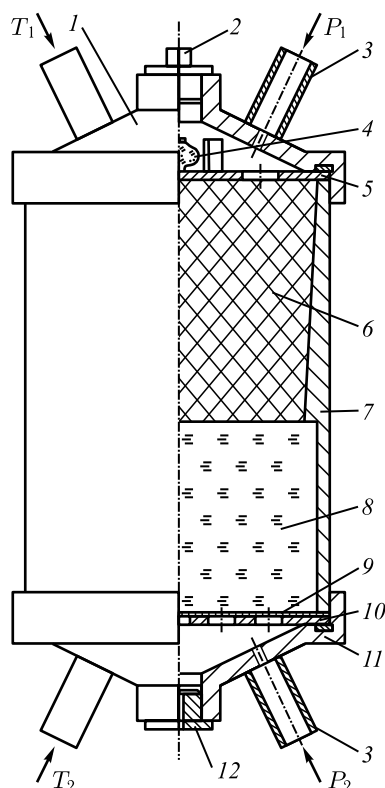


Рис. 28. Схема газогенератора с конусным зарядом: 1 — крышка передняя, 2 — пиропатрон, 3 — штуцер, 4 — воспламенитель, 5 — решетка передняя, 6 — заряд, 7 — корпус, 8 — фильтр, 9 — сетка, 10 — решетка задняя, 11 — крышка задняя, 12 — вкладыш сопловой

условиях — по формуле

$$V_{\text{уд}} = \frac{\left[p_{3\text{max}} - \frac{T_{2\text{max}}}{T_{\text{н}}} p_{\text{н}} \right] T_0 W_E}{m_{\text{т}} p_0 T_{2\text{max}}},$$

где $p_{3\text{max}}$ — максимальное давление в емкости; $T_{2\text{max}}$ — температура газа в емкости для момента времени, когда p_3 достигает максимума; $T_{\text{н}}$, $p_{\text{н}}$ — начальная температура и давление в емкости; $m_{\text{з}}$ — масса заряда; $W_E = 0,250 \text{ м}^3$ — объем емкости; $p_0 = 0,0981 \text{ МПа}$, $T_0 = 273 \text{ К}$ — параметры нормальных условий.

Результаты испытаний в виде графиков зависимости $p_i(\tau)$ и $T_i(\tau)$ записывались на шлейфовом осциллографе. Безусловно, в различных

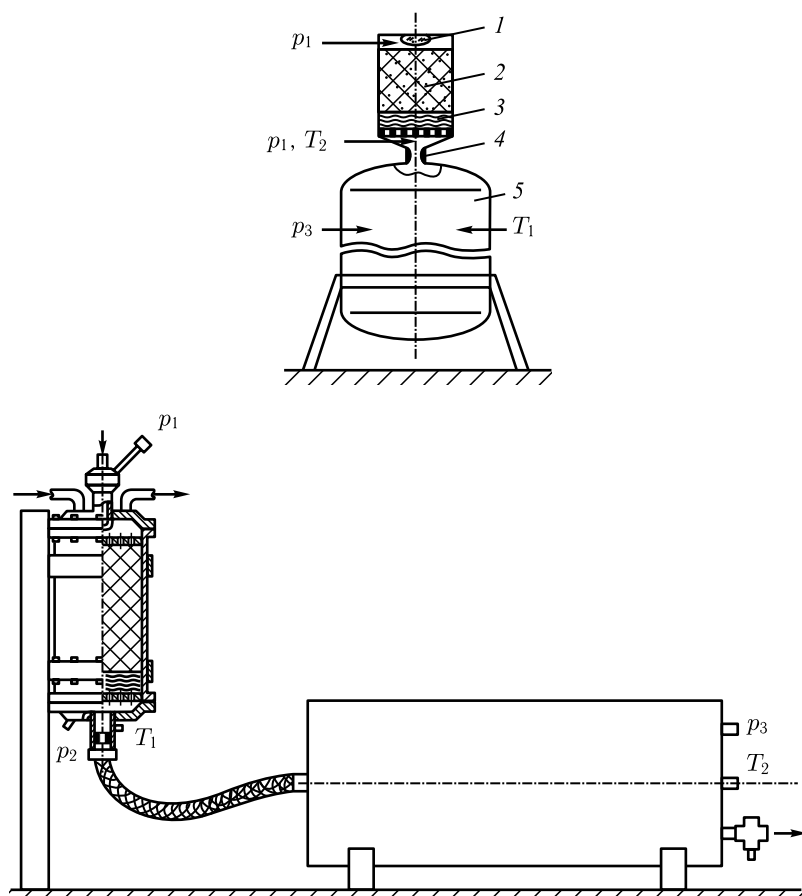


Рис. 29. Схема снаряжения и проведения испытания малогабаритных зарядов диаметром до 90 мм и длиной до 150 мм (а) и диаметров 157 мм и длиной 470–490 мм (б): 1 — воспламенитель, 2 — заряд, 3 — фильтр, 4 — сопло, 5 — емкость ($W_E = 34 \text{ дм}^3$); p , T — точки измерения давления и температуры

опытах координаты характерных точек, их уровни менялись, но общая закономерность протекания процесса сохранялась.

3.2.4. Термодинамические расчеты параметров процесса функционирования зарядов с эффузией продуктов сгорания через пористое тело изделия. Для понимания влияния состава топлива на термодинамические характеристики продуктов сгорания расчеты были проведены в двух вариантах: традиционный, в предположении равновесности продуктов сгорания, как это обычно делается для различных двигателей, ГГ и ПАДов (вариант 1), и из физического понимания

процесса горения пористых систем, когда газообразные продукты сгорания, истекая через пористую матрицу исходного вещества, охлаждаются за счет интенсивного теплообмена, при этом подогревают тело заряда, обеспечивая самоподдерживающий процесс его горения (вариант 2).

Ранее были проведены брутто-расчеты по определению максимальной температуры горения как конденсированной фазы и разницы между ними с точки зрения закона Гесса без учета равновесности и замороженности продуктов сгорания. Априорно имелись в виду конденсированные продукты сгорания, образование которых можно предположить, рассматривая условные формулы исходного топлива (табл. 23 и 24). В качестве цементаторов использовались связующие СФП и полимер Na-ПВТ, необходимость применения которых будет приведена ниже.

Термодинамические расчеты проводились при давлении в камере 4 МПа. Результаты получены при разных соотношениях компонентов в составе, что обусловлено реальными композициями, используемыми в экспериментах и рекомендованными для конкретных систем (табл. 23).

Таблица 23. Испытаниям в первой установке (рис. 29, а) подверглись модельные заряды диаметром до 90 мм и длиной от 120 до 150 мм, во второй (рис. 29, б) — диаметром 157 мм, длиной 470–490 мм

Компоненты	Содержание, масс. %, для составов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
СФП	3	3	7	7	—	—	—	—
Na-ПВТ	—	—	—	—	3	3	7	7
Натрия азид	82	76	78	72	82	76	78	72
Лития фторид	15	21	15	21	15	21	15	21

Примечание. При расчетах получено, что состав газовой и конденсированной фазы практически не меняется при обоих вариантах расчета

Таким образом, если сравнить данные, полученные в теоретической части работы и представленные в этом разделе, то несмотря на различные предпосылки (в теоретической части в качестве конденсата предполагались соли натрия, которых нет в предложенном варианте термодинамических расчетов), максимальная температура находится примерно на одном уровне и качественно совпадает с данными предыдущего раздела.

Температура фронта горения, определенная в ряде экспериментов, достигала 870 К при расчетном значении сверхадиабатической температуры горения 923 К, найденном в предположении, что газообразные продукты реакции имеют температуру, равную начальной температуре

Т а б л и ц а 24. Результаты расчетов

Характеристики и состав продуктов сгорания	Значения для составов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Вариант 1								
Температура в камере сгорания, К	624,16	612,88	720,83	697,3	539,4	519,58	591,42	573,29
Число молей газовой фазы, моль/кг	19,14	17,66	19,14	17,72	19,43	18,04	19,23	17,82
Массовая доля конденсата	0,467	0,507	0,481	0,52	0,456	0,495	0,462	0,501
Состав продуктов сгорания: газобразных, об. %								
H ₂	0,22	0,15	1,44	1,2	—	—	0,06	0,03
N ₂	98,83	99,3	94,01	93,71	99,99	100	99,75	99,9
NH ₃	0,01	—	0,05	0,05	—	—	—	—
CH ₄	0,94	0,55	4,5	5,04	0,01	—	0,19	0,07
конденсированных, масс. %								
C	4,6	4,44	9,33	8,56	2	1,86	4,52	4,23
Li ₂ O	1,84	1,7	4,16	3,85	—	—	—	—
LiF	28,93	38,48	23,95	33,69	32,89	42,42	32,47	41,92
Na	54,78	44,6	50,93	43,04	61,07	51,94	54,63	45,65
NaH	4,69	6,07	—	—	3,97	3,68	8,38	8,2
NaF	5,16	4,71	11,63	10,86	0,07	0,01	—	—
Вариант 2								
Температура, К								
газообразных продуктов сгорания	293	293	293	293	293	293	293	293
конденсата в камере сгорания	872	806	1042	948	733	666	814	745

заряда, а все тепло, выделяемое при горении, расходуется на нагрев конденсированной фазы. При этом расчетное значение адиабатической температуры горения составляла 671 К. Непосредственное измерение температуры в переднем объеме ГГ показывает значительно меньшее значение, что, вероятно, связано с теплоотдачей в стенки генератора.

Все это свидетельствует о хорошем совпадении результатов расчетов с реальным экспериментом, несмотря на определенные допущения при расчетно-теоретическом анализе процесса.

3.2.5. Экспериментальные исследования основных закономерностей горения и определение профилирующих характеристик.

Воспроизводимость параметров горения пористых систем

На первом этапе экспериментальная работа имела главной целью определить воспроизводимость параметров горения и проводилась на ГГ с конусным зарядом (см. рисунок 28). Результаты испытаний представлены в табл. 25.

Все испытанные образцы зарядов имели плотность $0,786 \text{ г/см}^3$. Средние значения параметров с доверительными интервалами, построенными при вероятности 0,95, следующие: $p_1 = (3,57 \pm 0,35) \text{ МПа}$; $p_2 = (0,55 \pm 0,14) \text{ МПа}$; $\Delta p = (3,17 \pm 0,52) \text{ МПа}$; $\bar{u} = (84,26 \pm 3,54) \text{ мм/с}$; $V_{уд/\tau=3\text{с}} = (413,77 \pm 27,79) \text{ нл/кг}$; $V_{уд/\tau=6\text{с}} = (399,8 \pm 25,07) \text{ нл/кг}$. Скорость горения $\bar{u}$ определялась как длина заряда, деленная на время достижения максимального давления наддува емкости, $\bar{u} = l_3/\tau_3$. Значения p_1 , p_2 , приведенные в табл. 25, соответствуют среднеинтегральным значениям за время τ_3 . Параметры для расчета фактической газопроизводительности принимались в моменты времени 3 с и 6 с. Хроматографический анализ продуктов сгорания после испытаний показал следующий состав газов, об. %: $N_2 = 95 \pm 1$, $H_2 = 4 \pm 0,2$, $C_xH_y = 1 \pm 0,1$.

Шлаки, образующиеся при горении топлива НТ-106А, содержат свободный натрий в количестве до 24 % от массы исходного изделия.

Таким образом, воспроизводимость основных характеристик для газогенерирующих устройств высока и достаточна для решения большинства прикладных задач. Температура газов после фильтра практически постоянна и в среднем за время работы заряда указанных габаритов составляет 293 К. Некоторый рост температуры в емкости, по всей вероятности, связан с адиабатическим сжатием газа по уравнению адиабаты Пуассона $p/p_\tau = (T/T_0)^{\frac{k}{k-1}}$.

Для $k = 1,4$ (так как газ в основном двухатомный) температура в емкости должна быть $\sim 309 \text{ К}$, т. е. $\Delta T = 16 \text{ К}$, что и наблюдается в эксперименте с поправкой на теплоотдачу в стенки.

Таблица 25. Результаты расчетов

Номер опыта	m_3 , г	l_3 , мм	$h_{\text{ф}}$, мм	d_k , мм	Давление, МПа		Δp , МПа	$p_{3\text{max}}$, МПа	τ_3 , с	$\bar{u}$, мм/с	Температура, К		Газопроизводительность, нл/кг, для моментов времени, с
					p_1	p_2					T_2	T_1	
1	750	150	20	16	3,2	—	—	—	1,9	78,9	—	—	—
2	610	122	48	16	4	0,63	3,37	—	1,6	76,3	—	—	—
3	610	122	48	16	2,8	0,5	2,3	—	1,55	78,8	—	—	—
4	630	126	44	16	3,44	0,49	2,95	0,83	1,45	87	299	293	420,3
5	630	126	44	16	4,18	0,48	3,7	0,8	1,5	84	302	293	401,4
6	630	126	44	16	3,83	—	—	0,9	1,4	90	300	293	451,9
7	610	122	48	16	2,99	—	—	0,78	1,44	84,7	313	293	397,8
8	610	122	48	16	4,2	0,78	3,42	0,88	1,46	83,6	310	293	441,8
9	630	126	44	14	3,73	0,44	3,99	0,86	1,4	90	305	293	421
10	610	134	36	10	3,36	—	—	0,78	1,5	89,3	306	293	384,1

Примечание. l_3 — длина заряда; $h_{\text{ф}}$ — высота фильтра; d_k — диаметр сопла; p_1 , p_2 — давление перед зарядом и за зарядом в камере сгорания; Δp — перепад давления в камере сгорания; p_3 — изменение давления при наддуве емкости; T_1 , T_2 — температура газа на входе в сопло и в емкости; τ_3 — время работы заряда от момента подачи импульса на пиропатрон и до момента достижения максимального значения $p_{3\text{max}}$; $\bar{u}$ — скорость горения (среднеинтегральная за τ_3).

В целом, на основании анализа сотен экспериментов с различными рецептурами, габаритами, структурными характеристиками изделий сделан фундаментальный вывод: рассматриваемый способ сжигания пористых изделий позволяет получать холодные газы с температурой, не превышающей 370 К.

Влияние возможных дефектов заряда на устойчивость процесса газовыделения

При решении конструкторских задач необходимо знать, к каким последствиям могут привести различные дефекты в заряде. Это особенно важно для зарядов, работающих по рассматриваемому принципу. Высокие прочностные при малых значениях деформации могут приводить к образованию отслоения от корпуса, растрескиванию, закупорке пор, изменению пористости в условиях эксплуатации и хранения (циклические изменения температур, вибрации при транспортировке, удары при погрузочно-разгрузочных работах и т. д.).

Нами исследовано влияние различных дефектов на основные параметры горения (табл. 26). Дефекты имитировались следующим образом: отслоение от корпуса — изготовлением заряда с диаметром, меньшим, чем внутренний диаметр камеры; раскрошивание — сжиганием заряда в виде гранул; растрескивание — использованием заряда в виде нескольких не скрепленных между собой шашек; закупоривание пор — установкой газонепроницаемой мембраны.

При всех видах дефектов существенных изменений характеристик горения не наблюдалось. В последнем случае горение прекратилось без аварийных ситуаций.

Таблица 26. Влияние дефектов на работоспособность зарядов

Вид дефекта	Дефекты		Изменение параметров
	Количество, шт	Размер, мм	
Отслоение от корпуса	1	1	Давление упало с 6 до 5,3 МПа, T_2 возросла на 5 °С, скорость горения уменьшилась на 5 %
Растрескивание	3	0,5 каждый	Изменений в параметрах процесса не наблюдалось
Раскрошивание	Гранулы $d \approx 0,3-0,5$ мм		То же
Закупоривание пор	—	—	Через ~ 0,3 с после воспламенения горение прекратилось

Зависимость скорости горения от структурных характеристик заряда

Как отмечалось ранее, важнейшим параметром, обеспечивающим стационарный процесс газовыделения (горения), является структура пористой матрицы: пористость, газопроницаемость, плотность. Попытки создать методики определения газопроницаемости и найти корреляционные связи со скоростью горения не привели к успеху ввиду того, что лабораторно методы определения этого параметра, а именно пропускание газа через тело заряда и определение его газопроницаемости по уравнению Дарси, далеки от реальных потоков, реализуемых в процессе функционирования заряда в ГГ: ламинарный поток в лабораторных методах является турбулентным в реальности. В этой связи указанный метод может лишь свидетельствовать о том, что заряд газопроницаем, и не претендовать на какое-либо априорное прогнозирование скорости горения по данным, полученным на его основе.

