

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ТОПЛИВНЫХ СОСТАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ADN

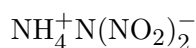
А. Л. Рамасвами

Университет штата Мэриленд, 20742 Колледж Парк, Мэриленд, США

Исследовано горение топливных составов, содержащих гранулы динитрамида аммония. Характеристики горения топлив оказались чувствительными к микроструктуре гранул. Эксперименты показали, что эти характеристики можно улучшить «подгонкой» микроструктурных свойств гранул. Влияние микроструктуры не проявляется при стандартных измерениях скорости горения, дающих осредненное значение скорости. Оно приводит к вариациям локальной скорости горения и регистрируется как «шум», который теряется при осреднении. С помощью киносъёмки горения топлива при больших увеличениях и микроструктурных исследований потушенных образцов можно получить данные, дополняющие стандартные измерения характеристик топлив, что позволяет уменьшить или устранить ошибки измерения. Обнаружено, что при использовании гранулированного динитрамида аммония разброс скоростей горения уменьшается и эффективность топлива становится выше.

### ВВЕДЕНИЕ

Динитрамид аммония (ADN) рассматривается как перспективный окислитель для топливных составов. ADN —



состоит из катиона аммония и аниона динитрамида. Таким образом, ADN сочетает в себе желательные свойства более низкой чувствительности солей аммония и высокой энергетической эффективности нитраминол. ADN рассматривается как потенциальная замена перхлората аммония (ПХА), поскольку не содержит в продуктах сгорания галогены, которые вредны для атмосферы Земли [1].

Составы, изученные в настоящей работе, содержали ADN в форме гранул или сферических частиц. Гранулирование — это формирование округлых, твердых частиц путем охлаждения расплавленных капель в жидкой (или газообразной) среде. Разработаны две основные технологии гранулирования ADN. Технология «грануляционная колонна», разработанная фирмой Thiokol, напоминает технологию гранулирования нитрата аммония: капли расплавленного ADN под действием силы тяжести падают в колонну навстречу потоку холодного инертного газа. Технология «перемешивания расплава» или «масляной иммерсии»

разработана в различных лабораториях: CSD<sup>1</sup> (США), NSWС<sup>2</sup> (США) [2], FOA/Bofors<sup>3</sup> (Швеция) и в России. В этом методе капли расплавленного ADN охлаждаются (при постоянном перемешивании) за счет понижения температуры в ванне с несущей жидкостью или маслом, не смешивающихся с расплавленным ADN. Дальнейшие модификации связаны с добавлением к ADN тепловых стабилизаторов и добавок, препятствующих слеживанию.

Гранулирование ADN имеет многочисленные преимущества над использованием кристаллов естественной формы и может применяться к другим энергетическим материалам. Во-первых, смешивание топливной массы значительно облегчено, однородность смеси достигается за меньшее время. Известно, что ADN обычно кристаллизуется в виде частиц с иглообразной или пластинчатой морфологией с высоким соотношением продольного и поперечного размеров (от 10:1 до 100:1), что нежелательно при изготовлении топлив. Во-вторых, скорость диффузии «пламени» или продуктов

<sup>1</sup>CSD — Отделение химических систем, Компания Пратт-Уитни, США

<sup>2</sup>NSWC — Центр военно-морского надводного вооружения, США

<sup>3</sup>FOA — Национальная организация оборонных исследований Швеции

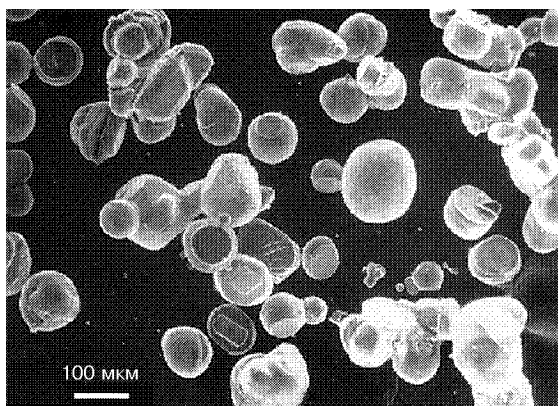


Рис. 1. Микрофотография гранул ADN, полученных по технологии «грануляционная колонна» фирмы Thiokol

