

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 09.03.2016 - действует
Пошлина: учтена за 8 год с 23.12.2015 по 22.12.2016

(21), (22) Заявка: 2008150995/05, 22.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.12.2008

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.12.2008

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2010

(45) Опубликовано: [10.07.2011](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Диссертация канд. физ.-мат. наук Горбенко Т.И. Закономерности горения высокоэнергетических гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий, в широком диапазоне давлений. - Томск, 2007. US 3666575 A, 30.05.1972. RU 2261851 C1, 10.10.2005. US 5482579 A, 09.01.1996. US 3214304 A, 26.10.1965. SU 520028 A3, 30.06.1976. RU 2005139877 A, 27.06.2007.

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр. Ленина, 36, НИИ ПММ ТГУ

(72) Автор(ы):

Архипов Владимир Афанасьевич (RU),
Ворожцов Александр Борисович (RU),
Горбенко Татьяна Ивановна (RU),
Коротких Александр Геннадьевич (RU),
Савельева Лилия Алексеевна (RU),
Сакович Геннадий Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Томский государственный
университет (ТГУ) (RU)

(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области разработки смесевых твердых топлив. Сущность изобретения заключается в том, что в состав смесевое твердого топлива дополнительно вводят порошок хлорида олова со средним размером частиц не менее 100 мкм в количестве от 0.1 до 2.0 масс.%, причем порошок хлорида олова предварительно перемешивают с нанопорошком алюминия в течение не менее 30 минут и полученную смесь перемешивают с остальными компонентами топлива. Изобретение обеспечивает разработку рецептурного способа регулирования скорости горения смесевое твердого топлива, содержащего нанопорошок алюминия в качестве одного из горючих компонентов. 3 з.п. ф-лы, 3 табл.

Изобретение относится к области разработки смесевых твердых топлив (СТТ), содержащих нанопорошок алюминия в качестве одного из горючих компонентов.

Известны смесевые твердые топлива, содержащие полимерное горючее-связующее, неорганический окислитель, порошок алюминия и отвердитель, используемые в качестве источников энергии твердотопливных ракетных двигателей (РДТТ) и твердотопливных газогенераторов (ТГГ) различного назначения [1].

Наряду с обеспечением высоких энергетических характеристик (удельного импульса тяги), к разрабатываемым композициям СТТ предъявляется требование возможности регулирования скорости горения. В табл.1 приведены типичные требования к скорости горения СТТ для различных РДТТ и ТГГ [2].

| Таблица 1 | | |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|
| № | Область применения | Потребная скорость горения, мм/с |
| 1 | Стартовые и тормозные двигатели | 15÷250 |
| 2 | Маршевые двигатели | 5÷25 |
| 3 | Газогенераторы | 0.3÷5 |
| 4 | Двигатели систем управления | 1.3÷13 |
| 5 | Двигатели исследовательских ракет | 2.5÷25 |
| 6 | Верньерные двигатели | 5÷25 |

В зависимости от конкретного назначения РДТТ или ТГГ требуется разработка СТТ с возможностью регулирования скорости горения в широком диапазоне - от медленногорящих до быстрогорящих топлив. В частности, при разработке ТГГ для сверхбыстрого наддува автомобильных подушек безопасности требуется СТТ с высокой скоростью горения, а для регулируемых РДТТ систем ориентации космических аппаратов - СТТ с очень низкой скоростью горения.

Способы регулирования скорости горения СТТ можно условно разделить на рецептурные, связанные с получением топлив с заранее заданной скоростью горения за счет количественного или качественного изменения состава топлива, и физические, включающие использование в топливе различных по конструкции металлических элементов, зарядов СТТ различной формы, внешних физических воздействий на зону горения и т.д. [2-4].

Рецептурное регулирование скорости горения СТТ в основном достигается введением в состав катализаторов горения, частичной или полной заменой перхлората аммония другими окислителями, уменьшением размеров частиц окислителя и металлического горючего, повышением коэффициента избытка окислителя, использованием активных и высокоэнергетических окислителей и горючих-связующих [2].

В качестве катализаторов горения СТТ применяют окислы металлов: MnO_2 , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Co_3O_4 , SiO_2 , медные, железные, цинковые, кадмиевые и магниевые соли хромовой и метакромистой кислот, комплексные цианиды меди, железа и никеля, металлоорганические соединения. Наиболее распространенными и универсальными в этой группе катализаторов являются системы, содержащие медь, хром, железо [5, 6].