Наиболее приемлемыми, на наш взгляд, являются плотность заряда и его пористость, которые легко могут быть измерены в процессе технологического цикла и контроля готовых изделий. Для нахождения связи указанных параметров со скоростью газовыделения проведены специальные эксперименты, целью которых было также установление пределов стационарного протекания процесса. Для определения влияния структуры заряда на скорость горения азотгенирующей композиции ($\text{NaN}_3\text{--LiF--СФП}$) были изготовлены заряды диаметром 90–130 мм с различной пористостью.

Результаты (см. табл. 27), показали, что увеличение пористости в диапазоне 0,37–0,59 повышает скорость горения с 30 до 100 мм/с. При этом температура газа за фильтром не превышает 300 К, а в некоторых случаях (при начальной температуре заряда 275 К) ниже этого значения.

Аппроксимацией экспериментальных данных по результатам 24 испытаний при фиксированной пористости ϵ получено (с коэффициентом корреляции 0,967), что $u = 413,87\epsilon^{2,655}$ мм/с.

Многочисленные эксперименты этого этапа работ позволили определить и предел по значению пористости, при котором процесс устойчив: при $\epsilon > 0,67$ заряды не удалось воспламенить, при $\epsilon < 0,27$ заряды горели непредсказуемо.

На основании полученных результатов для опытно-конструкторских работ были рекомендованы заряды пористостью 0,6–0,37 ($\rho \approx 0,8\text{--}1,2$ г/см³), обеспечивающие хорошую воспроизводимость, с одной стороны, и достаточно широкий диапазон регулирования баллистических характеристик, с другой.

Таблица 27. Влияние пористости зарядов на параметры горения

Параметры	Значения параметров в сериях экспериментов			
	1	2	3	4
Заряд				
Пористость	0,588	0,516	0,469	0,371
Масса, г	510–670	764	916	1031
Плотность, г/см ³	0,786	0,924	1,015	1,201
Длина, мм	122–134	130	142	135
Толщина фильтра, мм	28–16	20	8	15
Давление в камере, МПа	3,4–5,0	6,1–8,2	5,6–8,2	6,2–9,6
Перепад давления по длине заряда, МПа	2,3–3,7	3,5–4,9	3,6–5,1	3,2–4,6
Температура газов за фильтром, К	293	293–305	293–303	264–300
Средняя удельная газопроизводительность, нл/кг	403 ± 16	403 ± 16	403 ± 16	403 ± 16
Скорость горения, мм/с	102 ± 10	70,7 ± 7	55,4 ± 5,8	30,2 ± 9,1

Влияние размера фильтра на температуру генерируемых газов

При анализе результатов баллистических испытаний и конструкций генераторов с пористыми зарядами возникает естественный вопрос о роли фильтра: не является ли он охлаждающим газы элементом?

Для проверки этого факта из состава на основе СФП были изготовлены образцы диаметром 50 мм. Общая длина образца с фильтром составляла 150 мм. Толщина фильтра менялась от 4 до 44 мм. Температура измерялась термопарой ИС-470, а в одном случае — термопарой ХК с небольшой толщиной спая (50 мкм). Результаты показывают, что для указанных размеров образца толщина фильтра не влияет на температуру. Термопара ХК позволила зафиксировать подъем температуры на 3 К в конце работы заряда (табл. 28).

Аналогичная работа проведена и на зарядах диаметром 90 и 150 мм различной длины и рецептурного состава. Качественно картина та же, т.е. роль фильтра как охладителя может быть реализована лишь при сгорании последних слоев заряда. Тем не менее, в обеспечении среднеинтегральной температуры продуктов сгорания при наддуве различных объектов значение его минимально, так как зона горения (отмечалось выше) не превышает нескольких миллиметров. Добавка

Таблица 28. Влияние толщины фильтра на температуру газов

Параметры	Значения при толщине фильтра, мм		
	4	20	44
Плотность заряда, г/см ³	0,75	0,75	0,75
Длина заряда, мм	146	130	106
Температура, К, измеренная термопарами: ИС-470	296	293	298
ХК	—	296	—

к общему объему холодных газов (даже при длине заряда ~ 50 мм) высокотемпературных продуктов (700–800 К) не повысит температуру смеси продуктов сгорания более, чем на 8–10 %, т. е. на 30–40 К.

Для конкретных конструкций выбор толщины фильтра должен, главным образом, основываться на данных по полному улавливанию жидких и конденсированных продуктов сгорания. Большое количество экспериментов, проведенных на зарядах разных габаритов и пористости, позволяет до начала отработки конкретных конструкций рекомендовать выбирать толщину фильтра, в зависимости от скорости горения, 10–15 мм для зарядов диаметром 50 мм и 40–60 мм для зарядов диаметром 150 мм. Приведенный диапазон диаметров зарядов обусловлен тем, что большинство реальных конструкций укладываются именно в эти пределы.

Зависимость скорости горения топлива от соотношения компонентов, размера критического сечения сопла и начальной температуры

Определение влияния соотношения компонентов на баллистические характеристики очень важно для всех смесевых систем. Эксперименты проводились на зарядах с коэффициентом пористости 0,554–0,527, что соответствует плотности 0,83–0,93 г/см³, с различным содержанием компонентов, масс. %: натрия азид 68–82; лития фторид 15–25; СФП 3–7.

Математическая обработка результатов дала следующую зависимость: $u = u_0 + \frac{\partial u}{\partial \alpha_{\text{СФП}}} (\alpha_{\text{СФП}} - \alpha_0 \text{СФП}) + \frac{\partial u}{\partial \alpha_{\text{LiF}}} (\alpha_{\text{LiF}} - \alpha_0 \text{LiF})$. Здесь u , u_0 , α , α_0 — скорость и содержание компонента в составе, масс. %, варьируемые и номинальные. При номинальном значении $u_0 = 60$ мм/с производные имеют значения $\frac{\partial u}{\partial \alpha_{\text{СФП}}} = +2,4 \frac{\text{мм/с}}{\%}$, $\frac{\partial u}{\partial \alpha_{\text{LiF}}} = -8,08 \frac{\text{мм/с}}{\%}$. Одним из важных параметров для всех гетерогенных систем является зависимость характеристик горения от начальной температуры заряда и давления в камере сгорания. Знание этой зависимости позволяет разумно проектировать твердотопливные устройства. Эксперименты

по определению влияния T_0 и p_k на скорость горения проводились в модельном генераторе. В сечении между камерой сгорания и емкостью устанавливались сопловые вкладыши. Замечено, что с уменьшением критического сечения сопла p_2 и p_1 увеличиваются, перепад же остается примерно одинаковым и обусловлен лишь структурой заряда. Изменение скорости горения с изменением p_1 , p_2 не обнаружено, на основании чего сделан вывод о том, что скорость горения азотгенерирующих топлив не зависит от давления.

Известно, что для систем, ведущая стадия процесса горения которых обусловлена гетерогенными реакциями, скорость горения сильно зависит от начальной температуры заряда. Однако для пористых зарядов, функционирующих по принципу ЛСП, изменение начальной температуры от -50°C до $+50^\circ\text{C}$ не влияло на скорость горения. По нашему мнению, это связано с тем, что повышение скорости реакции в к-фазе приводит к увеличению скорости газоприхода. Это, в свою очередь, приводит к росту p_2 и p_1 . Перепад давлений, являясь функцией структуры заряда, остается прежним — скорость горения не меняется.

Результаты вполне объяснимы, если справедливо предположение о том, что стационарное распространение волны горения обусловлено скоростью эффузии газообразных и жидких продуктов термолитического разложения топлива через тело заряда, которая зависит от перепада давления по телу заряда. При сохранении этого перепада скорость не должна меняться, что и наблюдается в эксперименте.

Влияние природы связующего на основные характеристики горения пористых систем

Все перечисленные выше экспериментальные результаты относились к составу, в котором в качестве основы использовался азид натрия (как поставщик целевого газа), а в качестве охладителя и флегматизатора, предотвращающего переход стационарного термолитического разложения азидов во взрыв (при медленном нагреве свыше 600 K он может взрываться [82]), выбран фторид лития. Выбор именно этого вещества из возможных соединений подобного строения (например, KCl , NaCl) обусловлен не только тем, что он индифферентен по отношению к азиду натрия и в процессе горения не дает газообразных продуктов, загрязняющих целевой газ, но и из-за его большой, по сравнению с другими соединениями этого класса, теплоемкостью и, что наиболее существенно, он давно используется в составах ТТ как ингибитор скорости горения и это позволяет унифицировать компонентную базу производства твердотопливных зарядов.

Ввиду того, что конструкции зарядов для удовлетворения широкой области применения устройств на их основе могут быть различны

и условия их применения также отличаются, по крайней мере, по давлению в камере сгорания, нужен инструмент, позволяющий в какой-то мере влиять на основные характеристики горения пористых систем, управлять физико-механическими характеристиками зарядов.

Отметим, что в технологическом цикле производства подобного рода зарядов используется промежуточный пластификатор (растворитель) связующего-цементатора. Как правило, это либо полярные жидкости (ацетон, этанол), либо углеводороды (бензин, гексан, толуол), использование которых делает технологический процесс пожаро- и взрывоопасным (при абсолютной пожаро- и взрывобезопасности конечного продукта), а необходимость их удаления на конечных фазах технологического процесса наносит ущерб окружающей среде при массовом производстве зарядов. Использование систем улавливания и регенерации растворителей приводит к удорожанию конечной продукции, что также нежелательно, особенно для решения задач необоронных отраслей промышленности. Все это стимулировало постановку работ по поиску связующих-цементаторов, природа которых позволяла бы на компромиссной основе решить эти проблемы.

Рассматриваемое ранее связующее СФП позволяет получать высокую прочность при практически полном отсутствии деформативности заряда. Связующее на основе каучука СКИ-3 с добавлением полиизоцианатной смолы, катионата-7, глицерина, хинолового эфира ЭХ-1 (для обеспечения хорошей адгезии с твердым наполнителем и возможности отверждения полимера) позволяет при сохранении высокой прочности заряда получать хотя бы небольшие уровни деформации. В случае СФП в качестве промежуточного пластификатора использовался ацетон или этанол, а для связующего на основе каучука СКИ-3 — углеводороды.

Для исключения пожаро- и взрывоопасных компонентов в производстве исследовался полимер Na-ПВТ, хорошо растворимый в воде. Этот цементатор обеспечивал уровень прочности изделий такой же, как СФП.

Отвлекаясь от анализа формирования механических характеристик зарядов и достигнутого уровня, что является отдельной задачей, выходящей за рамки данной работы, приведем лишь фактический материал 5–6 параллельных опытов по влиянию природы связующего на основные характеристики базовой (азид натрия–фторид лития) рецептуры (табл. 29).

Безусловно, эти данные не являются абсолютными, так как взяты из разных серий экспериментов, но они иллюстрируют главную особенность подобного типа зарядов: слабую зависимость основных характеристик от природы связующего (по крайней мере, среди исследованных типов). Это дает возможность без ущерба для профилиро-

Таблица 29. Влияние природы связующего на основные характеристики топлива

Тип связующего	$T_{\text{газ}}, \text{K}$	$V, \text{нл/кг}$	$u, \text{мм/с}$	$d_3, \text{мм}$
СФП	295 ± 15	392–408	50–66	50
СКИ	298 ± 13	374–399	66–72	90
Na–ПВТ	303 ± 20	358–400	53–64	70

Все заряды имели плотность $(1 \pm 0,02) \text{ г/см}^3$

ющих параметров формировать механические характеристики зарядов и оптимизировать технологический процесс их изготовления с точки зрения безопасности, экологической чистоты и производительности.

Представленные в этом разделе экспериментальные материалы однозначно свидетельствуют о том, что найден принципиально новый способ создания композиций и организации процесса их сжигания в камерах для получения газов, в том числе индивидуальных, со сверхнизкими температурами (до 390 К), а газообразные продукты сгорания и сами топлива обладают целым рядом уникальных свойств:

- газообразные продукты сгорания не загрязнены конденсированными продуктами вследствие того, что фильтрующий через несгоревшую часть заряда газ при ЛСП всегда опережает фронт горения, в котором находятся конденсированные продукты горения;
- топлива практически не обладают взрывчатыми свойствами, так как значительное повышение температуры во фронте горения за счет перераспределения имеющейся в нем энергии позволяет снизить их энергетику до сверхминимального уровня, делая их негорючими при традиционной схеме сжигания;
- при минимальном уровне энергетики линейные скорости процесса могут достигать 100 мм/с и более вследствие того, что на скорость реакции в конденсированной фазе, которая в указанной позиции является ведущей, кроме высокой температуры в зоне реакции значительное влияние оказывают процессы тепломассопереноса;
- регулирование скорости горения топлива возможно без изменения его состава в широком диапазоне (от 10 до 100 мм/с) за счет изменения конструкции и структуры заряда;
- скорость горения составов практически не зависит от давления, так как процесс осуществляется за счет реакций в конденсированной фазе.

Этот способ положен в основу разработки низкотемпературных составов, генерирующих не только азот, но и другие газы, о чем будет сказано в следующих разделах работы.

Глава 4

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ЦЕЛЕВОГО ГАЗА

Газогенераторы кислорода на пиротехнических составах (иногда их называют кислородными или хлоратными свечами) сравнительно давно (с сороковых годов двадцатого века) начали разрабатываться и использоваться в практике, в основном, в военной технике, как в России, так и в некоторых европейских странах. Автономность, постоянная готовность к работе в течение многих лет без регламентных проверок, быстроедействие и простота запуска от маломощных источников электроэнергии, компактность, надежность, достаточно большой выход кислорода с единицы объема и массы и ряд других преимуществ делают их зачастую незаменимыми при использовании в экстремальных условиях и аварийных ситуациях. Они применяются или разрабатываются, например, для экстренной подачи кислорода людям (в самолетах при аварийной разгерметизации до снижения на малые высоты или приземления, в подводных лодках при авариях в случае выхода из строя других аварийных систем получения кислорода, в автомашинах скорой помощи, в космических обитаемых объектах при авариях основных систем обеспечения кислородом и т.п.), для автономных, малогабаритных средств газовой сварки и резки металлов, во многих других областей техники.

Известные твердотопливные ГГ кислорода базируются на пиротехнических составах, имеющих сравнительно высокую адиабатическую температуру генерируемого кислорода (более 800 К) [83]. Такой уровень температуры газа требует применения в газогенераторах различных средств для ее снижения (теплообменников, ресиверных емкостей и т.п.), что ведет к увеличению их массогабаритных параметров и в конечном счете во многих случаях к невозможности или малой эффективности их использования в той или иной области. Данное обстоятельство привело к необходимости поиска новых решений, обеспечивающих снижение температуры генерируемого кислорода при сгорании твердотопливных и пиротехнических составов.

Выше была показана принципиальная возможность получения холодных газов и на примере составов, генирующих азот, экспериментально подтверждена работоспособность и перспективность фильтрационного горения пористых зарядов для создания НТГГ различного назначения. Поскольку в настоящее время законченной теории подобного рода сжигания заряда нет, расчетным путем создать рецептуру состава, например кислородгенирующего, не представляется возможным.

В этой связи нами были проведены экспериментальные исследования по созданию твердых составов, генирующих холодный кислород, на базе рассмотренного способа.