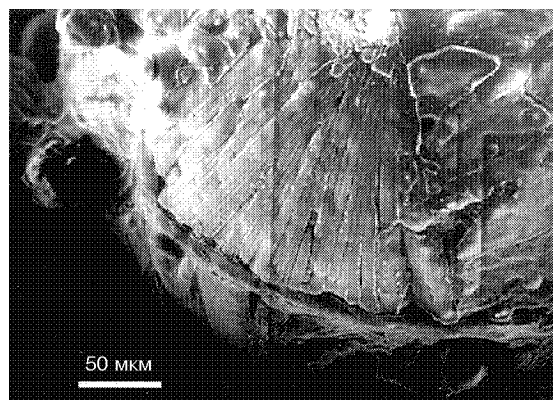


Рис. 2. Микрофотография гранулы ADN, полученной по технологии «масляной иммерсии» фирмы CSD

сгорания из поверхности гранул одинакова во всех направлениях. В-третьих, все теоретические исследования ведутся применительно к частицам сферической формы. Кроме того, коэффициент объемного заполнения окислителем может быть поднят до 90 % и могут быть достигнуты более устойчивые скорости горения, что приводит к лучшей контролируемости и безопасности горения.

В экспериментах, описанных в данной статье, сжигание составов и гранул ADN сопровождалось записью изменений в реальном времени при самых больших увеличениях внутри низковакуумного сканирующего электронного микроскопа (ESEM) фирмы Philips (модель E3). Установлено, что «микроструктура» гранул и топлива влияет на локальную скорость горения и тем самым на общие характеристики горения состава. На поверхности горения были обнаружены локализованные области прерывающегося или неустойчивого горения, где интенсивность газовой выделения возрастала, а затем убывала, возможно, до нулевого уровня. Этого не удается обнаружить и зарегистрировать при измерениях скорости горения на длинных образцах топлива, так как измерение средней скорости горения устраняет локальные вариации скорости как «шум». В результате исследования микроструктурных характеристик составов и их компонентов можно добиться увеличения стабильности и эффективности топливного состава. Это достигается соответствующим «подбором» характеристик, позволяющим достичь требуемого контроля, стабильности и эффективности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Гранулы ADN

Вначале определялась и анализировалась микроструктура ADN гранул, произведенных по двум различным технологиям. Образцы гранул получены из фирм Thiokol и CSD, где и были разработаны соответственно технология «грануляционная колонна» и технология «масляной иммерсии».

Гранулы исследовали с помощью электронного микроскопа ESEM, который не требует, чтобы образцы были покрыты поверхностным проводящим слоем. Образцы гранул помещали на копировальную бумагу на алюминиевой подложке. Напряжение электронного луча поддерживалось на уровне 10 кВ при токе эмиссии катода  $\approx 90$  мкА и давлении в вакуумной камере 2,4 Торр. Примеры микрофотографий гранул, сделанных по технологии «грануляционная колонна» и технологии «масляной иммерсии», показаны соответственно на рис. 1 и 2.

Как ясно видно на микрофотографиях, гранулы, сделанные по технологии «грануляционная колонна», имеют гладкую поверхностную текстуру, в то время как гранулы, изготовленные по технологии «масляной иммерсии», имеют намного более грубую поверхность. Поверхность гранул, полученных по технологии «масляной иммерсии», покрыта круговыми структурами или «замороженными вихрями», сформированными при кристаллизации плавленого ADN вдоль линий тока охлаждающего масла. Отдельные части поверхности гранул, сделанных по технологии «масляной им-

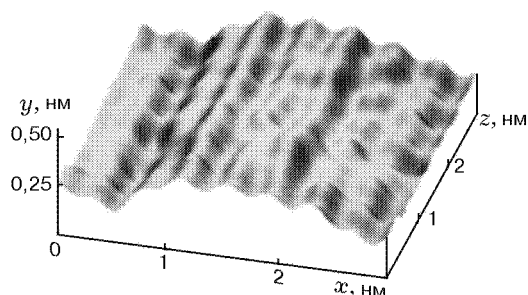


Рис. 3. Микрофотография атомного разрешения поверхности гранулы, полученной по технологии «грануляционная колонна»

мерсии», также покрыты гранулами меньшего размера, вплавленными в поверхность. Гранулы меньшего размера сформированы во время перемешивания или активного действия мешалки внутри охлаждающей масляной ванны. Как только большая капля ADN разбивается на более мелкие, последние имеют тенденцию рассеиваться и срастаться/сплавляться с поверхностью больших капель, формируя таким образом наблюдаемую поверхностную структуру.

В действительности было обнаружено, что гранулы, сделанные по технологии «грануляционная колонна», оказались гладкими почти на молекулярном уровне, что иллюстрирует рис. 3, на котором показана одна из микрофотографий атомного разрешения, предоставленная Дж. Шармой из NSWC.

Сжигание гранул внутри электронного микроскопа сопровождалось записью превращений в реальном времени при самых высоких увеличениях [3]. Гранулы «зажигались» нагреванием поверхности тем же самым электронным лучом, который применялся для построения изображения образца в ESEM, или с использованием калиброванной горячей пластины внутри микроскопа. Обнаружено, что гранулы, сделанные по технологии «грануляционная колонна», требовали более высоких плотностей энергии электронного луча для иницирования, чем гранулы, изготовленные по технологии «масляной иммерсии» [3]. Кроме того, поверхности гранул, полученных по технологии «грануляционная колонна», «потели» или покрывались маленькими белыми частицами перед зажиганием. Белые частицы, видимо, являются микродисперсной добавкой кремнезема, которая наносится на поверхность гранул в технологии «грануляционная колонна», чтобы

сформировать защитный барьер от влажности для гигроскопичного ADN. Кремнезем, таким образом, формирует физический слой, который подавляет реакцию на площадке, где происходит иницирование, сдвигая равновесие реакции в сторону реагентов.

Чтобы определить, действительно ли микродисперсный кремнезем формирует подавляющий реакции слой на поверхности гранулы, последнюю разрезали, и проводили элементный анализ ядра (сердцевины) и поверхности гранулы. Для определения элементного состава применялась методика регистрации энергетического спектра характеристического рентгеновского излучения. При этом использовались германиевый детектор и анализатор. Область образца, подвергаемая анализу, отображалась электронным микроскопом ESEM при расстоянии 16 мм между поверхностью образца и электронной пушкой при времени накопления 100 с, с тем чтобы получить характеристические  $k$ ,  $l$ ,  $m$ -пики для определения элементного состава. На поверхности гранул обнаружено в шесть раз больше кремния, чем в ядре, что подтверждает данные, полученные в микроскопе при регистрации зажигания (более «длинные» времена задержки, чем в опытах с гранулами, полученными по методу «масляной иммерсии»).

Гранулы рассматривались также под оптическим микроскопом при стандартном увеличении. Гранулы, сделанные по технологии «грануляционная колонна», были в основном прозрачными, имелись лишь отдельные внутренние пузырьки, а гранулы, изготовленные по технологии «масляной иммерсии», были белыми и непрозрачными. Это указывает на то, что первые гранулы представляли собой главным образом монокристаллы, в то время как вторые гранулы были поликристаллическими. Чтобы подтвердить это, гранулы исследовали на оптическом поляризационном микроскопе с поперечными поляризаторами. Гранулы, сделанные по технологии «грануляционная колонна», при наблюдении через поляризационный оптический микроскоп имели яркое центральное ядро, а гранулы, сделанные по технологии «масляной иммерсии», в основном были темными. Это подтверждает «монокристаллическую» природу большей части гранул, произведенных по технологии «грануляционная колонна». Дальнейшая проверка с применением поверхностного механического давления показала, что гранулы, сделанные по техноло-

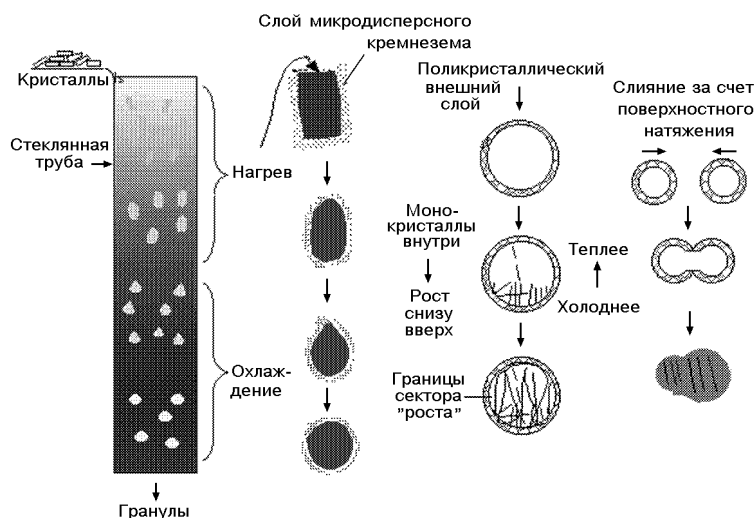


Рис. 4. Влияние процессов технологии «грануляционная колонна» на микроструктуру гранул ADN

гии «грануляционная колонна», расщепляются гладко вдоль параллельных плоскостей, разрезающих гранулы пополам или на несколько параллельных пластин. Гранулы, сделанные по технологии «масляной иммерсии», не удается расколоть или расщепить.

