

Л. К. Фомичева, В. К. Мингазова, А. В. Косточко

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ КОМПОЗИЦИЙ БЛОЧНОГО ТИПА

Ключевые слова: блочные заряды, структура, физика и характеристика горения.

Изучены блочные пороховые заряды, содержащие термопластичные и жесткоцепные компоненты в составе связующего. Исследовано влияние рецептурно-технологических и структурных особенностей на закономерности горения различных типов блочных зарядов. Установлены взаимосвязи структуры и характеристик горения. Определены пути снижения температурной зависимости скорости горения. Рассмотрены практические аспекты использования энергоемких блочных изделий для различных отраслей народного хозяйства.

Keywords: block charges, structure, physics and combustion characteristics.

Unit powder charges containing thermoplastic and rigid chained components included as a component of binder are studied. Influence of formula-technological factor and structural features of different unit charge types on their burning laws is investigated. Interconnected structures and burning characteristics are set up. Ways of decrease of time dependence on burning rate are determined. Practical aspects of use of power – intensive unit articles in different branches of national economy are considered.

Совершенствование пороховых зарядов связано с улучшением их баллистических характеристик и, прежде всего, с повышением начальной скорости полета снаряда (V_n).

Экспериментальными и теоретическими исследованиями показано, что для реального увеличения V_n необходимо одновременное увеличение «силы» пороха, прогрессивности горения заряда и плотности заряжания. В рамках конструкций существующих артиллерийских зарядов обычно решались отдельные задачи, комплексное решение этих проблемных вопросов было затруднительным.

Увеличение «силы» пороха достигалось, главным образом, рецептурными построениями за счет повышения температуры горения до 3500-4000°C и этот способ достаточно хорошо изучен.

Увеличение прогрессивности горения порохов достигается такими путями как флегматизация, создание многоканальных и многослойных порохов и т.д., однако прирост начальной скорости при этом оказывается ограниченным ($\Delta V_n \approx 3-5\%$).

При увеличении плотности заряжания возникла проблема неустойчивости работы зарядов, связанная, в первую очередь, с неодновременностью их воспламенения.

В последние десятилетия исследователи от рецептурных построений порохов перешли к новым конструкциям зарядов в виде моноблоков конвективного горения [1-6]. При использовании зарядов такого типа возможно одновременное решение поставленных выше задач, направленных на увеличение V_n .

Лабораторно-теоретические исследования, начатые в 80-е годы в ИХФ АН СССР, связанные с горением высокоплотных зарядов блочного типа, обнаружили высокую прогрессивность горения этих зарядов, которая обеспечивалась замедленным конвективным воспламенением заряда в целом и прогрессивным горением отдельных пороховых элементов, имеющий флегматизирующий слой. В

процессе распространения пламени происходило диспергирование заряда с распадом на исходные элементы, которые воспламенялись с задержкой, а затем сгорали прогрессивно в широкой зоне догорания. Высокие прогрессивность горения и плотность зарядов обеспечивали при неизменном максимальном давлении выстрела увеличение массы пороха и, следовательно, концентрацию энергии в единице объема зарядной камеры, которая для стрелковых и малокалиберных систем может составлять 20-40% в сравнении с традиционными зерненными зарядами насыпной плотности. Рассмотренный подход к организации процесса горения высокоплотных зарядов дает возможность повышать начальную скорость метания за счет получения при выстреле кривой давления платообразной формы, когда в течение определенного времени максимальное давление поддерживается практически постоянным.

Существенным недостатком такого типа блочных зарядов является низкая стабильность (воспроизводимость) баллистических характеристик выстрела, что может быть связано с неполным сгоранием заряда. Малая прочность блока как целого приводит вероятно, к непрерывному распаду гранул, вследствие механических разрушений.

Другим перспективным вариантом является использование пористых моноблоков конвективного горения, в которых частицы наполнителя (мелкие пороховые элементы, гранулы или частицы окислителя) располагаются в среде связующего, содержащего термопластичный компонент [2, 7, 8, 10]. Присутствие последнего обеспечивает достаточно хорошую технологичность прессуемой массы, и, следовательно, создает возможность изготовления зарядов проходным прессованием, обеспечивающим, как известно, большую однородность топливной массы, однообразие свойств по длине заряда и как, следствие, улучшение воспроизводимости баллистических характеристик заряда.

Разрабатываемые композиции являются гетерогенными системами, представляющими собой смесь технологически совместимых компонентов горюче-связующего материала (ГСМ) и частиц наполнителя, взаимодействующих на уровне макроструктур по адгезионному механизму.