§ 4.1. Анализ достигнутого научно-технического уровня в области создания кислородгенирующих составов

Патентно-информационный поиск проводился по патентному и библиотечному фонду [84–90] ФНПЦ «Алтай», а также сети Интернет. Основное внимание было обращено на рецептуры и характеристики кислородгенирующих составов и способы получения газа с наименьшей температурой и наибольшей чистотой. Наиболее интересные и практически реализуемые составы представлены в работе [84]. Их анализ позволяет сделать следующие выводы:

- все известные твердые составы, генирующие в процессе горения кислород, относятся к классу пиротехнических и в основном скомпонованы по единому принципу: неорганический окислитель и металлическое горючее, причем содержание окислителя в них берется в количестве, существенно превышающем стехиометрическое соотношение с горючим;
- во многих случаях в составы вводятся небольшие добавки катализаторов разложения окислителей и горения, а также добавки, препятствующие образованию вредных газов, и шлакообразующие добавки;
- в качестве окислителей в кислородгенирующих составах, как правило, используются хлораты и перхлораты калия и натрия, в качестве металлического горючего — железо, в качестве катализаторов горения чаще всего — соединения, содержащие кобальт и марганец, а в качестве добавок, препятствующих образованию хлора, — пероксиды и оксиды бария и натрия;
- рассмотренные составы существенно различаются по чистоте генируемого кислорода. Наиболее чистый кислород дают составы, описанные в [91] и патенте [92]; мало дают или практически не дают кислород в генируемых газах составы по патентам

[93], [94] и [95], составы по заявке [96], патентам [97] и [98] занимают промежуточное положение по этому показателю, т.е. генерируют газы со сравнительно небольшим содержанием кислорода. Остальные рассмотренные составы не могут быть проанализированы, так как по ним отсутствует необходимая информация даже на уровне оценок;

- основная часть составов, а это составы на основе хлората натрия, имеют удельную газопроизводительность от 0,21 до 0,28 м³/кг, составы на основе перхлората калия — от 0,27 до 0,30 м³/кг; более высокую газопроизводительность имеет состав, по патенту № 1 315 779, на основе перхлората лития, супероксида натрия и перхлората магния — 0,34–0,42 м³/кг (однако следует отметить, что последний состав имеет существенный недостаток из-за высокой гигроскопичности всех компонентов) и состав, по патентам [95], [96], (более 0,6 м³/кг); но он выделяет газы с очень низким содержанием кислорода.

Все известные составы имеют сравнительно высокую температуру генерируемых газов (выше 790 К).

Этот краткий ретроспективный анализ накопленного опыта разработки кислородгенерирующих составов свидетельствует о том, что проблема создания более совершенных композиций не потеряла своей актуальности и стимулирует постановку все новых и новых исследований.

§ 4.2. Выбор компоновочных схем составов

Основные требования к кислородгенерирующим составам следующие:

- максимальная чистота генерируемого кислорода и наибольшая удельная газопроизводительность;
- уровень адиабатической температуры продуктов сгорания композиции при относительно небольших давлениях (менее 4 МПа) не выше 1000–1100 К;
- содержание тугоплавких конденсированных продуктов (шлаков) в продуктах сгорания не менее 50 масс. %.

Необходимо особо отметить, что указанный уровень характеристик является ориентировочным. Данные требования вытекают из качественных представлений о механизме генерации холодных газов при горении пористых зарядов, результатов экспериментальных исследований на азотгенерирующих составах и общих представлениях о горении конденсированных систем. Причем их выполнение является необходимым, но не достаточным. Окончательным критерием реализации того

или иного способа являются испытания пористых зарядов из выбранного состава в ГГ.

Для оценки основных характеристик по стандартной программе были проведены термодинамические расчеты характеристик и состава продуктов сгорания модельной композиции на основе хлората натрия (ХН) и железа (Ж) при различных соотношениях хлората натрия $m_{\text{ХН}}$ и железа $m_{\text{Ж}}$, масс. %. Прежде всего, было замечено, что для данной композиции увеличение давления в камере с 0,294 МПа до 3,92 МПа весьма слабо влияет на температуру продуктов сгорания: $T_{\text{г}}$ меняется от 5 до 10 К. В табл. 30 приведены результаты расчетов состава газообразных и конденсированных продуктов сгорания при различных соотношениях $m_{\text{Ж}}$ и $m_{\text{ХН}}$.

При увеличении содержания железа от 2 до 8 % $T_{\text{г}}$ повышается от 950 до 1115 К (рис. 30), генерируемый газ по составу не меняется и содержит 100 % кислорода, $V_{\text{уд}}$ уменьшается с 0,3 до 0,267 м³/кг, Z растет от 56,6 до 62 масс. %, конденсированные продукты состоят из NaCl и Fe₂O₃, причем с уменьшением количества NaCl с 53,8 до 50,5 % содержание Fe₂O₃ растет с 2,9 до 11,4 %. В принципе, представленные данные показывают, что композиция по своим термодинамическим характеристикам и составу продуктов сгорания удовлетворяет указанным выше необходимым условиям реализации способа получения холодных газов. Причем наилучшим образом удовлетворяет композиция с минимальным содержанием железа. Следует отметить, что эти данные подтверждают также правильность выбора железа в качестве горючего. Аналогичные составы с использованием в качестве горючего алюминия, магния, их сплавов и других металлов имеют существенно более высокую температуру продуктов сгорания [99].

Во многих известных кислородгенерирующих составах на основе хлоратов и перхлоратов металлов для устранения возможности образования хлора, который может появляться в небольших количествах (доли процента) при горении составов, зачастую используются специальные добавки. Чаще всего — это пероксид бария. Из представленных на рис. 30, *а* и *б* и в табл. 30 данных видно, что введение 2 % и 4 % этой добавки несущественно влияет на все перечисленные показатели.

При введении до 4 % BaO₂ газовый состав не ухудшается, $T_{\text{г}}$ уменьшается на 1,5–2 %, $V_{\text{уд}}$ снижается на 3,5–4,5 %, Z возрастает на 2–3 %, в конденсированных продуктах сгорания появляется оксид бария в количестве до 3,6 %.

Экспериментально было изучено горение скомпонованной композиции на основе хлората натрия и железа без добавки и с добавкой 3,5 % BaO₂. В композиции менялось соотношение ХН и Ж, менялась дисперсность компонентов в широких пределах, вводилось различное количество (до 4 %) каталитических добавок: Co₂O₃, Cr₂O₃, CuO,

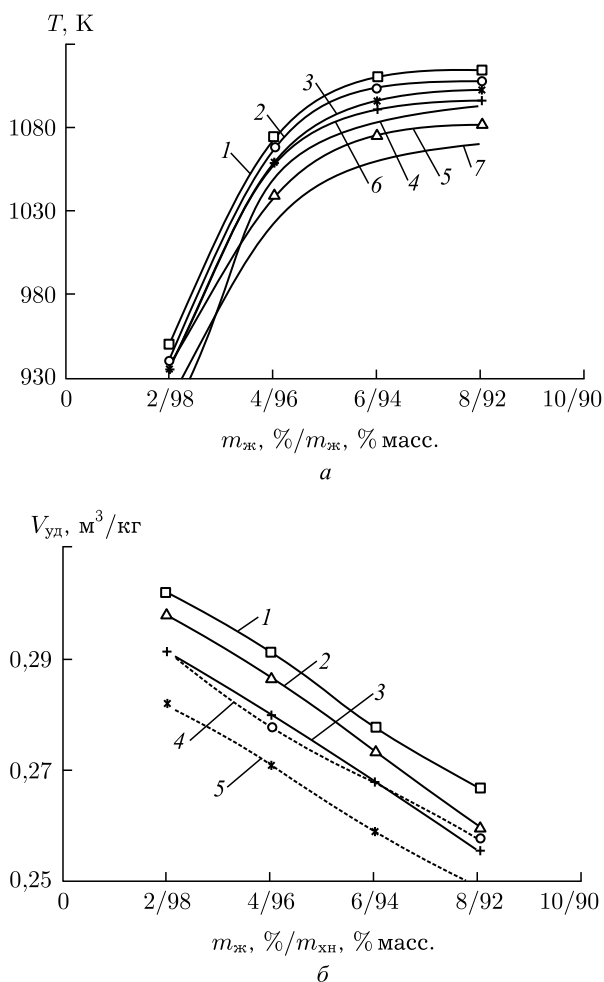


Рис. 30. Зависимость расчетных T_r (а) и $V_{уд}$ (б) композиции (ХН + Ж) от соотношения $m_j/m_{хн}$ при разном содержании добавок: 1 — без добавок; 2, 3 — с 2 % и 4 % BaO_2 ; 4 — с 4 % MnO_2 ; 5 — с 3,5 % BaO_2 + 4 % MnO_2 ; 6 — с 4 % Co_3O_4 ; 7 — с 3,5 % BaO_2 + 4 % Co_3O_4

Fe_2O_3 , SiO_2 , ZnO , Co_3O_4 , MnO_2 и до 1,5 % органических и неорганических веществ, которые потенциально могли использоваться в качестве связующего-цементатора в составе. Выбор некоторых катализаторов был обусловлен тем, что они используются в известных кислород-генерирующих составах. Кроме того, известно, что Co_3O_4 и MnO_2 являются наиболее эффективными катализаторами разложения хлоратов щелочных металлов [100]. В качестве неорганических связующих

использовались Na_2SiO_3 (жидкое стекло), цементы; в качестве органических — фенолформальдегидная смола, поливинилацетат, натриевая соль поливинилтетразола, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы.

Для изучения горения из композиций прессовались образцы диаметром и высотой от 20 до 40 мм с различной плотностью, которые сжигались при температуре 293 К как на воздухе, так и в приборе постоянного давления в атмосфере азота при давлении от 0,098 до 3,92 МПа.

В результате экспериментов было установлено, что большинство из изученных композиций, несмотря на изменения соотношения массовых долей хлората натрия и железа в пределах от 98/2 до 92/8, введение добавки BaO_2 в количестве до 3,5 %, уменьшение размера частиц хлората натрия от 300–400 мкм до 160 мкм, введение перечисленных каталитических добавок и неорганических связующих, при рассмотренных условиях не горят. Добиться устойчивого горения удалось только на композиции при следующей совокупности условий:

- содержание железа, причем высокодисперсного ($d < 63$ мкм), более 4 %;
- использование высокодисперсных порошков хлората натрия и пероксида бария ($S_{\text{уд}} > 1300 \text{ см}^2/\text{г}$, $d < 160$ мкм);
- введение каталитических добавок Co_3O_4 или MnO_2 высокой дисперсности (d не более 63 мкм) в количестве более 3,5 %;
- введение добавки органических веществ в количестве более 1 %.

Образцы из состава на основе такой композиции горят при температуре 293 К и давлении 0,098–0,294 МПа с низкой скоростью (0,3–0,5 мм/с); после сгорания образуются тугоплавкие шлаки в виде монолитного каркаса, что соответствует одному из условий осуществления способа генерирования холодных газов при горении твердых составов. По химическому составу и количеству эти шлаки близки к данным термодинамических расчетов.

Введение в композицию Co_3O_4 или MnO_2 в количестве до 4 % сравнительно слабо сказывается на основных показателях: T_r уменьшается на 2–4 %; $V_{\text{уд}}$ снижается на 2,5–4,5 %; Z возрастает на 2,5–4,0 %; выход кислорода не изменяется, конденсированные продукты сгорания (дополнительно к NaCl , Fe_2O_3 , BaO) еще содержат в небольших количествах или Co_3O_4 , или MnO_2 , или Mn_3O_4 .

Результаты расчетов характеристик и состава продуктов сгорания композиции, включающей 4 % железа, 89 % хлората натрия, 3,5 % BaO_2 и 3,5 % MnO_2 или Co_3O_4 , показали следующее. При введении в нее до 1,5 % указанных органических добавок T_r возрастает до 1080–1120 К, $V_{\text{уд}}$ и Z изменяются незначительно (на 3–5 %), чистота кислорода значительно снижается (до 92,5–95,4 %), при этом в газах присутствуют

Таблица 30. Расчетный состав продуктов сгорания композиции хлорат натрия + железо + добавки

Композиция			Состав продуктов сгорания*					
Соотношение $m_{\text{ж}}/m_{\text{хн}}$	Добавка		Конденсированные продукты, масс. %					
	Наименование	масс. %	NaCl	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	BaO	Co ₃ O ₄	MnO ₂
2/ 98	Без добавки		53,8	2,9	—	—	—	—
2/ 96	BaO ₂	2	52,7	2,9	—	1,8	—	—
2/ 94	BaO ₂	4	51,6	2,9	—	3,6	—	—
2/ 94	MnO ₂	4	51,6	2,9	—	—	—	4
2/ 94	Co ₃ O ₄	4	51,6	2,9	—	—	4	—
4/ 96	Без добавки		52,7	5,7	—	—	—	—
4/ 94	BaO ₂	2	51,6	5,7	—	1,8	—	—
4/ 92	BaO ₂	4	50,5	5,7	—	3,6	—	—
4/ 92	MnO ₂	4	50,5	5,7	3,5	—	—	—
4/ 92	Co ₃ O ₄	4	50,5	5,7	—	—	4,0	—
8/ 92	Без добавки		50,5	11,4	—	—	—	—
8/ 90	BaO ₂	2	49,4	11,4	—	1,8	—	—
8/ 88	BaO ₂	4	48,3	11,4	—	3,6	—	—
8/ 88	MnO ₂	4	48,3	11,4	3,5	—	—	—
8/ 88	Co ₃ O ₄	4	48,3	11,4	—	—	4	—
2/ 90,5	BaO ₂	3,5	49,6	2,9	—	3,2	—	4
	MnO ₂	4	49,6	2,9	—	3,2	—	4
2/ 90,5	BaO ₂	3,5	49,6	2,9	—	3,2	4	—
	Co ₃ O ₄	4	49,6	2,9	—	3,2	4	—
4/ 88,5	BaO ₂	3,5	48,5	5,7	3,5	3,2	—	—
	MnO ₂	4	48,5	5,7	3,5	3,2	—	—
4/ 88,5	BaO ₂	3,5	48,6	5,7	—	3,2	4	—
	Co ₃ O ₄	4	48,6	5,7	—	3,2	4	—

* Содержание кислорода во всех вариантах 100 %

CO₂, H₂O и N₂, а в конденсированных продуктах дополнительно образуются Na₂CO₃ и BaCO₃. Несмотря на то, что применение в качестве связующего органических веществ снижает содержание кислорода в газообразных продуктах, присутствие указанных примесей не препятствует использованию ГГ кислорода даже в таких областях, как окситерапия, ввиду их абсолютной нетоксичности, с одной стороны, и малых концентраций, с другой. Все другие показатели (T_r , Z , $V_{уд}$) удовлетворяют сформулированным в разделе 4.2 критериям.

Таким образом, по результатам проведенных исследований для изготовления пористых зарядов были выбраны составы, включающие в себя: хлорат натрия мелкодисперсный ($S_{уд}$ более 1300 см²/г; d не более 160 мкм) 87,5–88,0 %; BaO₂ мелкой фракции ($S_{уд}$ более 1300 см²/г; d менее 160 мкм) 3,5 %; порошок железа (d менее 63 мкм) 4,0 %; катализатор MnO₂ или Co₃O₄ (d менее 63 мкм) 3,5 %; органическое связующее 1,0–1,5 %. В зависимости от используемого катализатора составы получили обозначения: КГС-1 (с добавкой MnO₂) и КГС-2 (с добавкой Co₃O₄) [99].

§ 4.3. Подбор связующих для разрабатываемых составов и отработка технологических приемов изготовления пористых зарядов из них

Цель работы, описанной в настоящем разделе, заключалась в выборе связующего для составов КГС-1 и КГС-2, оптимизации его содержания в составах (менее 1,5 %), в выборе технологических приемов и режимов переработки составов для обеспечения возможности изготовления из них зарядов с заданной пористостью и приемлемой прочностью при сохранении уровня основных характеристик и способности к фильтрационному горению в режиме по способу получения холодных газов.

Испытания в модельных ГГ пористых зарядов диаметром 43 мм и длиной 60 мм с плотностью 1 г/см³ из азотгенерирующего состава с минимальной прочностью $\sigma_{сж} = 0,49$ МПа показали их нормальную работоспособность в режиме фильтрационного горения при значительных перепадах давления. Поэтому за минимальный требуемый уровень $\sigma_{сж}$ в рецептурных проработках составов КГС была принята указанная выше величина этого показателя.

За основу нами была принята достаточно отработанная при изготовлении пористых зарядов из азотгенерирующих составов технология виброуплотнения гранулированной массы в технологической оснастке, включающая в себя следующие основные фазы: подготовку компонен-

тов, смешение и гранулирование массы, формование гранулированной массы и отверждение зарядов.

Работа по подбору связующего проводилась по двум направлениям: использование в качестве связующего только органических веществ; использование в качестве связующего для приготовления гранул неорганических веществ, а для изготовления заряда — органических веществ и наоборот. Нужно отметить, что от чисто неорганических веществ пришлось отказаться из-за того, что составы с добавкой таких веществ не горят. Второе направление при подборе связующих является интересным, так как при одном и том же суммарном содержании связующих дает возможность получать более чистый кислород и позволяет предполагать горение состава в требуемом режиме при определенных соотношениях органических и неорганических связующих.

Требование обеспечения содержания связующего в составах в очень малых количествах (менее 1,5 %) накладывает ряд ограничений на выбор связующих и делает необходимым для более полного и равномерного покрытия связующим частиц порошкообразных компонентов улучшение процесса грануляции и, в конечном итоге, для получения большей прочности заряда при меньшем содержании связующего использование промежуточных технологических растворителей (ПТР) для этих связующих. Под ПТР понимаются растворители, которые участвуют только в некоторых технологических стадиях и в конце технологического процесса или на какой-то стадии удаляются из состава.

По указанной причине и в связи с необходимостью проведения процесса гранулирования массы составов на определенном технологическом оборудовании (сита, грануляторы и т. п.) без налипания массы и получения качественных, неслипшихся, достаточно прочных гранул и обеспечения их сыпучести в составах в качестве связующих не могут быть использованы полимеры и олигомеры с длинными цепями молекул и большой молекулярной массой (например каучуки). Поэтому нами изучались вещества со сравнительно низкой молекулярной массой, которые имели бы низкую липкость, хорошую адгезию к порошкообразным компонентам и прочность после высыхания или отверждения. Кроме того, рассматриваемые вещества выбирались таким образом, чтобы используемые для них растворители существенно отличались по свойствам, летучести и растворимости в них компонентов составов и, прежде всего, основного компонента — хлората натрия. В частности, в качестве органических связующих для составов были изучены клей Na-КМЦ (основа натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, растворитель вода); бакелитовый лак (основа фенолформальдегидная смола, растворитель этиловый спирт); клей ПВА (основа поливинилацетат, растворитель вода); лак НЦ-62 (основа нитроцеллюлоза, растворитель ацетон); лак пентафталевый ПФ-115 (основа смесь фталевого ангид-

рида и пентаэритрита, растворитель уайт-спирит); лак ЭП-5112 (основа эпоксидная смола, растворитель смесь ацетона, простых эфиров и ароматических углеводов); белок (растворитель вода); натриевая соль поливинилтетразола (растворитель вода). В качестве неорганического связующего был использован силикатный клей (основа силикат натрия, растворитель вода).

Исследования проводились на кислородгенирующем составе, рецептура которого и дисперсность порошкообразных компонентов представлены в разделе 4.2. Смешение масс составов проводилось на лабораторном смесителе с емкостью камеры 2 дм³. В зависимости от применяемого растворителя температура обогрева аппарата менялась и составляла 323–333 К, если в качестве растворителя использовалась вода, и 293–298 К, если использовались легколетучие растворители: ацетон, его смеси, спирт и уайтспирит. Для выяснения условий наилучшего качества смешения менялись время смешения массы (от 20 до 90 мин), порядок загрузки компонентов и количество загружаемых компонентов (из расчета от 0,5 до 1 кг массы в одной мешке).

Гранулирование всех масс осуществлялось протиркой их вручную резиновой пластиной через металлическое сито с размером ячейки 1,6 мм. Температура масс при гранулировании в зависимости от применяемого растворителя так же, как и при смешении, менялась: для масс на воде она составляла 323–333 К, для всех других — 293–298 К.

Смешение топливных масс проводили двумя способами.

1. В смешиваемую массу вводилась вся добавка связующего и после изготовления гранулы сразу формовались в оснастку.
2. В смешиваемую массу частично или полностью вводилась добавка одного связующего, изготовленные гранулы сначала отверждались, затем в них добавлялся раствор того же самого или другого связующего и проводилось формование их в оснастку.

Отверждение гранул для проведения технологического процесса вторым способом проводилось по ступенчатому режиму. Сначала они подсушивались при температуре 333–343 К под вакуумом (при остаточном давлении менее 0,049 МПа) в течение 2 ч для удаления основного количества ПТР, без кипения и нарушения гранул. Затем термостатировались также под вакуумом при температуре $T = (383 \pm 5)$ К в течение 3 ч и после этого без вакуума при $T = (423 \pm 5)$ К еще 3 ч.

Добавление растворов связующих в отвержденные гранулы в целях введения минимально возможного количества связующего при достаточно равномерном распределении без нарушения гранул осуществлялось распылением через специальную форсунку при непрерывном перемешивании гранул.

Образцы по первому способу формовались диаметром 43 мм и длиной 20 мм и 40 мм. Их отверждение проводилось по одному режиму. Сначала они, находясь в оснастке, подсушивались при температуре $T = 333\text{--}343\text{ К}$ под вакуумом (при остаточном давлении не более 0,049 МПа) в течение 5 ч, затем термостатировались при температуре 383 К также под вакуумом в течение 12 ч, выталкивались из оснастки и термостатировались при $T = (423 \pm 5)\text{ К}$ в течение 3 ч.

Проведенные исследования показали, что при использовании в качестве связующего для составов КГС-1 и КГС-2 всех рассмотренных веществ, за исключением На-ПВТ, при всех изучаемых изменениях концентраций их растворов, содержаний растворов в массах и технологических приемов и режимов минимально возможное содержание их в составах, обеспечивающих выполнение поставленных требований при изготовлении пористых зарядов ($\varepsilon_3 = 58\text{--}62\%$, $\rho_3 = 1,0\text{--}1,1\text{ г/см}^3$, $\sigma_{\text{сж}}$ более 0,49 МПа), составляет от 2,1 до 5,4 % (в зависимости от вещества). При дальнейшем снижении содержания указанных веществ прочность последних резко падает (менее 0,098 МПа), пористость и газопроницаемость также существенно снижаются до неприемлемого уровня и становятся невоспроизводимыми. Одной из причин этого является падение прочности гранул и их разрушение при формовании образцов.

Наименьшее содержание связующего в составах из всех рассмотренных веществ с выполнением требований по прочности, плотности и пористости зарядов обеспечивается использованием На-ПВТ. При этом было получено два варианта составов КГС-1, КГС-2. В первом варианте комбинированное связующее состояло из 1,3 % На-ПВТ и 1,1 % NaSiO_3 , во втором — только из На-ПВТ при его минимальном содержании 1,5 %.

Первый вариант составов был получен при проведении технологического процесса по способу 2. Сначала из массы с 1,3 % На-ПВТ изготавливались и отверждались гранулы. Затем в них добавляли водный раствор силиката натрия и проводили формование. Формование и отверждение осуществляли по обычным режимам. При снижении содержания силиката натрия менее 1,1 % прочность составов падала и становилась недопустимо низкой (гранулы осыпаются даже при незначительных усилиях). Изготовленные из составов со связующим по первому варианту при $\rho = 1,0\text{--}1,05\text{ г/см}^3$, $\varepsilon_3 = 58\text{--}60\%$ имели прочность при сжатии от 0,45 до 0,54 МПа, что соответствует поставленным требованиям к пористым зарядам по этим показателям.

Второй вариант был реализован проведением технологического процесса по способу 1, при котором исключалось разделение операций введения связующего по стадиям, а вся навеска его вводилась в один прием, и гранулы после их изготовления сразу формовались

в оснастку. Отверждение зарядов осуществлялось по выше описанному температурно-временному режимам. Изготовленные таким образом образцы обоих составов имели $\rho = 1,0\text{--}1,1 \text{ г/см}^3$, $\varepsilon_3 = 59\text{--}62 \%$ и $\sigma_{\text{сж}} = 0,52\text{--}0,67 \text{ МПа}$.

В соответствии с полученными результатами для дальнейших исследований были взяты составы двух описанных вариантов, как наиболее полно удовлетворяющие поставленным требованиям.

Для выяснения способности к фильтрационному горению были взяты заряды из составов КГС-1 и КГС-2, изготовленных по двум описанным способам (табл. 31)

Таблица 31. Результаты испытаний опытных зарядов из составов КГС-1 и КГС-2, изготовленные по разным вариантам технологического процесса

Наименование состава	Номер варианта	Индекс заряда	d_3 , мм	l_3 , мм	ρ_3 , г/см ³	ε_3 , %
КГС-1	1	2М	43	20	1,04	60
	1	4М	43	20	1,08	58,7
	2	8М	43	40	1,07	59,2
	2	10М	43	60	1,06	59,5
КГС-2	1	5М	43	20	1,06	59,7
	2	13М	43	53	1,05	60,1

Испытания показали, что заряды 2М, 4М и 5М не горят либо горят с затуханием; заряды 8М, 10М и 13М сгорели нормально, без аномалий; время горения — от 180 до 260 с, максимальная температура газов — не более 317,5 К. Отсюда следует, что заряды из составов КГС-1 и КГС-2, изготовленные по варианту 2, способны к фильтрационному горению, а заряды из тех же составов по варианту 1, имея практически те же или близкие значения указанных параметров, к такому горению не способны. С учетом полученных результатов для дальнейших исследований были выбраны составы КГС-1 и КГС-2 с содержанием 1,5 % Na-ПВТ, изготавливаемые по варианту 2.

Для выяснения уровня основных показателей выбранных композиций расчеты термодинамических характеристик и состава продуктов сгорания были проведены по следующей схеме:

твердый состав сгорает в камере при заданном давлении p_k , и его газообразные продукты сгорания, отдав часть внутренней энергии конденсированным продуктам сгорания — шлакам (которые остаются в камере), истекают из камеры при давлении p_a и температуре 293 К.

Значения задаваемых давлений p_k находятся в пределах от 0,294 до 3,92 МПа, $p_a=0,098$ МПа. Результаты расчетов приведены в табл. 32.

Таблица 32. Расчетные термодинамические характеристики и продукты сгорания составов КГС-1 и КГС-2 с добавкой 1,5 % Na-ПВТ

Характеристика	Значение характеристики	
	КГС-1	КГС-2
Температура продуктов сгорания, К:		
шлаков в камере	1534	1529
газа на выходе	293	293
Удельная газопроизводительность, м ³ /кг	0,27	0,27
Состав газов, об. %		
O ₂	95,40	95,35
CO ₂	0,92	0,93
N ₂	2,10	2,12
H ₂ O	1,58	1,60
Доля шлаков, масс. %	61,58	62,0
Состав шлаков, масс. %		
BaCO ₃	4,08	4,08
NaCl	48,04	48,03
Na ₂ CO ₃	0,67	0,67
Co ₃ O ₄	—	3,50
Fe ₂ O ₃	5,72	5,72
Mn ₃ O ₄	3,07	—

Для испытаний в модельном газогенераторе в целях исследования комплекса основных характеристик из обоих составов в лабораторных условиях изготавливались пористые заряды диаметром 43 мм (табл. 33). Заряды из составов КГС-1 и КГС-2 имели соответственно:

$$\sigma = 1,1-2,0 \text{ и } 0,67-0,89 \text{ МПа};$$

$$\varepsilon_{сж} = 1,7-2,4 \text{ и } 1,1-2,1 \text{ \%};$$

$$E_{сж} = 67,5-96,5 \text{ и } 50,3-64,3 \text{ МПа}.$$

Таблица 33. Характеристики изготовленных зарядов

Наименование состава	Номер заряда	Массогабаритные характеристики			Наличие дефектов в заряде		ρ_z , г/см ³	ε , %
		d_z , мм	l_z , мм	z, г	на поверхности	внутри		
КГС-1								
	1	43	60	89	Без дефектов	Без раковин	1,02	61
	2	43	60,1	90,4	То же	То же	1,04	60
	3	43	59,7	88,7	То же	То же	1,02	61
	4	42,9	52,5	84,1	То же	То же	1,07	59,2
	5	42,9	60	88,8	То же	То же	1,02	61
	6	42,9	57	88,7	То же	То же	1,08	58,7
	7	42,9	58	88,9	То же	Раковина вдоль оси, $d = 5$ мм, $d = 10$ мм,	—	—
	8	42,9	60	88,3	То же	Без раковин	1,02	61
	9	42,9	56,5	88	То же	То же	1,08	58,7
	10	42,9	57,7	88,7	То же	То же	1,06	59,5
КГС-2	11	42,9	59,5	90,6	Без дефектов	Без раковин	1,05	60,1
	12	42,9	54,3	90,1	То же	То же	4,15	56,3
	13	42,9	59,5	90,8	То же	То же	1,06	59,7
	14	42,9	56	90,4	То же	То же	4,12	57,4
	15	42,9	60	90,7	То же	То же	1,05	60,1
	16	42,9	59,7	90,8	То же	То же	1,05	60,1
	17	42,9	50	76,7	То же	То же	1,06	59,7
	18	42,9	59,9	90,5	То же	То же	1,05	60,1
	19	42,9	59,5	90,7	Скол грани 30 мм	—	—	—

§ 4.4. Экспериментальные исследования профилирующих характеристик составов

В процессе экспериментальных исследований были определены главные, с точки зрения использования в ГГ, параметры: температура газогенерируемых газов, газопроизводительность и, наконец, состав газообразных продуктов сгорания.

4.4.1. Температура газообразных продуктов сгорания. Для определения воспламеняемости кислородгенирующего состава и возможности горения заряда в режиме фильтрации испытания проводились в модельном ГГ, конструкция которого и схема установления датчиков давления и температуры принципиально не отличались от устройств, представленных на рис. 29, а, б. Отличие в проведении экспериментов заключалось лишь в том, что определение температуры продуктов сгорания осуществлялось без наддуваемой емкости, а удельная газопроизводительность — с пристыкованной емкостью. В качестве материала фильтра использовался песок (фракция 200–500 мкм).

Заряды воспламенялись нихромовой спиралью от источника питания постоянного тока напряжением 24 В. В процессе горения регистрировались давления в головной части ГГ, за фильтром и температура газа на выходе из расходного отверстия ГГ.

При испытаниях в ГГ заряды 2М, 3М, 4М и 5М не воспламенились и изменения давления не зафиксировано. Незначительное изменение температуры, зафиксированное в опытах с зарядами 3М и 4М (рис. 31, левый и правый соответственно), обусловлено локальной газификацией состава, что подтверждается наличием в месте контакта спирали и заряда небольшого оплавленного спека. Заряды 8М, 10М и 13М сгорели полностью. Результаты испытаний приведены в табл. 34.

Температура газа на выходе из ГГ превышала начальную температуру заряда (20–25° С) не более, чем на 32 градуса. Разборка ГГ после испытаний показала, что шлаки имеют твердую пористую структуру. Песок фильтра после испытаний не изменился, спеков не обнаружено.

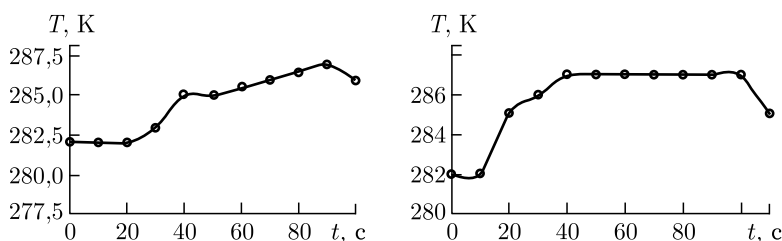


Рис. 31. Зависимость температура–время на выходе газа из модельного ГГ

Таблица 34. Результаты испытаний сгоревших зарядов

Параметр	Заряд		
	8М	10М	13М
Максимальное давление в корпусе ГГ, МПа	0,15	Не зафиксировано	0,24
Начальная температура стенда, К	287	285,5	285,5
Температура газа на выходе из расходного отверстия ГГ, К	311	312,5	317,5

Как видно из таблицы, горение зарядов происходило при низком уровне давления, близком к атмосферному. Из этого следует, что заряды сгорели в режиме фильтрации.

4.4.2. Газопроизводительность и состав продуктов сгорания.

Для определения $V_{уд}$, как сказано выше, продукты сгорания заряда истекали в емкость (рис. 32), в которой измерялись давление и температура. Объем наддуваемой емкости с учетом свободного объема ГГ составлял 5,05 дм³. Результаты испытаний приведены в табл. 35.

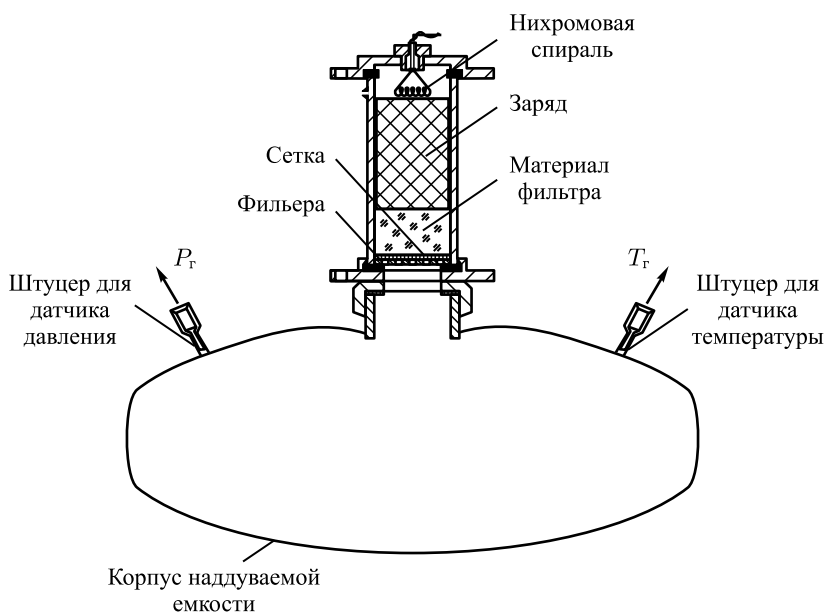


Рис. 32. Схема установки для определения газопроизводительности заряда

Таблица 35. Результаты испытаний

Параметр	Значения для зарядов			
	1	2	13	16
Максимальное давление в наддуваемой емкости, МПа	0,56	0,57	0,56	0,59
Температура газа в емкости, К	285	286	284	290
Время наддува емкости до максимального давления, с	180	170	270	265
Средняя скорость горения заряда, с	0,33	0,35	0,2	0,23

Удельная газопроизводительность состава, приведенная к нормальным условиям ($p_{н.у} = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T_{н.у} = 273$ К), определялась из соотношения

$$V_{уд} = \frac{1}{m_0} \frac{\left(p_r - p_n \frac{T_r}{T_n}\right)}{p_{н.у} T_r} T_{н.у} V_0,$$

где m_0 — начальная масса заряда; p_r , T_r — давление и температура газа в емкости после сгорания образца; p_n , T_n — начальные давление и температура в емкости перед испытанием зарядов 1, 2, 13, 16 (см. табл. 33) она составляла соответственно 249,6, 250,1, 247, 254,6 $\text{дм}^3/\text{кг}$.

Осмотр шлаков после испытаний показал наличие несгоревшей массы на боковой поверхности заряда, прилегающей к корпусу ГГ. Максимальная толщина несгоревшего слоя составила 1,5 мм. Это объясняется большим теплоотводом в стенку корпуса при горении заряда. При дальнейшем проектировании ГГ кислорода необходимо предусмотреть теплоизоляцию корпуса, что приведет к более полному сгоранию заряда и увеличению его газопроизводительности.

Для определения состава газообразных продуктов сгорания газы отбирались непосредственно из работающего ГГ и анализировались методом хроматографии (табл. 36, § 4.5).

§ 4.5. Сравнительный анализ технико-экономических показателей газогенератора кислорода

Анализ имеющийся информации показал, что абсолютное большинство разработок в области производства ГГ кислорода по рассматриваемой схеме в России находится на уровне научных исследований или в стадии опытно-конструкторской проработки. При этом ни один из вариантов конструкции не сделан на основе пористого заряда.

Таблица 36. Основные характеристики разработанных составов

Характеристика	Значение характеристики			
	КГС-1		КГС-2	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Температура продуктов сгорания, К: шлаков в камере газа на выходе	1534 293	— 311,0–317,5	1529 293	— 311,0–317,5
$V_{уд}$, м ³ /кг	0,27	0,247–0,249	0,27	0,248–0,251
Состав газов, об. %:				
O ₂	95,4	94,6–95,1	95,35	94,0–95,2
N ₂	0,92	1,3–1,8	0,93	1,4–2,0
CO ₂	2,1	1,7–2,0	2,12	1,4–1,8
H ₂ O	1,58	Не определялась	1,6	Не определялась
NH ₃	—	0,003–0,007	—	0,005–0,01
Cl ₂	—	Отс.	—	Отс.
оксиды азота	—	Менее 6 мг/м ³	—	Менее 25 мг/м ³
цианиды (CN [−])	—	Отс.	—	Отс.
хлориды (Cl [−])	—	Отс.	—	Отс.
Доля шлаков, масс. %	61,58	63,5–68,7	62	64,8–67,5

В качестве аналога нами выбран авиационный генератор кислорода, служащий для обеспечения дыхания пассажиров при аварийной разгерметизации. Он производится серийно на базе специализированной лаборатории Российского научного центра «Прикладная химия», имеет диаметр заряда 48 мм при длине 136 мм. Использование принципа послойного горения позволило достичь плотности заряда 1,8 г/см³. Суммарная газопроизводительность заряда составила 120 дм³. Для охлаждения газов в пристеночной области ГГ устанавливается гранулированный фильтр с внешним диаметром 70 мм. Суммарный объем заряда с фильтром составляет 520 см³, масса заряда — 440 г. При этом фильтр охлаждает газы лишь до температуры 500 К.

Плотность пористого заряда равна 1,02–1,15 г/см³. Для достижения аналогичной газопроизводительности необходим заряд массой 480 г и объемом 430 см³. Если считать, что конструктивные элементы, такие как внешнее теплозащитное покрытие, система запуска и фильтры, служащие для снижения концентрации побочных газов, могут быть

идентичны для обоих типов генераторов, то длину корпуса для пористого заряда можно уменьшить на 15 %.

Проведение сравнительного анализа с зарубежными аналогами не представляется возможным, так как информация по конструктивным элементам ГГ отсутствует. Заряды зарубежных аналогов идентичны российским, горящим по традиционной схеме. В связи со сказанным выше создание ГГ, работающего по технологии получения холодного газа, экономически целесообразно.

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований разработаны композиции, генерирующие холодный кислород, по чистоте пригодный для использования. Сравнительный анализ с известными аналогами показал перспективность и эффективность рассматриваемого способа получения холодных газов, в частности кислорода.

Глава 5

РАЗРАБОТКА БЕЗАЗИДНОГО ТВЕРДОТОПЛИВНОГО СОСТАВА, ГЕНЕРИРУЮЩЕГО ХОЛОДНЫЕ ГАЗЫ

В предыдущих разделах представлены результаты разработки азот-генерирующего состава на основе азида натрия, обладающего уникальными свойствами. Он способен к фильтрационному режиму горения в пористых зарядах и генерированию практически инертного холодного газа (содержание азота не менее 98 об. %, температура не более 350 К). Кроме того, он обладает рядом других преимуществ. Однако его широкому практическому применению препятствуют высокая токсичность основного компонента — азида натрия, его относительно высокая стоимость и образование в процессе горения твердотопливного состава чрезвычайно реакционноспособного свободного натрия в конденсированных продуктах сгорания.

Кроме этого, для многих задач совершенно не обязательно использовать генераторы азота, например, для вытеснения пожаротушающих веществ из огнетушителей, приведения в действие механизмов и др. Достаточно лишь, чтобы газ был холодным, по крайней мере, не более 420 К и не содержал в своем составе высокотоксичные компоненты. Немаловажным фактором является и экономическая составляющая: входящие в состав компоненты должны, во-первых, иметь широкую промышленную базу и низкую стоимость, во-вторых, быть нетоксичными или малотоксичными и взрывобезопасными. Это позволит упростить технологический процесс изготовления зарядов, снизить энерго- и трудозатраты и, как следствие, стоимость готовых изделий.

В доступной патентной и информационной литературе сведения о создании твердотопливного состава, генерирующего холодные газы и не имеющего указанных недостатков, отсутствуют.

§ 5.1. Выбор топливного состава и технологических приемов изготовления из него пористых зарядов

Прежде, чем приступить к исследованию, нами был сформулирован ряд конкретных требований к твердотопливному составу:

- отсутствие азидов натрия и других взрыво- и высокопожароопасных и высокотоксичных компонентов;
- хорошая промышленная база, недефицитные и дешевые компоненты состава;
- способность к функционированию в пористом заряде в режиме фильтрационного горения с генерацией нетоксичных или малотоксичных, взрыво- и пожаробезопасных газов с температурой не более 423 К;
- нетоксичные или малотоксичные и пожаро- и взрывобезопасные конденсированные продукты сгорания;
- удельная газопроизводительность не ниже азотгенерирующего состава;
- возможность изготовления из топливного состава по какой-либо технологии пористых (коэффициент пористости 40–50 %) газопроницаемых зарядов цилиндрической формы.

Некоторые другие требования не относятся к профилирующим характеристикам разрабатываемого состава, но немаловажны при его эксплуатации и достаточно обычны при разработке твердых топлив различных видов, например: обеспечение достаточной термической и химической стойкости, приемлемого уровня механических характеристик, широкого температурного диапазона хранения и эксплуатации (например, от минус 50 до плюс 50 °С), негигроскопичности, взрывобезопасности и низкой чувствительности к механическим воздействиям и электроискре.

Изучение патентной и информационной литературы показало, что до настоящего времени в известных источниках отсутствуют сведения по безазидным твердотопливным составам, генерирующим при горении пористых зарядов в фильтрационном режиме холодные газы (за исключением кислород- и водородгенерирующих составов, описанных в работе [101]). В принципе, указанные составы можно рассматривать как два возможных варианта альтернативной технологии получения холодных газов при горении твердотопливных составов. Однако их области применения очень узки. В связи с высокой пожаро- и взрывоопасностью кислорода и водорода они не могут применяться в многочисленных областях, требующих использования инертных холодных газов.

Как было сказано ранее, количественной теории, позволяющей на основании расчетов компоновать составы, способные в указанном режиме горения генерировать холодные газы, до настоящего времени не создано. Рассмотренный выше теоретический подход являлся лишь качественным обоснованием закономерности получения холодных газов. В этой связи, исходя из имеющегося на нашем предприятии опыта разработки азот- и кислородгенерирующих твердотопливных составов, а также основываясь на теоретических представлениях

и экспериментальных данных по горению твердых топлив и конденсированных систем, нами были сформулированы некоторые основные критерии, которым должны удовлетворять выбираемые состав и компоненты к нему. Эти критерии, как уже отмечалось при разработке составов КГС, заключаются в следующем:

- состав является низкокалорийным: адиабатическая температура продуктов сгорания композиции при относительно небольших давлениях в камере (1,9–5,9 МПа) не превышает 1000 К;
- в продуктах сгорания присутствуют кипящие при высокой температуре тугоплавкие конденсированные продукты (шлаки), причем их должно быть достаточно много (массовая доля шлаков в камере не менее 45–50 %);
- состав не способен к самостоятельному горению либо горит с очень низкой скоростью (не более 1–2 мм/с) при сжигании в обычном режиме при небольших давлениях (менее 5,9 МПа) и нормальной начальной температуре (293 К).

Следует отметить, что указанный уровень значений характеристик ориентировочный. Причем выполнение указанных требований является необходимым, но не достаточным условием реализации способа генерирования холодных газов. Окончательное решение принимается только после испытания заряда в ГГ.

В качестве окислителей были рассмотрены вещества различных классов, обычно применявшиеся как ранее, так в настоящее время в пиротехнических составах и твердых топливах. Это были: перхлорат аммония (NH_4ClO_4), перхлораты лития, калия и натрия (LiClO_4 , KClO_4 , NaClO_4), хлораты бария, калия и натрия ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, NaClO_3 , KClO_3), нитраты калия и натрия (KNO_3 , NaNO_3), нитрат аммония (NH_4NO_3), нитраты бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) и стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), гексоген ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$), нитрат мочевины ($\text{CH}_5\text{O}_4\text{N}_3$), нитрогуанидин ($\text{CH}_4\text{O}_2\text{N}_4$), нитрат гуанидина ($\text{CH}_6\text{O}_3\text{N}_4$), хроматы бария и свинца (BaCrO_4 , PbCrO_4). Каждый из приведенных окислителей обладает своими достоинствами. Например, перхлораты и хлораты имеют высокое содержание кислорода, что позволяет вводить в состав повышенное количество горючего и тем самым увеличивать газопроизводительность системы; нитраты дают в продуктах сгорания инертный газ — азот; органические вещества позволяют увеличить газопроизводительность композиций. Однако для решения поставленной задачи в свете сформулированных выше требований не все они могут быть использованы. В частности, анализ литературных данных и опыт работы со многими из приведенных окислителей показали следующее.

Твердотопливные смесевые составы на основе перхлоратов лития, калия и натрия и органических соединений обладают сравнительно

высокими температурами продуктов сгорания (более 2000 К), высокими скоростями горения (десятки миллиметров в секунду). При большом избытке горючего, обеспечивающем снижение их скорости горения и температуры продуктов сгорания, в газообразных продуктах наблюдается большое количество пожароопасных газов (H_2 , соединения вида C_xH_y , CO и др.). Кроме того, перхлораты лития и натрия и смеси на их основе гигроскопичны. Хлораты калия, натрия и бария как индивидуальные вещества в некоторых условиях могут проявлять взрывчатые свойства. Смеси на основе хлоратов калия и бария горят со значительными скоростями (десятки миллиметров в секунду) и очень чувствительны к механическим воздействиям. Смеси ПХА с органическими соединениями образуют минимальное количество конденсированных продуктов, однако, температура их горения высока (~ 1500 К и выше) и также имеют повышенную чувствительность к механическим воздействиям, поэтому они при определенных условиях способны к детонации. Составы на основе нитрата аммония, гексогена, нитрата мочевины, нитрогуанидина и нитрата гуанидина не дают или дают очень мало к-фазы в продуктах сгорания и способны в большей или в меньшей мере к детонации в связи с тем, что перечисленные окислители являются взрывчатыми веществами. Кроме того, составы на основе нитрата аммония весьма гигроскопичны и обладают плохими эксплуатационными свойствами. Нитрат натрия и смеси на его основе также гигроскопичны, что очень затрудняет работу с ними. Хроматы бария и свинца в продуктах сгорания смесей на их основе дают высокотоксичные продукты сгорания.

Для использования в качестве окислителя в разрабатываемом твердотопливном составе был выбран нитрат калия. Из всех рассмотренных окислителей он наиболее соответствует поставленным требованиям. Его смеси с органическими горючими-связующими обладают сравнительно низкой калорийностью (температура горения на уровне 1300–1500 К); горят они в области невысоких давлений с относительно небольшими скоростями (3–5 мм/с). Нужно отметить, что по этим показателям нитрат калия выглядит лучше, чем нитраты бария и стронция. При горении смесей на основе органических соединений и нитрата калия в продуктах сгорания образуется значительное количество высококипящего малотоксичного соединения K_2CO_3 ($T_{пл} = 1164$ К, $T_{кип}$ более 1300 К). Кроме того, нитрат калия является поставщиком в газообразные продукты сгорания значительного количества инертного газа — азота. Сам нитрат калия, как это показано ниже, термически и химически стоек, не имеет полиморфных переходов в диапазоне температур эксплуатации и технологического процесса изготовления зарядов, негигроскопичен, взрыво- и пожаробезопасен, малотоксичен,

достаточно хорошо изучен, выпускается промышленностью и сравнительно дешев.

Одной из существенных особенностей работы пористого заряда в ГГ в режиме фильтрационного горения является то, что он находится в условиях значительных перепадов давления между торцами (от нескольких единиц до десятка МПа). Генерируемые горячие газообразные продукты сгорания под действием перепада давления проходят через пористую газопроницаемую непрореагировавшую часть заряда в направлении выходного отверстия ГГ. Данные обстоятельства выдвигают серьезные требования к механическим свойствам топливного состава и заряда. Пористый заряд под действием перепада давления должен не только не разрушаться и не деформироваться, но и его поры не должны изменять свои геометрические размеры, т.е. необходимо, чтобы топливный состав обладал высокой прочностью, низкой деформацией и высоким модулем при сжатии. Многочисленные испытания в различных ГГ пористых зарядов диаметром от 43 до 90 мм, и длиной от 50 до 90 мм, с плотностью от 0,95 до 1,08 г/см³, из азотгенерирующего состава АГТ показали их целостность и нормальную работоспособность в режиме фильтрационного горения при значительных перепадах давления (до 7 МПа). В этой связи за ориентировочные характеристики разрабатываемого топливного состава может быть принят уровень этих характеристик для состава АГТ ($\sigma_{сж}$ более 0,49 МПа, $\varepsilon_{сж}$ от 2,5 до 4 %, $E_{сж}$ более 48 МПа).

Наиболее приемлемыми по комплексу показателей для использования в качестве горючего-связующего в разрабатываемом составе являются СФП и Na-ПВТ. С одной стороны, они удовлетворяют требованиям по механическим свойствам, термостойкости, технологичности, химической совместимости с компонентами и материалами оборудования и приспособлений; они нетоксичны либо умеренно токсичны, выпускаются промышленностью, недефицитны и сравнительно дешевы. С другой стороны, они в определенной мере отработаны с технологической точки зрения в ФНПЦ «Алтай» при изготовлении пористых зарядов из состава АГТ на основе Na-ПВТ, азида натрия и лития фтористого и из состава НТ-106 на основе СФП, азида натрия и лития фтористого.

Термодинамические расчеты проводили по стандартной программе при давлении в камере 3,92 МПа и обычных допущениях адиабатичности процесса и равновесности состава продуктов сгорания различных композиций на основе нитрата калия и Na-ПВТ и на основе нитрата калия и СФП. Выяснили, что при содержании нитрата калия в обеих композициях от 50 до 80 % температура продуктов сгорания неприемлемо высока (более 1400 К); при этом в последних содержится небольшое количество свободного калия и сравнительно большое количество

оксида калия. Попытки снизить калорийность состава и, соответственно, температуру продуктов сгорания при помощи простого приема (увеличением содержания горючих–связующих в обеих композициях) эффекта не дали, так как в композициях недопустимо уменьшилось количество к-фазы в продуктах сгорания, появилось большое количество пожароопасных газов (H_2 , соединений вида C_xH_y , CO) и стало невозможным проведение качественного гранулирования массы.

Известно, что одним из эффективных способов снижения калорийности твердотопливных составов является введение в рецептуру веществ, способных к эндотермическому превращению (охладителей). В качестве охлаждающих добавок к разрабатываемому составу был рассмотрен ряд известных из патентно-информационной литературы веществ, используемых для этой цели в низкотемпературных твердых топливах, а именно: карбамид (CON_2H_4), уротропин ($C_6H_{12}N_4$), дициандиамида ($C_2H_4N_4$), гуанидин (CH_5N_3), оксалат аммония ($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$), дифениламин ($(C_6H_5)_2NH$), гидрокарбонат натрия ($NaHCO_3$), карбонат натрия ($NaCO_3$), карбонат магния основной ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$), литий фтористый (LiF), сульфат аммония ($(NH_4)_2SO_4$), гидроортофосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$) и др. Для разрабатываемого состава в качестве охлаждающих добавок были выбраны два вещества: меламин и магний углекислый основной.

Главным преимуществом меламина является сравнительно большой выход газов при разложении и относительно большое содержание азота в них. Кроме того, он негигроскопичен, имеет меньшую токсичность, чем некоторые другие охладители, термически стоек, химически совместим с нитратом калия, СФП и Na-ПВТ, имеет промышленную базу и дешев. Однако он не дает при разложении высококипящих конденсированных продуктов.

Магний углекислый основной компенсирует этот недостаток. Он весьма термостоек ($T_{н.р}$ около 1173 К) и при нагревании выше указанной температуры разлагается до MgO, имеющего очень высокие температуры плавления и кипения ($T_{пл}$ 2070 К, $T_{кип}$ около 3800 К). Он стоек, малогигроскопичен, малотоксичен, пожаро- и взрывобезопасен, выпускается промышленностью, химически совместим с другими компонентами выбранных композиций: нитратом калия, меламинам, СФП и NaПВТ.

Дальнейшие работы проводились на двух композициях:

- NaПВТ, нитрат калия, меламин и магний углекислый основной;
- СФП, нитрат калия, меламин и магний углекислый основной.

Первые результаты экспериментов показали, что составы, скомпонованные на основе NaПВТ, в режиме фильтрационного горения функционируют неустойчиво: рассматриваемый способ получения холодных

газов не реализуется. Поэтому для дальнейших исследований был выбран номинальный состав на основе СФП следующей рецептуры, масс. %: СФП 20; калия нитрат 47; меламина 23; магний углекислый основной 10.

§ 5.2. Рецептура состава и расчетно-экспериментальные характеристики

При изучении термодинамических характеристик и состава продуктов сгорания безазидного состава (БАС) применительно к фильтрационному режиму горения пористых зарядов в ГГ принималась следующая упрощенная схема процесса. Заряд из топливного состава сгорает в камере сгорания при заданном давлении от 0,98 до 3,92 МПа, и его газообразные продукты сгорания, отдав часть внутренней энергии конденсированным продуктам — шлакам (которые не изменяются по составу, являются высококипящими веществами и остаются в камере сгорания), истекают из камеры при давлении на выходе 0,098 МПа и температуре 293 К. В соответствии с данной схемой термодинамический расчет проводился для неадиабатического процесса при допущениях «замороженности» состава конденсированных продуктов сгорания в камере сгорания и равновесности газообразных продуктов при истечении из камеры и охлаждении до 293 К (табл. 37).

Приведенные в табл. 37 результаты расчетов показывают, что при фильтрационном режиме горения при реализации условий, обеспечивающих равновесность состава продуктов сгорания (т.е. достаточно большие времена пребывания генерируемых газообразных продуктов сгорания при давлении 0,098 МПа и температуре 293 К), следует ожидать:

- значительного уменьшения удельной газопроизводительности по сравнению с адиабатическим процессом при «замороженности» состава газообразных продуктов сгорания, получаемого на выходе из сопла при $p_a = 0,098$ МПа и $T_a = 865\text{--}910$ К: на 64 % по сравнению с $V_{уд}$ при H_2O в виде газа и на 58 % по сравнению с $V_{уд}$ при H_2O в виде жидкости;
- существенного изменения состава газообразных продуктов сгорания: в них исчезают водород, СО и CO_2 , значительно уменьшается количество газообразной воды и аммиака и резко возрастает содержание азота и метана;
- появления дополнительного количества конденсированных продуктов — углерода и большого количества воды.

Таблица 37. Расчетные термодинамические характеристики и состав продуктов сгорания состава БАС

Характеристика и состав	Значение характеристики
Z_k , масс. %	45,7
Состав к-фазы (шлаков) в камере при $p_k = 3,92$ МПа, масс. %:	
C	20,1
MgO	9,6
K_2CO_3	70,3
Температура газа на выходе из сопла при $p_a = 0,098$ МПа, К	293
$V_{уд}$, м ³ /кг	0,2
Состав продуктов сгорания на выходе из сопла при $p_a = 0,098$ МПа и $T_a = 293$ К:	
газообразные, об. %:	
H ₂ O	2,9
N ₂	90,5
NH ₃	0,002
CO	0,001
CO ₂	0,01
CH ₄	6,5
конденсированные, масс. %:	
C	33,4
H ₂ O (в виде жидкости)	66,6
Количество к-фазы на выходе из сопла при $p_a = 0,098$ МПа и $T_a = 293$ К, масс. %	30,2

Для детального определения основных характеристик на рецептуре, приведенной в табл. 38, была изготовлена серия зарядов, характеристики которых приведены в табл. 39.

Основные характеристики состава были определены при испытаниях зарядов в двух реальных конструкциях: «Веер-1» (рис. 33) и в ГГ

Таблица 38. Рецептура состава БАС

Компонент	Содержание компонента в составе, масс. %
Нитрат калия мелкой фракции: $S_{уд} = 0,08-0,02 \text{ м}^2/\text{г}$; $d_{н.к}$ не более 160 мкм	47
СФП	20
Меламин	23
Магний углекислый основной водный	10

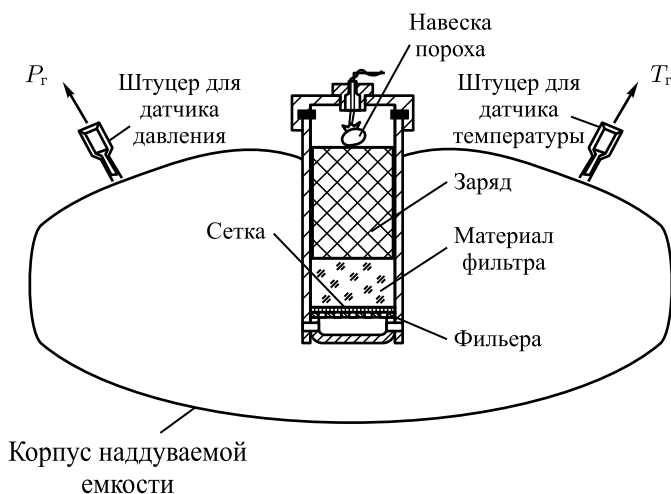


Рис. 33. Схема газогенератора «Веер-1»

фирмы TNO-PML (Нидерланды), конструкция которого и схема измерений принципиально не отличаются от рассмотренных ранее.

Для определения удельной газопроизводительности состава испытания зарядов (табл. 40, рис. 34) проводились в газогенераторе «Веер-1». Свободный объем газогенератора «Веер-1» составлял $4,9 \text{ дм}^3$. Заряд воспламенялся электровоспламенителем и навеской пороха Д-3 массой $2,5 \text{ г}$.

В ГГ TNO-PML испытания проводились на образцах диаметром 43 мм , длиной 60 мм . Как и в предыдущей серии испытаний, для зарядов из состава АГТ регистрировались давления и температуры: p_1 , T_1 — в переднем объеме ГГ; p_2 , T_2 — в объеме между зарядом и фильтром; p_3 , T_3 — после фильтра (табл. 41).

Кроме этих экспериментов, были проведены испытания конусных зарядов М-250 (индекс К в табл. 42) непосредственно в ГГ.

Таблица 39. Параметры и показатели качества изготовленных зарядов из состава БАС

Номер заряда	Массогабаритные параметры			ρ_z , г/см ³	ε , %
	d_z , мм	l_z , мм	m_z , г		
1Ц	41,2	50,8	59,8	0,88	49,1
2Ц	42	50,2	60,6	0,87	49,7
3Ц	42	49,3	63	0,92	46,8
5Ц	42,4	64,5	90	0,99	42,8
6Ц	42,4	92,6	131,4	1,01	41,6
7Ц	42	88	125	1,03	40,5
8К	89,7* 84,1**	108	603,5	0,94	45,7
9К	68,5* 63,2**	77	254,1	0,97	43,9
10Ц	40,5	62,6	78,7	0,98	43,4
11К	68,4* 63**	75,7	254,9	0,99	42,8
12К	68,4* 63,6**	76,6	254,6	0,97	43,9
13К	69,6* 65**	72,8	252,3	0,97	43,9
14Ц	69,2* 63,8**	76,7	254,3	0,95	45,1
15Ц	43	60,5	78	0,89	48,6
16Ц	43	60,1	78,1	0,9	48
17Ц	43	60	78,2	0,9	48
18Ц	42,7	62	77,9	0,88	49,1
19Ц	43	60	78,6	0,9	48
20Ц	43	60	78	0,9	48
21Ц	43	63,8	77,9	0,84	51,5
22Ц	43	60,5	78,2	0,89	48,6
23Ц	43	59,5	78,1	0,9	48

Таблица 39. Продолжение

Номер заряда	Массогабаритные параметры			ρ_3 , г/см ³	ε , %
	d_3 , мм	l_3 , мм	m_3 , г		
24Ц	43	60,5	78,3	0,89	48,6
25Ц	43	61,7	78	0,87	49,7
26Ц	43	60,6	78,2	0,89	48,6
27Ц	43	61,2	78,2	0,88	49,1
28Ц	43	60,6	78,2	0,89	48,6
29Ц	43	60	77,9	0,89	48,6
30Ц	43	60	78,3	0,9	48
31Ц	43	60,2	78,2	0,9	48
32Ц	43	60	78,2	0,9	48
33Ц	43,0	60,5	78,1	0,89	48,6
34К	69,8* 65,3**	76,2	256,2	0,94	45,7
35К	69,5* 64,4**	72,2	256,3	1,01	41,6

К и Ц — заряды конусный и цилиндрический; *, ** — диаметры конусного заряда, больший и меньший. Все заряды не имели видимых дефектов

Таблица 40. Результаты испытаний в газогенераторе «Веер-1»

Номер заряда	Давление в емкости, МПа	Температура в емкости, К	$V_{уд}$, дм ³ /кг
2Ц	0,715	363	365
3Ц	0,637	370	298,3
28Ц	0,843	363	346

Целью этих испытаний было подтверждение устойчивости горения зарядов больших габаритов.

Воспламенение зарядов осуществлялось электровоспламенителем и навеской пороха Д-1 массой 15 г. Начальная температура равнялась 287 К. В качестве материала фильтра использовался песок с размером частиц от 200 до 500 мкм. Регистрировались: p_1 , T_1 — в переднем объеме ГГ; $p_{2ф}$, $T_{2ф}$ — в предсоловом объеме, за фильтром ГГ (см. табл. 42).

Таблица 41. Условия проведения и результаты испытаний в ГГ TNO-PML

Номер заряда	$T_n, ^\circ\text{C}$	$M_{\text{пор}}, \text{г}$	Давление, МПа			Температура, К				
			$p_1 \text{ max}$	$p_2 \text{ max}$	$p_3 \text{ max}$	$T_1 \text{ max 1}$	$T_1 \text{ max 2}$	$T_2 \text{ max}$	$T_3 \text{ max}$	$p_{\text{испл}}, \text{МПа}$
15Ц	12	3г Д1	1,85	1,74	1,44	944	953	495	377	4,06
22Ц	10	1г Д1 + 2г К2	2,64	2,46	2,07	1043	911	558	385	2,06
23Ц	11	1г Д1 + 3г К2	2,61	2,15	1,93	1191	1032	431	377	2,45
16Ц	50	1г Д1 + 3г К2	3,89	3,79	3,40	1388	1010	—*	410	2,80
17Ц	—50	1г Д1 + 3г К2	0,37	0,31	0,27	955	754	403	293	1,30
41Ц	21	1г Д1 + 3г К2	3,22	3,11	2,82	1367	1049	464	414	2,45
42Ц	21	1г Д1 + 3г К2	3,75	3,69	3,33	1361	1059	—*	412	3,23

* — в данных испытаниях T_2 не записана из-за сбоя датчика температуры. T_n — начальная температура при проведении испытаний; $M_{\text{пор}}$ — масса пороховой навески; $p_1 \text{ max}$, $p_2 \text{ max}$, $p_3 \text{ max}$ — максимальное давление в переднем объеме ГГ, в объеме между зарядом и фильтром и после фильтра соответственно; $p_{\text{испл}}$ — максимальное давление в переднем объеме ГГ в момент срабатывания воспламенителя; $T_1 \text{ max 1}$, $T_1 \text{ max 2}$, $T_2 \text{ max}$, $T_3 \text{ max}$ — максимальная температура в переднем объеме ГГ в момент воспламенения, в переднем объеме ГГ при горении заряда, в объеме между зарядом и фильтром и в объеме после фильтра соответственно.