Описанные наблюдения показывают, что микроструктуры гранул, полученных двумя технологиями, существенно различаются. Воздействие микроструктуры сказывается как на безопасности в малом масштабе или на чувствительности к инициированию, так и на общих характеристиках топлива в целом [4]. На самом деле, тесты на чувствительность или безопасность в малом масштабе [4] показали,

что свойства безопасности гораздо лучше у гранул, произведенных по технологии «грануляционная колонна», чем у гранул, изготовленных по технологии «масляной иммерсии». Наблюдаются также некоторые признаки улучшения характеристик скорости горения для составов с гранулами, полученными по технологии «грануляционная колонна» [4]. Суммарные данные о том, как различные технологии воздействуют на микроструктуру гранул, представлены на рис. 4 и 5.

#### Топлива на основе ADN

Микроструктура топлива на основе ADN была проанализирована с использованием элек-

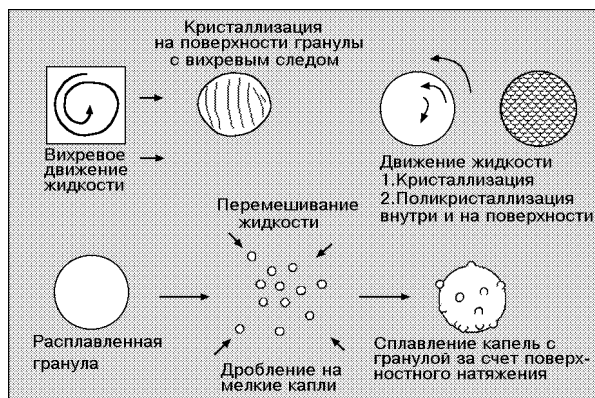


Рис. 5. Влияние процессов технологии «масляной иммерсии» на микроструктуру гранул ADN

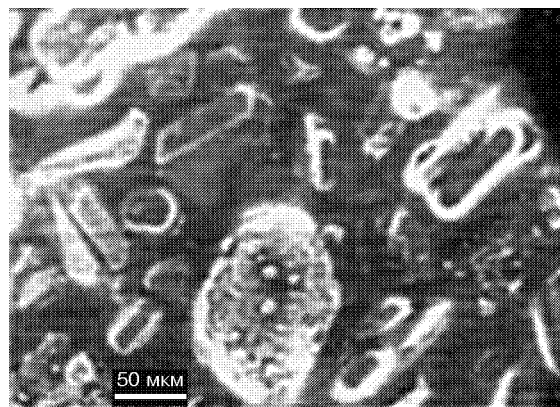


Рис. 6. Микрофотография среза образца топлива, изготовленного в исследовательском центре NSWC

тронного микроскопа ESEM. Небольшой образец топлива, полученного из исследовательского центра NSWC, помещали на копировальную бумагу на алюминиевой подложке, как было описано в предыдущем параграфе. На рис. 6 представлена типичная микрофотография образца топлива. Были проанализированы также различные образцы, которые содержат гранулы компании Thiokol различного «микроструктурного качества», произведенные по технологии «грануляционная колонна», и гранулы из фирмы CSD, изготовленные по технологии «масляной иммерсии». Микроструктурный анализ топлив показал наличие больших гранул ADN фирм Thiokol и CSD со средним диаметром соответственно 100 и 300 мкм, распределенных в полимерной матрице, которая, в свою очередь, заполнена рассеянными в ней тонкими кристаллами ADN длиной до 10 мкм. Рис. 7 дает представление об изменении вида продольного сечения образца топлива в процессе горения при измерениях линейной скорости горения.

Образцы топлива сжигались внутри электронного микроскопа, и процесс горения регистрировался в реальном времени при самых больших увеличениях. Обнаружено, что скорость регрессии полимера была гораздо ниже, чем у частиц ADN. Горение ADN очень быстрое и начинается на микроскопических «зонах инициирования или реагирования» [5] с размером в несколько микрометров, которые затем расширяются и быстро поглощают всю массу частицы ADN. Большое различие размеров мелких кристаллов ADN и гранул и их неоднородное распределение по размерам, показанное на рис. 7, приводят к прерывистому или неустойчивому горению, когда скорость газовой выделения замедляется и даже падает до незначительного уровня.

На самом деле, в литературе было отмечено [6], что устойчивые скорости горения или эффект плато на графиках зависимости скорости горения от давления могут быть достигнуты при оптимальной скорости регрессии полимера по отношению к скорости горения частиц окислителя. Так, для топлив на основе полиуретана характерны заметные эффекты плато, а наблюдениями под электронным микроскопом обнаружены далеко выступающие частицы ПХА в топливах, горевших при низких давлениях и потушенных для анализа, в то время как при высоких давлениях частицы ПХА

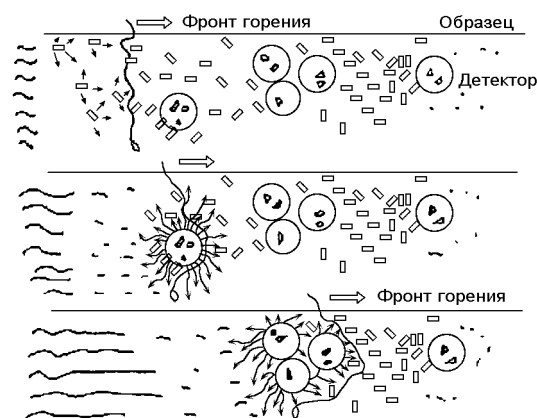


Рис. 7. Нестабильное горение образца топлива в эксперименте по определению скорости горения

были в глубоких впадинах. Это означает, что существует различие скоростей регрессии (или скоростей горения) полимера и ПХА, приводящее к независимости скорости горения от давления в данном диапазоне давлений.

Таким образом, как видно из рис. 7, распределение частиц окислителя по размерам, соотношение скоростей пиролиза полимера и частиц окислителя, концентрация частиц окислителя в матрице и однородность распределения частиц по размерам воздействуют на стабильность реагирования или скорость горения состава. Измерение средней скорости горения образцов не позволяет обнаружить влияние параметров, обсуждавшихся выше, так как дает осредненную величину. Их влияние проявляется в вариациях локальной скорости как «шум», который теряется при осреднении. Микроструктурные исследования составов, в частности кино съемка процесса горения топлива при самых больших увеличениях и исследование потушенных образцов, могут дополнить стандартные измерения характеристик топлив и позволяют уменьшить или устранить ошибки измерения. Эффективность состава может быть улучшена «подбором» микроструктурных характеристик. Использование частиц хорошо контролируемой формы (т. е. сферы), оптимизация размера и распределения по размерам (увеличенная однородность за счет использования гранул) снижают локальную неустойчивость горения, которая не просматривается при измерениях средней линейной скорости горения. Таким образом, при использовании гранул уменьшаются ошибки измерения и улучшаются баллистические параметры топлива.

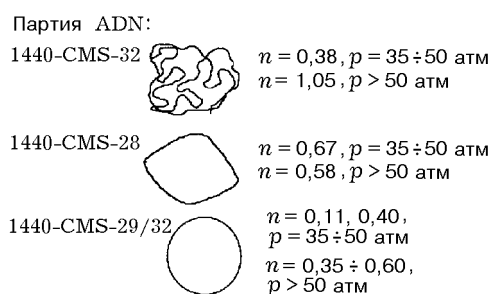


Рис. 8. Форма и качество гранул, а также барический показатель для разных партий ADN, произведенных в исследовательском центре NSWC

И наконец, при баллистических измерениях скорости горения образцов топлива, выполненных в NSWC, получено свидетельство того, что чем более сферическая форма гранул и выше их качество или лучше микроструктурные характеристики (т. е. более гладкая поверхность, монокристаллическое строение и т. п.), тем лучше баллистические параметры топлива. На рис. 8 приведены результаты некоторых баллистических измерений скорости горения, полученные Б. Гиллом из исследовательского центра NSWC на топливных составах, содержащих гранулы ADN фирмы Thiokol различных партий. Форма и качество гранул в каждой партии, маркируемой как 1440-CMS-32 и т. д., показаны на рисунке. Здесь  $n$  — показатель степени в зависимости скорости горения от давления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроскопический анализ гранул, полученных двумя различными производственными процессами — с применением технологий «грануляционная колонна» и «масляной иммерсии», выявил большие структурные отличия. Так, гранулы, сделанные по технологии «грануляционная колонна», имеют гладкую поверхность почти на молекулярном уровне, обладают монокристаллической структурой в объеме и поликристаллической на поверхности и покрыты микрослоем кремнезема. Гранулы, изготовленные по технологии «масляной иммерсии», имеют очень шероховатую поверхность, на которой значительная площадь занята круговыми поверхностными ступенями, где кристаллизация происходила вдоль линий тока охлаждающего масла. Имеются также грану-