В настоящей работе исследовались высоконаполненные пороховые композиции на основе двух типов ГСМ. В первом случае для изготовления блочного порохового заряда (БПЗ) использовали смеси нитратов целлюлозы (НЦ) и промышленных термопластов на основе поливинилацеталей, обладающих высокой адгезионной способностью. В качестве наполнителя в БПЗ использовались мелкие марки порохов. Другой тип связующего был выбран с целью достижения высокого уровня термостойкости разрабатываемых блочных пороховых зарядов (ТБПЗ). Вопросы разработки термостойких порохов для народно-хозяйственной промышленности достаточно широко освещались в работах [7-9].

Многочисленными исследованиями термического разложения составов в динамических и изотермических режимах нагрева показано, что наибольшей термостойкостью обладают составы на основе дивинилстирольных каучуков [9]. Для придания заряду необходимой жесткости в состав связующего могут вводиться жесткоцепные полимеры, например, полистирол. В качестве наполнителя в ТБПЗ применяли термостойкие окислители.

В структурно-морфологическом отношении разрабатываемые заряды отличаются физической и химической неоднородностью, поэтому изучение структурных особенностей, оказывающих существенное влияние на закономерности горения, является важной задачей, особенно при создании физической и математической моделей процесса горения.

Исследования образцов БПЗ с различными видами наполнителя с помощью электронного микроскопа показали, что наиболее равномерное распределение ГСМ вокруг наполнителя обеспечивается при использовании сферических элементов. Более сложное распределение ГСМ наблюдается в образцах на основе зерненных порохов: отмечают деформационные изменения зерен и более рыхлая структура межэлементного пространства. Хорошо прослеживается влияние технологических режимов прессования: проходного и глухого, холодного (при нормальной температуре) и горячего (при температуре порядка 80°C). При проходном прессовании заметна ориентация элементов по течению массы; при горячем прессовании наблюдается растекание термопластичного горюче-связующего и более обозначенными становятся жгуты НЦ. Исследовались также образцы БПЗ после гашения в условиях манометрической бомбы с вышибной мембраной при давлениях порядка 20-50 МПа и при атмосферном давлении. Поверхности образцов, погашенных при низких давлениях - без прогаров; при более высоких давлениях наблюдаются

прогары, причем, с увеличением, например, размеров частиц наполнителя наблюдаются крупные прогары, что очевидно связано с размером пор. С помощью метода ртутной порометрии определяли характер пористости образцов, ее величину и распределение пор в образцах БПЗ, изготовленных по различным режимам прессования: методом глухого холодного прессования (обр.1), глухого горячего прессования с растворителем (обр.2) и методом глухого горячего прессования без растворителя (обр.3). В таблице 1 приведены интегральные характеристики пористой структуры исследуемых образцов: удельный объем открытых пор (W_0), удельная поверхность открытых пор (A), медиальный радиус по объему (M_{dv}), медиальный радиус пор по поверхности (M_{da}), средний радиус пор (R_{cp}).

Таблица 1 - Интегральные характеристики пористой структуры образцов БПЗ

Тип прессования	W_0 , см ³ /г	ρ_k , г/см ³	A , м ² /г	M_{dv} , Å	M_{da} , Å	R_{cp} , Å
Проходное холодное	0,2252	1,1450	16,4449	7130	51	274
Глухое холодное	0,1149	1,3059	10,3217	3463	48	223
Глухое горячее без растворителя	0,0798	1,4008	11,9983	1641	46	133

Характер пористой структуры исследуемых образцов БПЗ оценивали с помощью дифференциальных кривых распределения объема пор по радиусам. Проведенные исследования показали, что все образцы содержат поры, размеры которых колеблются в диапазонах от десятков ангстрем до сотен тысяч. Обнаруженные поры можно классифицировать на три группы: микропоры (средний диаметр - десятки ангстрем), мезопоры (средний диаметр - десятки и сотни ангстрем), макропоры (средний диаметр - тысячи и десятки тысяч ангстрем). По-видимому микропоры - это поры в горюче-связующем, а именно в НЦ, мезопоры образуются в образцах при удалении растворителя, а макропоры представляют собой несплошности разнообразной формы, пустоты между наполнителем (в данном случае сферическими элементами) и ГСМ, образовавшиеся при формовании образцов БПЗ. В образцах, изготовленных методом горячего прессования, уменьшается количество макропор, а в образцах, изготовленных методом горячего прессования без растворителя, практически отсутствуют мезопоры, что является свидетельством связи количества мезопор с технологическим параметром удаления растворителя в процессе изготовления образцов БПЗ. В образцах БПЗ, изготовленных методом холодного прессования, преобладают в основном макропоры. Поры этих размеров отчетливо наблюдаются и при рассмотрении образцов БПЗ на оптическом микроскопе, наличие именно этих пор приводит к образованию прогаров в образцах БПЗ.