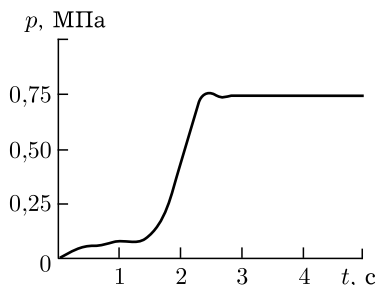


Рис. 34. Типичная запись процесса изменения давления в наддуваемой емкости от времени работы ГГ при испытаниях зарядов 2Ц, 3Ц и 28Ц в газогенераторе «Веер-1»

Таблица 42. Результаты испытаний в ГГ АП. 26.575.000

Номер заряда	$p_{1\text{ max}}$, МПа	$p_{2\text{ ф max}}$, МПа	$T_{1\text{ max}}$, К	$T_{2\text{ ф max}}$, К	$p_{\text{воспл}}$, МПа	Время работы, с
13К	8,33	0,39	492	302	5,29	4,0
14К	8,62	0,78	592	319	7,06	3,5

$p_{1\text{ max}}$, $p_{2\text{ ф max}}$ — максимальное давление в переднем объеме ГГ и после фильтра; $p_{\text{воспл}}$ — максимальное давление в переднем объеме ГГ в момент срабатывания воспламенителя; $T_{1\text{ max}}$, $T_{2\text{ ф max}}$ — максимальная температура в переднем объеме ГГ и после фильтра.

Изложенное выше, а также анализ всего объема экспериментального материала [102] позволяет сделать следующие выводы:

- разработан безазидный твердотопливный состав БАС на основе фенолформальдегидной смолы, нитрата калия, меламина и магния углекислого основного, способный в пористом заряде в режиме фильтрационного горения генерировать газы с низкой температурой. Все компоненты состава взрывобезопасны, малотоксичны, выпускаются промышленностью, недефицитны и сравнительно дешевы;
- температура генерируемых газов (на выходе из ГГ, за фильтром) находится на уровне 410–310 К в зависимости от габаритов заряда и конструкции ГГ, а удельная газопроизводительность — в пределах 0,30–0,36 м³/кг. При сгорании этих зарядов образуется значительное количество шлаков (47,3–53,8 %), состоящих из С, К₂СО₃, MgO, что является необходимым условием получения холодных газов. После пребывания на воздухе в них появляются также MgСО₃, Mg(OH)₂ и Н₂О. Для одной рецептуры

в них дополнительно содержится небольшое количество $K_2Si_2O_5$. Шлаки малотоксичны и пожаро- и взрывобезопасны;

- топливный состав термостоек ($T_{н.р} = 553 \text{ K}$), не способен к детонации, малочувствителен к механическим воздействиям и электроискре, нетоксичен в отвержденном состоянии. Пористые заряды из него обладают достаточно высоким уровнем механических характеристик в широком диапазоне температуры — от 223 до 323 K ($\sigma_{сж} = 3,9\text{--}5,0 \text{ МПа}$; $\xi_{сж} = 2,9\text{--}3,6 \%$; $E_{сж} = 141,1\text{--}319,5 \text{ МПа}$);
- разработанная технология позволяет изготавливать пористые ($\varepsilon = 40,5\text{--}51,4 \%$), газопроницаемые заряды с широким спектром габаритов: диаметр от 40 до 90 мм, длина от 50 до 110 мм, масса от 60 до 600 г, что вполне достаточно для удовлетворения известных требований к различным конструкциям.

Заключение

Сформулированные выше физико-химические подходы к созданию элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов: охладителей пороховых газов, унитарных топлив и сверхтемпературных составов, включая составы, генерирующие индивидуальные газы (N_2 , O_2), — помимо прикладного значения представляют и самостоятельный научный интерес. Так, исследования механизма и параметров термоллиза индивидуальных веществ, направленные на поиск эффективных охладителей пороховых газов, в свою очередь, вносят определенный вклад в фундаментальную науку о кинетике разложения веществ под действием тепловых потоков высокой интенсивности в условиях повышенных давлений. Создание новых экспериментальных установок позволяет проводить исследования химизма процесса в условиях, недоступных для классических методов химической кинетики.

Теоретическое обоснование физических аспектов создания низкотемпературных и сверхнизкотемпературных топлив кроме чисто практического применения открывает новое направление в теории горения гетерогенных систем.

Рассматриваемые физико-химические представления подтверждены экспериментами. Все это позволило создать ряд композиций, применяемых в ОКР и перспективных НИР, рецептуры и основные характеристики которых приведены в Приложении.

Приложение

Основные характеристики разработанных составов

§ 1. Охладители (ОСТ 84-2349-87)

1.1. Марки охлаждающих составов

Марка	Применяемость в НТГГ с температурой газов, К, не более	Температурный интервал эксплуатации, К
09-МП-1	630	от минус 220 до плюс 320
БАП-3	420	от минус 255 до плюс 300
09-ОАВ-1М	70	от минус 220 до плюс 320

1.2. Основные характеристики

Показатели	Норма для марки		
	09-МП-1	БАП-3	09-ОАВ-1М
Размер таблетки, мм: диаметр высота	12 6–7	6 не более 6	6 4–6
Усадка при сжатии, мм, не более	—	2,5	2,3
Усилие разрушения таблетки (не менее), кгс, в направлениях: радиальном осевом	28 175	— —	— —
Плотность таблетки, г/см ³ , не менее	1,33	1,48	1,34

1.3. Состав охладителей

Компоненты	Значения для охладителей, %		
	09-МП-1	БАП-3	09-ОАВ-1М
Карбамид марки А по ГОСТ 2081-91	95 ± 1	—	—
Аммоний углекислый кислый по ГОСТ 3762-78	—	100	—
Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5212-78	—	—	94 ± 1
Связующее фенольное порошкообразное с массовой долей уротропина не менее 6 и не более 10 % по ТУ 6-07-300-90	$5 \pm 0,5$	—	—
Сополимер Витан-2М по ТУ 6-01-1174-91	—	—	$4 \pm 0,1$
Дибутилфталат по ГОСТ 8728-88	—	—	$2 \pm 0,1$
Кальция стеарат по ТУ 6-09-17-317-96 до 0,1 или цинка по ТУ 6-09-17-316-96 (свыше 100 %)	до 0,1	—	—

§ 2. Топливо для унитарных низкотемпературных газогенераторов СНТ-35 (нормативно-технический паспорт) НТП.1–63–89

2.1. Состав топлива

Компоненты	Номинальное значение, масс. %	Допустимое отклонение, %
Аммоний хлорнокислый	39,8	38,8–40,8
Каучук синтетический полиизопрено- вый низкомолекулярный маслонепол- ненный СКИ-НЛ марки «М»	17,2	15,2–18,2
Смола эпоксидно-диановая марки ЭД-20	1,5	1,0–1,6
Эфир хиноловый ЭХ-10	2	1,9–2,1
Медь (II)-хром (III)-окись	1,5	1–2
Продукт ОСФ	3	2,5–4
Карбамид (мочевина)	35	34–36
Аэросил марки А-380, сверх 100 %	0,035	0,034–0,036

2.2. Энергетические характеристики топлива

Характеристики	Значения характеристик
Плотность, кг/м ³ (г/см ³)	1374 ± 5 (1,374 ± 0,05)
Температура горения ($p_k = 3,92$ МПа), К (расч.)	1074
Температура на срезе сопла ($p_a = 0,98$ МПа), К (расч.)	755
Удельная газопроизводительность, приведенная к нормальным условиям, нл/кг (расч.)	914
Удельная газопроизводительность ($p_k = 1,96$ – $11,76$ МПа), нл/кг	757–794
Экспериментальные результаты по температуре продуктов сгорания, К: в камере ($\Delta p = 1,96$ – $17,76$ МПа) в емкости ($\Delta p = 0,9$ – $1,5$ МПа)	9,37 p + 652 438–605

2.3. Взрывчатые характеристики топлива

Характеристики	Результат определения	Метод определения
Чувствительность к удару в приборе № 2 при грузе 10 кг (нижний предел), мм	более 500	ОСТ В 84-892-74
Чувствительность к трению неударного характера по нижнему пределу, МПа (кгс/см ²)	600 (6000)	ОСТ В 84-894-74
Критическое давление возбуждения детонации, ГПа (Кбар)	Более 16 (160)	ОСТ В 84-899-74
Максимальный тротильный эквивалент: для детонации для взрывного горения	отказ 0,2	— —
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м (при $\varphi = 54\%$, $T = 295\text{ К}$)	$4,3 \cdot 10^8$	ГОСТ 6433.2-71
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$4,1 \cdot 10^7$	ГОСТ 6433.2-71
Чувствительность к электрическому разряду, Дж	более 0,1	ОСТ В 84-2176-84

2.4. Баллистические характеристики топлива. Зависимость скорости горения топлива номинального состава от давления при разных начальных температурах

Начальная температура, К	Эмпирическая формула закона скорости горения при начальных температурах	Диапазон давления, МПа (кгс/см ²)
223	$2,350p^{0,54} (0,670p^{0,54})$	1,96–11,76 (20–120)
253	$2,551p^{0,60} (0,633p^{0,60})$	1,96–11,76 (20–120)
273	$2,740p^{0,60} (0,676p^{0,60})$	1,96–11,76 (20–120)
293	$2,931p^{0,59} (0,745p^{0,59})$	1,96–11,76 (20–120)
323	$2,994p^{0,58} (0,849p^{0,58})$	1,96–11,76 (20–120)

2.5. Физико-механические характеристики топлива

Температура испытания, К	Значения характеристик		
	прочность, МПа	деформация, %	модуль (E_{10}), МПа
223	1,24	47,7	9,90
233	1,09	48,9	8,18
253	0,89	40,2	6,78
273	0,71	28,6	6,37
293	0,47	20,7	4,59
313	0,47	19,2	4,30
323	0,35	17,7	3,29

§ 3. Азотгенирующие составы НТ-106, АГТ (ТУ 07.508.902-156-98)

3.1. Состав

Компоненты	Содержание, масс. %, в составах	
	НТ-106	АГТ
Натрия азид	77 ± 1	$77,0 \pm 1,0$
Лития фторид	18 ± 1	$18,0 \pm 0,8$
Связующее СФП	5 ± 1	—
Na-ПВТ	—	$5,0 \pm 0,2$

3.2. Показатели для номинальной рецептуры

Показатели	Требование и норма для составов	
	НТ-106	ЛГТ
Внешний вид	Пористый материал от желтого до светло-коричневого цвета	Пористый материал от белого до светло-желтого цвета
Прочность при сжатии, МПа (кгс/см ²), не менее	5 (49)	1,22 (12,2)
Температура генерируемого газа, К	298 ± 13	303 ± 20
Удельная газопроизводительность, нл/кг	374–399	358–400
Скорость горения, мм/с	66–72	53–64

3.3. Взрывчатые характеристики составов

Характеристики	Значение для составов НТ-106, АГТ	Метод определения
Чувствительность к удару на копре Каста при грузе 10 кг, нижний предел, мм	более 500	ОСТ В 84-892-74
Чувствительность к трению неударного характера, нижний предел, МПа	более 600	ОСТ В 84-894-74
Чувствительность к детонационному импульсу от детонатора ЭД-8 + 50 г тетрила	отказ	ОСТ В 84-897-74
Склонность перехода горения во взрыв	без перехода	ОСТ В 84-898-74
Минимальная энергия зажигания от зарядов статического электричества, Дж	более 0,1	ОСТ В 84-2176-84

3.4. Состав продуктов сгорания для топлив НТ-106, АГТ (эксперимент)

Продукты сгорания	Значение
Газовая фаза, масс. %:	
азот	98–99,4
метан	0,1–0,2
водород	0,4–0,9
аммиак	0,05–0,08
соединения типа C_xH_y	0,05–0,82
Твердая фаза, масс. %:	
натрий	41–53
лития фторид	31,6–37,5
натрия гидрид	3,2–9
углерод	1,1–1,3
натрия фторид	4–6

§ 4. Кислородгенерирующие составы КГС-1, КГС-2

4.1. Состав топлив

Компоненты	Содержание в составе, масс. %	
	КС-1	КС-2
Натрия хлорат	87,5	87,5
Бария пероксид	3,5	3,5
Железа порошок	4	4
Кобальта оксид	—	3,5
Марганца оксид	3,5	—
Na-ПВТ	1,5	1,5

4.2. Энергетические характеристики составов (эксперимент)

Характеристики	Значения для составов	
	КГС-1	КГС-2
Температура продуктов сгорания, К	311,0–317,5	311,0–317,5
Удельная газопроизводительность, м ³ /кг	0,247–0,249	0,248–0,251
Состав газов, об. %:		
O ₂	94,6–95,1	94,0–95,2
N ₂	1,3–1,8	1,4–2,0
CO ₂	1,7–2,0	1,4–1,8
NH ₃	0,003–0,007	0,005–0,01
Оксиды азота, менее	6 мг/м ³	25 мг/м ³
Цианиды (CN [−])	Отс.	Отс.
Хлориды (Cl [−])	Отс.	Отс.
Массовая доля шлаков, масс. %	63,5–68,7	64,8–67,5
Плотность зарядов, г/см ³	1,02–1,08	1,05–1,15

4.3. Взрывчатые характеристики составов

Характеристики	Значения для составов	
	КГС-1	КГС-2
Температура начала интенсивного разложения, К	536	518
Чувствительность к детонационному импульсу (ЭД-20 + 50 г тетрила)	отказ (взрывобезопасен)	отказ (взрывобезопасен)
Чувствительность к удару, груз 10 кг (нижний предел), мм	от 400 до 500 (малочувствителен)	от 400 до 500 (малочувствителен)
Чувствительность к трению (нижний предел), МПа	от 470 до 500 (малочувствителен)	от 470 до 500 (малочувствителен)
Чувствительность к электрической искре, Дж	от 0,1 до 0,173 (малочувствителен)	от 0,1 до 0,173 (малочувствителен)

4.4. Механические характеристики зарядов при сжатии

Характеристики	Значения для составов	
	КГС-1	КГС-2
Прочность, МПа	1,1–2	0,67–0,89
Деформация, %	1,7–2,4	1,1–2,1
Модуль, МПа	67,5–96,5	50,3–61,3

§ 5. Безазидный твердотопливный низкотемпературный состав

5.1. Состав топлива

Компоненты	Содержание в составе, масс. %	Пределы изменения содержания компонентов
Калия нитрат	47	41–51
СФП	20	16–26
Меламин	23	17–29
Магний углекислый основной водный	10	4–16
Аэросил марки А-380 сверх 100 %	1	0,8–1,2

5.2. Энергетические характеристики состава (эксперимент)

Характеристики	Значения
Температура продуктов сгорания, К	403–558
Удельная газопроизводительность, м ³ /кг	0,3–0,36
Доля конденсата, масс. %	47,3–53,8
Плотность заряда, г/см ³	0,87–0,9

5.3. Взрывчатые характеристики

Характеристики	Значения
Чувствительность к удару, груз 10 кг (нижний предел), мм	более 500
Чувствительность к трению (нижний предел), МПа	490–588
Чувствительность к электрической искре, Дж	более 0,173
Чувствительность к детонационному импульсу (ЭД-20 + 50 г тетрила)	отказ

5.4. Механические характеристики при одноосном сжатии при температуре 223–323 К

Характеристики	Значения
Прочность, МПа	3,9–5
Деформация, %	2,9–3,6
Модуль, МПа	141,1–200,5

Список литературы

1. Теория горения порохов и взрывчатых веществ: Под ред. Лейпунского О.И., Фролова Ю.В. — М.: Наука, 1982. — 335 с.
2. *Партингтон Дж.Р.*, Раковский А.В. Курс химической термодинамики. — М.-Л.: Гос. научн.-техн. изд-во, 1939. — 384 с.
3. *Schultz R.D.*, Dekker A.O. Proceedings of the Fifth Symposium (Intern.) on Combustion. Reinhold Publish Corp. — New York. — 1955.
4. *Chaiken R.F.*, Andersen W.N. // Combustion and Flame. — 1959. — Vol. 3. № 2. — P. 285.
5. *Chaiken R.F.* // J.Chem. Phys. — 1960. — Vol. 32. — № 1. — P. 141.
6. *Ткаченко Е.В.*, Улыбин В.Б., Штейнберг А.С. Линейный пиролиз полиметилметакрилата // ФГВ. — 1969. — Т. 5. — № 1. — С. 16–25.
7. *Штейнберг А.С.*, Улыбин В.Б. О двух режимах линейного пиролиза конденсированных веществ // ФГВ. — 1969. — Т. 5. — № 1. — С. 51–59.
8. *Образование* псевдооживленного слоя при горении конденсированных систем с твердыми неагломерирующими добавками в поле массовых сил/В.И. Юхвид, В.И. Максимов, А.Г. Мержанов, В.С. Козлов // ФГВ. — 1973. — № 4. — С. 51–59.
9. *Штейнберг А.С.* Линейный пиролиз // Препринт лекции на Межд. школе-семинаре «Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах». — Черноголовка, 1977.
10. *Cantrell R.H* // AIAAJ. — 1963. — № 17. — P. 1544.
11. *Штейнберг А.С.* Эффект диспергирования в процессах линейного пиролиза и горения полимеров // Горение и взрыв: Материалы Третьего Всесоюзного симпозиума по горению — М.: Наука, 1972. — С. 132.
12. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. — М.: Наука, 1969. — 235 с.
13. А.с. 162001, МКИ с06 23/00. Способ термографического исследования / Е.А. Гусев, В.А. Шандаков, А.А. Вечер (СССР). — № 2290016; Заявл. 25.08.80; Оpubл. 8.07.81.
14. *Автоматизированный* дифференциальный калориметр / Е.А. Гусев, А.А. Вечер, В.А. Шандаков и др. // Информ. листок о научн.-техн. достижениях. — Минск: БелНИИНТИ, 1988. — № 88. — 278 с.
15. *Самосейко Т.Н.* Кинетика и механизм термического разложения углекислых солей аммония: Дис. ... канд.техн.наук. — 1972. — 123 с.
16. *Thermal decomposition of sodium tetrazolate monohydrate and its mixture with tetrazole/A.J. Lesnikovich, G.V. Printsev, O.A. Ivashkevich, P.N. Gaponik and V.A. Shandakov*//Termochimica Acta. — V. 184. — 1991. — P. 221–231.
17. *Ostragovich G.*, Bacalogly R. Rev. Chim. Acad. RPR. — 1965. — № 10.

18. *Heat capacity of anhydrous ammonium oxalate and oxalic acid and their crystallohydrates* / S.V. Dalidovich, E.A. Gusev, V.A. Shandakov, A.A. Veher // *Termochimica Acta*, V. 89. — 1985. — P. 387–380.
19. *Шидловский А.А.* Основы пиротехники. — М.: Машиностроение, 1973. — 319 с.
20. *Технологический* регламент № 07508902.02200.00049. Изготовление охладителя 111 IX (введен в действие 22.11.1999 г.).
21. А.с. 169470, МКИ С 06 23/00. Твердый охладитель пороховых газов / В.А. Шандаков, Г.С. Игонин, А.М. Громов и др. (СССР). — № 3016274; Заявл. 14.04.81; Оpubл. 04.02.82.
22. . . 212329, МКИ С 06 23/00. Твердый охладитель пороховых газов / В.А. Шандаков, В.Ф. Комаров, Л.А. Прокопьева и др. (СССР). — № 30895119; Заявл. 22.04.84; Оpubл. 29.11.84.
23. . 127698, МКИ С 06 23/00. Твердый охладитель пороховых газов / Е.А. Гусев, В.А. Шандаков, А.А. Вечер и др. (СССР). — Приор. 1979.
24. . . 200252, МКИ С 06 23/00. Твердый охладитель пороховых газов / Е.А. Гусев, В.А. Шандаков, А.А. Вечер и др. (СССР). — № 3067375; Заявл. 06.06.83; Оpubл. 05.03.84.
25. . . 189661, МКИ С 06 23/00. Твердый охладитель пороховых газов / В.А. Шандаков, Е.А. Гусев, А.А. Вечер и др. (СССР). — № 3052432; Заявл. 28.10.82; Оpubл. 06.06.83.
26. *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1979. — 416 с.
27. *Willims L.O., Schmidlin A.E., Cols M.A.* New gas generator for fluidity controls and other applications // *AJAA Paper*. — 1976. — № 73. — P. 1235.
28. *Barber W.H., Becket W.F., Dengel O.h.* Solid state hydrogen gas generator // *AJAA Paper*. — 1976. — № 73. — P. 1232.
29. *Anwendung* Von Gasgenerator // *VDJ-Z*. — 1973. — Bd.115. — N. 5.
30. Пат. 3138497 (США), кл. 149-19. Ammonium nitrate propellant with low flame temperature exhaust gases / Kennedy Don E; Заявл. 18.17.62; Оpubл. 23.06.64.
31. *Ермилов А.А.* Низкотемпературные твердотопливные газогенераторы. — М. — 1982. — 202с.
32. Пат. 4525226 (США), кл. 149–35. Газогенераторы газообразного азота с высоким выходом.
33. Пат. 4376002 (США), кл. 149–35. Многокомпонентные газовыделяющие составы.
34. Пат. 3865660 (США), кл. 149–35. Нетоксичная некорродирующая азотгенирующая композиция без запаха.
35. Пат. 4243443 (США), кл. 149–35. Газогенирующая композиция на основе азиды натрия и оксида железа.
36. Пат. 3947300 (США), кл. 149–35. Топливо для образования нетоксичных реактивных газов.
37. Пат. 3775199 (США), кл. 149–35. Генератор газообразного горячего азота.

38. Пат. 4062708 (США), кл. 149–35. Газообразующий состав на основе азидо щелочного металла.
39. Пат. 4203787 (США), кл. 149–35. Таблетуемый быстрогорающий с холодным пламенем твердый источник газообразного азота.
40. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука. — 1967. — 226 с.
41. V.A. Shandakov, V.F. Komarov, V.P. Borochkin. Gold gas generators: multiple use in hasardous situation/Prevention of Hasardous Fires and Explosions NATO Science Series Disarmament Technologies.—1999.—V. 26.—P. 341–346.
42. Кишора К., Сунитха М.Р. Влияние окислов переходных металлов на термическое разложение и горение смесевых твердых ракетных топлив // Ракетная техника и космонавтика.—1979.—Т. 17.— № 10.—С. 118–129.
43. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1985. — 589 с.
44. Комаров В.Ф. Катализ и ингибирование горения твердых топлив на основе перхлората аммония // ФГВ.— 1999. — Т. 35. — № 6. — С. 76–90.
45. Топливо смесевое твердое низкотемпературное «СНТ-35»: Нормативно-технический паспорт. — 1990. — 82 с.
46. Я.Б. Зельдович, Д.А. Франк-Каменецкий. Теория теплового распространения пламени // Журнал физ.химии. — 1938. — Т. 12. — С. 100–105.
47. Моделирование процессов горения твердых топлив / Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко, В.Я. Зырянов, В.П. Бобрышев. — Новосибирск: Наука, 1985. — 181 с.
48. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакция твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
49. Температурное состояние пористой пластины, охлаждаемой сильным вдувом в условиях радиационно-конвективного нагрева / А.Н. Бойко, В.М. Ерошенко, В.П. Мотулевич, Л.А. Яскин // Инж. физ. журнал. — 1972. — Т. 23. — № 5. — С. 792–800.
50. Ерошенко В.М., Яскин Л.А. Теплообмен при вынужденной конвекции жидкости внутри пористых материалов//Инж. физ. журнал. — 1976. — Т. 30. — № 1. — С. 5–13.
51. Исследование пористого охлаждения стабилизирующего канала плазматрона / Ю.В. Курочкин, А.В. Пустогаров, В.И. Старшинов, В.В. Уколов // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. — 1977. — № 8. — Вып.2. — С. 97–102.
52. Алдушин А.П. Теплопроводность и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя//ФГВ. — 1990. — Т. 26. — № 2. — С. 60–68.
53. Алдушин А.П., Склярский Б.С. Распространение волны экзотермической в пористой среде при взрыве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241. — № 1. — С. 72–76.

54. Алдушин А.П., Зинченко К.И. Горение пиротехнических смесей в условиях теплообмена с газообразными продуктами реакции//ФГВ. — 1991. — Т. 27. — № 6. — С. 56–60.
55. Пат. 3931040 (США), МКИ СО6d 5/06, В 60R 21/10. Газогенерирующие составы. — Приор. 1973.
56. Пат. 2186450 (Франция), МКИ СО6d 5/06, А 62В 35/00, В 60/R 21/02. Способ быстрого газовойделения и состав для его осуществления. — Приор. 1974.
57. Пат. 3883373 (США), МКИ СО6 В 19/02. Газогенерирующая композиция. — Оpubл. 13.05.75.
58. Пат. 2336853 (ФРГ), МКИ СО6Д 5/00, 5/06, В 60R 21/10. Масса для получения газа и ее применение. — Приор. 1976.
59. Пат. 57 — 33198 (Япония), В63С 9/18. Газогенерирующее устройство для спасательного плота. — Приор. 1974.
60. Пат. 4698107 (США), МКИ СО6 В 45/34. Газогенерирующий материал. — Приор. 1986.
61. Пат. 4604151 (США), МКИ СО6 В 35/00. Методы и составы для получения газообразного азота. — Приор. 1986.
62. Пат. 5460668(США), МКИ СО6 В 47/08. Газогенерирующий состав. — Приор. 1994.
63. .0281833 (ЕРВ), МКИ СО6 Д 5/06, МКИ СО6 В 35/00, В 60Р. Газообразующий состав. — Приор. 1988.
64. Пат. 1375470 (Великобритания),МКИ F23L 1/18. Газогенерирующие составы. — № 152899. — Приор. США. — 1971.
65. Пат. 559638 (Франция), МКИ СО6 Д 5/00. Твердое пиротехническое топливо. — Приор. 1977.
66. Пат. 2236175 (ФРГ), МКИ СО6 Д 5/00. Вещество для получения неядовитых рабочих газов. — Приор. 1972.
67. Заявка 2212387 (Япония), МКИ СО6 Д 5/00. Газогенерирующий агент. — Приор. 1989.
68. Пат. 1500157 (Великобритания), МКИ 723 R 1/18. Конструкция газогенератора. — Приор. 49/100235. — 1974 (Япония).
69. Пат. 2410093 (Япония), МКИ СО6 Д 5/06, 5/00. Газообразующая смесь. — Приор. 1973.
70. Пат. 3775199 (США), МКИ СО6 С 1/02. Генератор азота. — Оpubл. 1973.
71. Пат. 3741585 (США), МКИ Ф16Р 1/00. Низкотемпературные азотгенерирующие композиции. — Оpubл. 1971.
72. Пат. 4525226.(США), МКИ СО6 В 35/00. Высокоэффективные азотные газовые генераторы. — Приор.1982.
73. Пат. 1447460 (Великобритания), кл С1Д, МКИ СО6 В 35/00. Нетоксичный нейтральный газогенерирующий состав. — Приор. 1974.
74. Пат. 228871 (Франция), МКИ СО6 Д 5/06, В 60R 21/10. Состав, выделяющий нетоксичный без запаха газ, не вызывающий коррозии. Способ его получения. — Приор. 1976.

75. Пат. 2449664 (ФРГ), МКИ СО6 Д 5/06, С01В 21/02. Газовыделяющее средство и способ его получения. — Приор. 1973.
76. Пат. 2449564 (США), МКИ СО6 Д 5/06. Газовыделяющее средство и способ его получения. — Приор. 1974.
77. *Разработка* ТРТ с низкой температурой горения для двигателей специального назначения: Реферативный обзор по материалам открытой зарубежной печати за 1976 — 1979 гг. — 1980.
78. Пат. 57 — 29440 (Япония), МКИ СО6В 29/02, С06В 29/22. Охлаждающие добавки из класса диазоматериалов. — Оpubл. 1984.
79. Пат. 3977924 (США), кл.149 —193, МКИ СО6В 45/10, СО6В 35/00. Охлаждающие добавки к твердым топливам, предназначенным для генерирования азота. — Приор. 1974. — Оpubл. 1976.
80. Пат. 2068831 (РФ), МКИ СО6В 23/00, 33/00, СО6 Д 5/00, 5/06. Газогенерирующий пиротехнический состав. — Приор.1993.
81. Пат. 2022712 (Великобритания), МКИ F23R 1/18. Газогенератор с карбидом кремния в качестве хладоносителя. — Приор. 1978.
82. *Багал Л.И.* Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. — М.: Машиностроение, 1975. — 156 с.
83. *Шидловский А.А.* Основы пиротехники. — М.: Машиностроение, 1973. — 319 с.
84. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки // Официальный бюллетень комитета по делам изобретений и открытий при СМ СССР. — М.: ВНИИПИ, с 1971 по 1982 гг.
85. Открытия и изобретения // Официальный бюллетень по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР. — М.: ВНИИПИ, с 1983 по 1992 гг.
86. Изобретения // Официальный бюллетень комитета РФ по патентам и товарным знакам. — М.: ВНИИПИ, с 1993 по 1999 гг.
87. *Изобретения, полезные модели*//Официальный бюллетень Российского агентства по делам изобретений и открытий. — М.: ФИПС, с 2000 по 2006 гг.
88. Изобретения за рубежом // Реферативный журнал Госкомитета СССР по делам изобретений и открытий. — М.: ЦНИИПИ, с 1971 по 1977 гг.
89. Изобретения в СССР и за рубежом // Реферативный журнал Госкомитета СССР по делам изобретений и открытий. — М.: ВНИИПИ, с 1977 по 1984 гг.
90. Изобретения стран мира // Реферативный журнал Госкомитета СССР по делам изобретений и открытий. — М.: ВНИИПИ, с 1985 по 1997 гг.
91. А.с. 1770267 (СССР), МКИ С01 ВВ/02. Состав для получения кислорода. — Приор. 27.08.90.
92. Пат. 2152350 (РФ), МКИ С0 1В 13/02, А62Д 9/00. Твердый источник кислорода. — Приор.12.03.98.
93. Пат. 20688331 (РФ), МКИ С06В 23/00, 33/00, С06Д 5/00, 5/06. Газогенерирующий пиротехнический состав. — Приор. 12.10.93.

94. Пат. 0482755 (ЕРВ), МКИ СО6В 29/16. Горючий состав, используемый в газогенераторах. — Приор. 19.09.91.
95. Пат. 5084118 (США), МКИ СО6В 13/00. Сгораемый состав для газовыделяющих зарядов для надувания. — Приор. 23.10.90.
96. Заявка 93003751/26 (РФ), МКИ СО1В 13/02. Твердый источник кислорода. — Приор. 25.01.93.
97. Пат. 2152350 (РФ), МКИ СО1В 13/02, А6Д 9/00. Твердый источник кислорода. — Приор. 12.03.98.
98. Пат. 2108282 (РФ), МКИ СО1В 3/00, 13/00, 21/00. Способ получения холодных газов и изделие для его осуществления / В.Ф. Комаров, В.А. Шандаков, В.А. Борочкин, Г.В. Сакович. — Приор. 28.11.96.
99. International Application. PCT/NL00/00696. Gas Generator and Method for the Generation of Low-temperature Gas / A.S. Zharkov (Ru), W.A. Shandakov (Ru), V.P. Borochkin (Ru), L.A. Pilyngin (Ru), W.F. Komarov (Ru), Van den Berg R.P. (NL). Priority Date 39120797 (30/09/1999) /СО6В 23/02, 23/04, 45/00 СО6Д 5/06/ International Publication WO 01/23327 A1 (05/04/2001).
100. Особенности горения пиротехнических смесей при получении кислорода для дыхательных аппаратов / С.С. Георгиевский, С.П. Градусов, А.И. Ковалев, Л.Д. Пучков и др. // Сб. Проблемы технологического горения. — Черноголовка. — 1981.
101. Разработка безазидного твердотопливного состава, генерирующего низкотемпературные газы: Отчет по НИР / ФНПЦ «Алтай»; Исполн. Л.А. Пилюгин, В.В. Поляшук, А.К. Шумский и др. — Инв. 2191–0–2001.
102. Разработка безазидного твердотопливного состава, генерирующего низкотемпературные газы: Отчет по НИР/ ФНПЦ «Алтай»; Исполнители Л.А. Пилюгин, В.В. Поляшук, А.К. Шумский и др. — Инв. 2191–0–2001.