Одним из известных способов регулирования скорости горения СТТ является замена штатных порошков алюминия марок АСД (АСД-1, АСД-4, АСД-6 и др.) [7] на ультрадисперсный порошок алюминия (УДП Al), например УДП Al марки ALEX, получаемый методом электрического взрыва проволоочек [8]. При этом частицы алюминия штатных порошков марок АСД имеют среднемассовый диаметр в диапазоне $D_{43}=(1\div 10)$ мкм, а среднемассовый диаметр УДП Al марки ALEX на порядки меньше и составляет $D_{43}\approx 0.1$ мкм.

Наиболее близким по технической сущности является способ регулирования скорости горения смесевое твердого топлива на основе перхлората аммония, инертного каучука марки СКДМ-80, порошка алюминия и отвердителя, отличающийся тем, что в состав СТТ вводят до 15 масс.% нанопорошка алюминия марки ALEX, частично или полностью замещающего порошки алюминия промышленных марок АСД [9]. При этом экспериментально показана возможность регулирования скорости горения СТТ в диапазоне глубины регулирования $K=u_{max}/u_{min}=1.2\div 3.5$, где u_{max} , u_{min} - верхний и нижний уровни скорости горения [9].

Дальнейшее повышение глубины регулирования скорости горения требует существенного изменения компонентного состава СТТ, в частности, увеличения процентного содержания нанопорошка алюминия (более 15 масс.%). Это приводит к снижению энергетических характеристик топлива, а также к ухудшению механико-прочностных характеристик заряда СТТ.

Техническим результатом изобретения является разработка рецептурного способа регулирования скорости горения СТТ, содержащего нанопорошок алюминия, без существенного изменения компонентного состава топлива.

Технический результат изобретения достигается тем, что в состав смесового твердого топлива, содержащего окислитель, в качестве которого используют нитрат аммония или октоген или смеси: перхлорат аммония и октоген, нитрат аммония и октоген, перхлорат аммония и нитрат аммония в соотношении 1/1 для каждой смеси, горючее-связующее, в качестве которого используют активный каучук, пластифицированный нитросодержащими соединениями, нанопорошок алюминия со средним размером частиц не более 100 нм и отвердитель, в качестве которого используют ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол, дополнительно вводят порошок хлорида олова со средним размером частиц не менее 100 мкм в количестве (0.1÷2.0) масс.%. Порошки алюминия и хлорида олова предварительно перемешивают в течение не менее 30 минут, а затем полученную смесь этих порошков перемешивают с остальными компонентами топлива (окислителем, горючим-связующим и отвердителем) в течение не менее трех часов.

Полученный положительный эффект регулирования скорости горения СТТ за счет введения порошка хлорида олова может быть связан со следующими факторами. Известно (например, [10]), что при горении нанопорошка порошка алюминия на воздухе при температуре не менее 2000 К одновременно протекают два процесса - образование оксидов алюминия с выделением тепла и нитрида алюминия с поглощением тепла. В конденсированных продуктах сгорания нанопорошка алюминия содержится до (50÷60) масс.% нитрида алюминия. Для порошков алюминия марок АСД при горении на воздухе характерно образование оксида алюминия; нитрид алюминия образуется в незначительных количествах на уровне следов.

Высокая температура процессов указывает на возможность их протекания при горении в составе СТТ. Можно ожидать, что предотвращение образования нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия приведет к росту тепловыделения при горении топливных систем, то есть к регулированию скорости горения СТТ, содержащих нанопорошок алюминия.

Времена перемешивания компонентов топливной смеси, заявленные в формуле изобретения, выбраны экспериментально из условия получения однородной топливной массы. Оптимальное время перемешивания порошка наноалюминия со средним размером частиц не более 100 нм и порошка хлорида олова со средним размером частиц не менее 100 мкм должно быть не менее 30 минут. Это обеспечивает отсутствие комкования частиц алюминия. При меньшем времени перемешивания на микрофотографиях смеси порошков наблюдались агломераты (комочки) частиц алюминия, что отрицательно влияет на устойчивость горения СТТ.