Интересная картина наблюдалась при изучении погашенных при давлении 20-50 МПа по-

верхностей термостойких блочных зарядов на основе перхлората аммония (ПХА) и перхлората калия (ПХК). Рассмотрение их под микроскопом показало, что для всех исследуемых составов, характерным является гетерогенное выгорание компонентов. Для композиций на основе ПХА заметно выгорание контактного слоя у поверхности частиц окислителя, причем наблюдается различный характер прогорания образцов в зависимости от содержания компонентов в ГСМ: для образцов с большим содержанием дивинилстирольного каучука характерна округлость неровностей поверхности горения, связующее как-бы «подтекает» под кристаллы перхлората аммония, удерживая их на горячей поверхности; для образцов с большим содержанием полистирола эти неровности имеют острые очертания.

На погашенных поверхностях образцов на основе ПХК по всей поверхности отчетливо просматриваются пузырьки плавящегося хлорида калия, в этом случае разница в структуре поверхности образцов отличающихся содержанием компонентов в ГСМ не проявляется. Развитость поверхности горения последнего значительно меньше в сравнении с образцами на основе перхлората аммония.

Полученные результаты по изучению структуры и пористости оказались полезными при рассмотрении вопросов по регулированию газопритока разрабатываемых зарядов.

Процесс горения исследуемых блочных зарядов, представляющих собой гетерогенные системы, различен также, как различен характер и величина их пористости и каждый тип заряда имеет свои структурные особенности. Горение БПЗ не подчиняется геометрическому закону, в связи с чем, при изучении закономерностей их горения следует использовать основные положения физического закона горения, оперируя величиной интенсивности или быстроты газообразования. ТБПЗ по составу близки к составам смесевых топлив, для которых увеличение содержания окислителя возможно лишь до определенного предела, после чего система горит неустойчиво с переходом от послойного характера горения в конвективное. Для этих типов зарядов при устойчивом характере горения можно использовать геометрический закон горения и при изучении закономерностей горения уместно применение величины скорости горения.

Закономерности горения в лабораторных условиях изучали, по результатам испытаний в условиях манометрической бомбы. Для образцов, отличающихся природой и содержанием наполнителя, связующего, а также технологическими режимами изготовления проводили сравнительный анализ характеристик горения: зависимости интенсивности газообразования от сгоревшей части заряда (G , Ψ), скорости горения и ее зависимости от температуры.

Анализ зависимостей (G , Ψ) показал, что для всех образцов блочных зарядов, отличающихся содержанием наполнителя, соотношением компонентов в ГСМ, характерным является прогрессивный характер горения до значений $\Psi = 0,4-0,6$. Зависимость (G , Ψ) для образцов ТБПЗ, содержащих 90% перхлората аммония имеет явно выраженный мак-

симум при $\Psi=0,2$. Этот факт указывает на то, что горение исследуемых образцов происходит с вероятным прогоранием по порам в конвективном режиме. Полученные результаты для образцов, отличающихся рецептурой и технологическим режимом изготовления хорошо коррелируют с зависимостями пористости от тех же факторов.

При изучении закономерностей горения обращает на себя внимание температурная зависимость скорости горения, которая оценивается, как правило, температурным коэффициентом скорости горения (β_T). Температурная чувствительность скорости горения может определяться различными факторами. Проведенными исследованиями показано, что низкий β_T можно получить за счет подбора компонентов ГСМ с определенным комплексом термомеханических характеристик и пористости.

Пористые пороха при быстро увеличивающемся в процессе горения давления могут в большей или меньшей степени уплотняться, что во многом определяется температурой текучести (T_T) компонентов ГСМ. Физическая сущность этого эффекта заключается в том, что естественное приращение скорости газообразования при горении порохового состава с ростом температуры компенсируется соответствующим уменьшением суммарной поверхности горения за счет изменения исходной пористости в процессе динамического обжаривания пор и затекания термопластичного связующего в поры непосредственно в процессе выстрела.

Температурные коэффициенты скорости горения для ТБПЗ и быстроты газообразования для БПЗ определялись в различных интервалах температур (ΔT , $^{\circ}C$). В отличие от штатного пироксилинового пороха (ПП) для тех и других характерным является некоторое снижение роста β_T в области повышенных температур (табл. 2), что объясняется поведением термопластичного компонента.