лы малого размера, вплавленные в поверхность больших. В целом эти гранулы имеют поликристаллическую структуру как на поверхности, так и в объеме. Названные различия в микроструктуре проявляются в результатах испытаний на чувствительность малого масштаба [4], которые показали улучшенные свойства для гранул, сделанных по технологии «грануляционная колонна». Имеются также признаки улучшенных характеристик скорости горения для составов, содержащих эти гранулы. Так, при баллистических измерениях скорости горения таких составов были обнаружены малые плато на кривой зависимости скорости горения от давления.

Различия, наблюдаемые в иницировании и скорости горения топлив, обусловлены различиями в физической микроструктуре гранул. Вместе с тем свой вклад может вносить и использование различных тепловых стабилизаторов. Из экспериментов, выполненных Боденом и Иоффе в Кавендишской лаборатории Кембриджского университета [7], известно, что вероятность формирования «горячего пятна» меньше для более гладких поверхностей и частиц, содержащих меньше макроскопических и микроскопических дефектов. Скорость горения в этом случае также более контролируема. Однако имеющиеся результаты не дают основания считать, что один производственный процесс лучше другого, поскольку желательные микроструктурные характеристики могут быть, в принципе, достигнуты оптимизацией различных производственных приемов. Результаты указывают (см. рис. 8), что микроструктура окислителя воздействует на эффективность топлива, а поскольку микроструктура — это прямой результат производственных процессов, как показано на рис. 4 и 5, для улучшения свойств топлив может быть выполнена ее «подгонка».

Характеристики микроструктуры топливного состава, т. е. разброс размеров частиц, степень однородности распределения, форма и площадь поверхности частиц, относительные различия скоростей горения полимера и частиц окислителя — всё это вносит вклад в локальные вариации скорости горения, которые могут приводить к прерывистому или неустойчивому горению, когда скорость газовой выделения снижается и затем прерывается. Такие детали не выявляются при стандартных измерениях скорости горения.

Как показано на рис. 8, при использовании частиц хорошо контролируемой формы, а именно сферической, которые при этом также могут быть распределены более однородно в составе, резкие локальные вспышки или прерывистое и неустойчивое горение подавляются. Использование гранул, таким образом, уменьшает ошибки измерения и улучшает эффективность топлив.

Работа выполнена при поддержке ONERA. Особая благодарность доктору Р. Миллеру за ценную поддержку и руководство. Благодарю доктора Дж. Шарму (NSWC, Кардерок), Б. Гилла (NSWC, Индиан Хед) и доктора Т. Хайсмита (Thiokol) за сотрудничество и консультации. Благодарность выражается также следующим ученым, лабораториям и изготовителям за их ценные данные и помощь: Б. Вардл (Thiokol), Э. Штерн (NSWC, Индиан Хед), Г. Тейлор (Служба микроанализа Университета штата Мэриленд), Thiokol, CSD, NSWC (Индиан Хед), NSWC (Чайна Лэйк), Кавендишская лаборатория Кембриджского университета и Университет штата Мэриленд в Колледж Парке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Pak Z. P.** Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application //

AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conference and Exhibit, June 28–30, Monterey CA, 1993.

2. **Chan M. L., Turner A., Merwin L., et al.** ADN propellant technology // Proc. of the 4th Intern. Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion, Challenges in Propellants and Combustion, Stockholm, Sweden, May 27–31, 1996.
3. **Ramaswamy A. L.** Study of the thermal initiation of ammonium dinitramide (ADN) crystals and prills // Accepted for Publication in the Journal of Energetic Materials.
4. **Ramaswamy A. L.** The effect of ADN prill microstructure on initiation sensitivity and propellant performance // Accepted for Publication subject to revision, in Journal of Propulsion and Power.
5. **Boggs T. L., Kraeutle K. J.** Role of the scanning electron microscope in the study of solid rocket propellant combustion // Combust. Sci. Technol. 1969. V. 1. P. 75–93.
6. **Lengelle G., Brulard J., Moutet H.** Combustion mechanism of composite solid propellant // 16th Symp. Intern. on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1976. P. 1257-1269.
7. **Bowden F. P., Yoffe A. D.** Fast Reactions in Solids. Butterworths, London, 1958.

*Поступила в редакцию 28/X 1999 г.*