Добавление смеси порошков наноалюминия и хлорида олова в горючее-связующее влияет на вязкость последнего, что ухудшает условия перемешивания компонентов. Экспериментально установлено, что однородность топливной массы достигается при перемешивании всех компонентов в течение не менее трех часов.

Примеры реализации

Изобретение осуществляется следующим образом.

- Навески исходных компонентов топливных композиций взвешивают на аналитических весах типа ЕК-400Н с точностью до 0.01 г.

- Навески порошка хлорида олова марки ХЧ и нанопорошка алюминия марки ALEX помещают в фарфоровую чашку и перемешивают в течение не менее 30 минут.

- Смесь порошка хлорида олова и нанопорошка алюминия перемешивают вместе с навеской горючего-связующего в смесителе типа "Бэкон" в течение 30 минут.

- Навеску окислителя делят на три части и последовательно добавляют в смеситель по одной части. Время перемешивания смеси после добавки каждой из частей окислителя составляет тридцать минут.

- В полученную смесь добавляют навеску отвердителя и перемешивают в течение 30 минут.

- Вакуумируют полученную топливную массу при постоянном перемешивании в течение 30 минут.

Таким образом, суммарное время перемешивания смеси порошков хлорида олова и наноалюминия с остальными компонентами топливной смеси составляет не менее трех часов. Все технологические операции проводят при комнатной температуре и при атмосферном давлении (за исключением операции вакуумирования).

Влияние добавки порошка хлорида олова на уровень скорости горения проверено на составах, содержащих активные горючие-связующие (каучуки, пластифицированные нитросодержащими соединениями) марок НГУ, МПВТ-АСП, МПВТ-ЛД-70, различные типы окислителей на основе перхлората аммония (ПХА), нитрата аммония (НА) и октогена (НМХ), а также (15÷20) масс.% нанопорошка алюминия марки ALEX. Скорость горения определялась при давлении 0.1 МПа.

В таблице 2 приведены результаты определения скорости горения для некоторых составов, содержащих добавку 2

масс.% порошка хлорида олова. Здесь же приведены значения коэффициента избытка окислителя α и плотности топлива ρ . Глубина регулирования скорости горения оценивалась коэффициентом К, равным

$$K = \frac{u_{доб}}{u_0}$$

где $u_{доб}$ - скорость горения состава с добавкой $SnCl_2$; u_0 - скорость горения состава без добавки.

| Таблица 2 | | | | | | | |
|-------------------|------------|----------|--------------|----------------------------|---------|------|------|
| Горючее-связующее | Окислитель | α | ALEX, масс.% | ρ , г/см ³ | u, мм/с | К | |
| u_0 | $u_{доб}$ | | | | | | |
| НГУ | ПХА | 0.85 | 15 | 1.71 | 0.86 | 1.38 | 1.60 |
| НА | 0.85 | 15 | 1.67 | 0.59 | 1.00 | 1.69 | |
| ПХА | 0.85 | 20 | 1.73 | 1.05 | 1.52 | 1.75 | |
| МПВТ-АСП | ПХА | 0.85 | 15 | 1.72 | 0.66 | 1.12 | 1.70 |
| НА | 0.85 | 15 | 1.67 | 0.43 | 0.73 | 1.70 | |
| ПХА | 0.85 | 20 | 1.73 | 0.80 | 1.29 | 1.61 | |
| ПХА/НА | 0.85 | 20 | 1.70 | 0.67 | 1.12 | 1.67 | |
| МПВТ-ЛД-70 | НА/НМХ | 0.54 | 16 | 1.70 | 0.77 | 1.23 | 1.60 |
| 20 | 1.72 | 1.19 | 2.02 | 1.70 | | | |

Из результатов, приведенных в таблице 2, видно, что для всех составов СТТ введение порошка $SnCl_2$ приводит к увеличению скорости горения в 1.45-1.7 раз.