Таблица 2 - Влияние природы зарядов на величину β_T в различных интервалах температур

Тип заряда	ΔT , $^{\circ}C$	$\beta_T \cdot 10^{-3}$, K^{-1}
БПЗ	-50÷100	0,61
	20÷50	0,89
	50÷100	0,85
ТБПЗ _{пха}	-50÷200	0,15
	20÷100	0,22
	50÷100	0,19
ТБПЗ _{пхк}	-50÷250	0,4
ПП	-50÷50	2,7
	0÷20	3,2
	20÷50	4,1

Значения β_T для разрабатываемых блочных зарядов оказались на порядок ниже по сравнению с β_T для ПП. Малая температурная зависимость скорости горения является бесспорным преимуществом новых зарядов, позволяющим обеспечивать требуемую скорость полета пули при неизменной массе заряда.

Применение огромного опыта в области пороходелия и умелое сочетание результатов, полученных при создании рецептур и технологий изго-

товления блочных зарядов дают возможность разрабатывать по нетрадиционной технологии блочные изделия для различных нужд народного хозяйства: заряды для нефтяных скважинных систем, импульсных установок порошкового пожаротушения, спортивного и охотничьего оружия, а также топливные брикеты [10-13].

Литература

1. Сулимов А. А. Заряд конвективного горения высокоплотный. Краткий энциклопедический словарь «Энергетические конденсированные системы» // А. А. Сулимов // М.: «Янус-К», 1999, С. 232-233.
2. Косточко А. В. Перспективные заряды блочной конструкции для нефтяных скважинных систем / А. В. Косточко, Л. К. Фомичева, В. К. Мингазова // Материалы Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы» г. Черноголовка // М.: «Янус-К», 2004, С. 191.
3. Патент № 3485901 США. Способ получения зарядов, состоящих из капсулированных гранул нитроцеллюлозы.
4. Патент № 3576926 США. Высокопрочные пороховые заряды без оболочки, изготовленные методом сольцевания.
5. Патент № 1244231 Англия. Получение пороховых зарядов без оболочек.
6. Сафронов, П. О. Особенности горения нитратцеллюлозных блоков / П. О. Сафронов, Б. Д. Диновецкий [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. Спецвыпуск, посвященный 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, 2009.
7. Агниева Н. Ю. Разработка термостойких зарядов для нефтедобывающих скважинных систем в условиях конверсии / Н. Ю. Агниева, Л. К. Фомичева, А. В. Косточко // Научно-технический потенциал западного Урала в области конверсии военно-промышленного комплекса: тезисы докладов междунар. конф., Пермь, 2001.
8. Фомичева Л. К. Термостабильность и характеристики прогретого слоя термостойких высоконаполненных составов на основе термопластичного связующего / Л. К. Фомичева, В. К. Мингазова, А. В. Косточко // Материалы IV Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы» г. Черноголовка // М.: «Янус-К», 2008, С. 176.
9. Косточко А.В. Успехи в создании термостойких порохов и применение их в нефтедобывающей промышленности / А. В. Косточко // Вестник Казанского технологического университета. - № 4. - 2009. - С. 158-170.
10. Патент №2184719 РФ. Состав для термостойкого блочного заряда и способ его изготовления. Авторы: А. В. Косточко, Л. К. Фомичева, Ю. М. Филиппов и др., 2002.
11. Патент № 2091429 РФ. Состав для топливных брикетов и способ его изготовления. Авторы: А. В. Косточко, Л. К. Фомичевой, В. Ф. Васильева и др., 1997.
12. Патент № 2091446 РФ. Топливный брикет. Авторы: А. В. Косточко, Л. К. Фомичевой, Ю. Г. Рыбаков и др., 1997.
13. Патент № 2163252 РФ. Топливный брикет. Авторы: А. В. Косточко, Л. К. Фомичевой, Б. А. Ельмуратов и др., 2001.
14. Косточко А.В. Проблемные вопросы утилизации порохов и некоторые области применения их в народном хозяйстве / А. В. Косточко, А.А. Косточко, Р.А. Ибрагимов, Е.В. Храмова // Вестник Казанского технологического университета. - Т. 1. - № 10. - 2012. - С. 54-60.

© **Л. К. Фомичева** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. каф. ХТБМС КНИТУ, gibadullin@kstu.ru; **В. К. Мингазова** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. той же кафедры; **А. В. Косточко** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ХТБМС КНИТУ.