Влияние количества вводимой добавки $SnCl_2$ на уровень скорости горения проверено на системе, содержащей в качестве окислителя перхлорат аммония, в качестве органического горючего-связующего каучук СКДМ-80 (бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом в соотношении 20/80), в качестве металлического горючего - нанопорошок алюминия в количестве 15 масс.% при коэффициенте избытка окислителя 0.5. Результаты этих экспериментов приведены в таблице 3.

| Таблица 3 | | |
|------------------------------|------------------------|------|
| Содержание $SnCl_2$, масс.% | Скорость горения, мм/с | К |
| 0.0 | 1.08 | 1.00 |
| 0.1 | 1.21 | 1.12 |
| 0.5 | 1.30 | 1.20 |
| 0.7 | 1.35 | 1.25 |
| 1.0 | 1.51 | 1.40 |
| 1.5 | 1.80 | 1.68 |
| 1.8 | 1.83 | 1.70 |
| 2.0 | 1.91 | 1.77 |
| 2.5 | 1.74 | 1.62 |
| 3.0 | 1.62 | 1.50 |

Экспериментально показано, что дальнейшее повышение содержания хлорида олова сверх 2.0 масс.% нецелесообразно, поскольку не влияет на увеличение скорости горения СТТ. Аналогичные результаты по оптимальному содержанию порошка хлорида олова получены и для всех остальных исследованных составов СТТ.

По результатам примеров практической реализации способа показано, что предлагаемый способ позволяет

осуществлять рецептурное регулирование скорости горения СТТ в широком диапазоне. Предлагаемый способ не требует для своего применения разработки новых технологий и оборудования, а также принципиального изменения компонентного состава СТТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энергетические конденсированные системы: краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б.П.Жукова. - М.: Янус-К, 2000. - 596 с.
2. Чулков А.З., Скворцов И.Д., Шур М.С. Процессы горения топлив в РДТТ / Итоги науки и техники. Серия «Авиационные и ракетные двигатели», Т.1. - М.: ВИНТИ АН СССР, 1974. - 218 с.
3. Присняков В.Ф. Динамика ракетных двигателей твердого топлива: Учебное пособие для вузов. - М.: Машиностроение, 1984. - 248 с.
4. Архипов В.А., Абушаев А.К., Трофимов В.Ф. Горение конденсированных веществ, армированных элементами с эффектом памяти формы // Физика горения и взрыва. 1996. Т.32, № 3. С.59-64.
5. Batcheliter G.W., Zimmerman G.A. Propellant compositions containing a metal nitrite burning rate catalyst [Aerojet-General Corp.]. Пат. США, кл. 149-19, № 3653994, заявл. 24.05.54, опубл. 4.04.72 (РЖ «Химия», 1973, 10Н97П).
6. Fisher H.M. Solid propellant composition with burning rate catalyst [Secretary of the Army]. Пат. США, кл. 149-19, № 3666575, заявл. 10.03.70, опубл. 30.05.72 (РЖ «Авиационные и ракетные двигатели», 1971, 2.34.149).
7. Порошок алюминиевый высокодисперсный АСД-1, АСД-4, АСД-6: Технические условия 48-5-226-87. ООО «СУАЛ-ПМ», г.Шелехов. 1987.
8. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г., Лернер М.И. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // Горный журнал. Спец. выпуск. Цветные металлы. 2006. № 4. С.58-64.
9. Горбенко Т.И. Закономерности горения высокоэнергетических гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий, в широком диапазоне давлений: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Томск, 2007. - 141 с.
10. Ильин А.П., Яблунский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. 1996. Т.32, № 2. С.108-110.

Формула изобретения

1. Способ регулирования скорости горения смесового твердого топлива, включающий последовательное механическое перемешивание окислителя - перхлората аммония, горючего-связующего - инертного каучука, нанопорошка алюминия и отвердителя, отличающийся тем, что дополнительно в состав смесового твердого топлива вводят порошок хлорида олова со средним размером частиц не менее 100 мкм в количестве от 0,1 до 2,0 мас.%, причем порошок хлорида олова предварительно перемешивают с нанопорошком алюминия со средним размером частиц не более 100 нм в течение не менее 30 мин и полученную смесь порошков алюминия и хлорида олова перемешивают с остальными компонентами топлива в течение не менее трех часов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют нитрат аммония, или октоген, или смеси: перхлорат аммония и октоген, нитрат аммония и октоген, перхлорат аммония и нитрат аммония в соотношении 1/1 для каждой смеси.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве горючего-связующего используют активный каучук, пластифицированный нитросодержащими соединениями.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве отвердителя используют ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол.