

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГЛОМЕРАЦИИ И ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВАХ С КАТАЛИЗАТОРАМИ

К. Tejasvi¹, V. Venkateshwara Rao¹, Y. PydiSetty², K. Jayaraman³¹Организация оборонных исследований и разработок, Хайдарабад 500058, Индия²Национальный технологический институт, Варангал 506004, Индия³Центр технологий реактивного движения, Индийский технологический институт Мадраса
Ченнай 600036, Индия, jayaraman_mit@yahoo.com

Горение смесевых топлив исследовалось на установке для гашения и отбора частиц в диапазоне давлений $2 \div 8$ МПа. Определяли гранулометрический состав алюминиевых агломератов в погашенных продуктах горения. Основными компонентами топлив являлись перхлорат аммония, алюминий, полибутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами и диизоцианат толуола. Исследовались пять топливных составов, два из которых содержали добавки катализаторов. Составы исследуемых топлив отличались соотношением фракций крупных и мелких частиц перхлората аммония, общим содержанием твердых компонентов, массовой долей катализатора и алюминия, что позволило оценить влияние этих параметров на агломерацию алюминия при различных давлениях. При движении агломератов в потоке продуктов разложения топлива непрореагировавший алюминий продолжает окисляться. Крупные агломераты состоят как из Al_2O_3 , так и из несгоревшего алюминия. В исследованном диапазоне давлений большая часть агломератов имеет сферическую форму, а их размеры варьируются от 31 до 115 мкм (для топлив без катализатора) и от 28 до 136 мкм (для топлив с катализатором). Полученные результаты позволяют улучшить представление об агломерации алюминия в топливах, как содержащих, так и не содержащих катализаторы, а также повлиять на выбор соотношения компонентов топлива с целью уменьшения агломерации алюминия, поскольку она приводит к двухфазным потерям удельного импульса и накоплению шлака в полноразмерных твердотопливных ракетных двигателях.

Ключевые слова: агломерация алюминия, гашение и отбор частиц, катализатор, конденсированные продукты горения, горение агломератов.

DOI 10.15372/FGV20210209

ВВЕДЕНИЕ

С конца 1950-х годов алюминий считается эффективной добавкой к твердым ракетным топливам. За счет создания высокой температуры горения, а также благодаря способности алюминия превращать высокомолекулярные газы в низкомолекулярные, наличие его в топливе улучшает характеристики ракетного двигателя с точки зрения удельного импульса [1]. Кроме того, частицы алюминия подавляют вызванные горением акустические коле-

бания (как высокочастотные, так и низкочастотные) через механизм вязкого демпфирования [2]. Однако использование алюминиевого порошка в ракетном топливе приводит также к двухфазным потерям удельного импульса из-за того, что скорость и температура частиц Al_2O_3 «запаздывают» относительно скорости и температуры газообразных продуктов [3–5]. При горении смесевых топлив на основе перхлората аммония (ПХА) и алюминия образуется большое количество расплавленных агломератов алюминия, которые уносятся с поверхности горения потоком газообразных продуктов и впоследствии сгорают, хотя в некоторых ракетных двигателях с утопленным соплом часть агломератов может сгореть не полностью, что снижает эксплуатационные характеристики ракетных двигателей [3–5]. Накоп-

© Tejasvi K.¹, Venkateshwara Rao V.¹, PydiSetty Y.², Jayaraman K.³, 2021.

¹Defense Research and Development Organization, Hyderabad 500058, India. ²National Institute of Technology, Warangal 506004, India. ³Centre of Propulsion Technology, Department of Aerospace Engineering, Indian Institute of Technology Madras, Chennai 600036, India.

ление и слияние многочисленных частиц алюминия на поверхности горения топлива приводит к образованию крупных капель расплавленного алюминия, размер которых превышает начальный размер частиц алюминия [4, 6]. Состояние тепловой неравновесности и перенос импульса между конденсированными и газообразными продуктами обусловлены отсутствием кинематического равновесия между газом и частицами, неполным фазовым переходом частиц и отсутствием теплового равновесия между частицами и газом, что приводит к двухфазным потерям импульса, которые связаны в основном с присутствием крупных агломерированных частиц [7, 8]. Скорость конденсированных продуктов горения (КППГ) меньше скорости газообразных продуктов, при этом скорость выделения тепловой энергии также низка. Многие из перечисленных неравновесных аспектов в значительной степени зависят от природы КППГ и их характеристик (формы и гранулярного состава). Помимо двухфазных потерь импульса, наличие КППГ приводит к накоплению в тракте двигателя шлака, который образуется в результате столкновения расплавленных частиц оксида алюминия со стенками камеры и другими конструктивными элементами ракетного двигателя. Накопление шлака представляет собой значительную проблему из-за появления дополнительной массы и других нежелательных эффектов [9].

Механизмы и факторы, способствующие образованию агломератов алюминия и влияющие на процесс их горения, были рассмотрены ранее [1, 4–7, 10–13] при исследовании динамики частиц, а также процессов, протекающих в газовой фазе. Последние достижения в области физико-химических методов анализа позволяют быстро и точно определять размер агломератов, образующихся при горении различных топливных составов на основе алюминия. В настоящее время для оценки размеров алюминиевых агломератов используются фазовая доплеровская анемометрия [14], лазерная дифракция [15], отбор частиц [4, 6, 10, 15], видеосъемка [1, 4, 16], шпирен-метод [17], теневой метод [16], голография [18–21] и цифровая голография (с осевой схемой регистрации) [22].

Образование агломератов начинается при появлении частиц алюминия на поверхности горения топлива, где происходит их плавление. В результате образуются капли или агрегаты сферической формы, которые покидают

поверхность топлива. В работе [23] агломераты делятся на два вида, причем разделение базируется в основном на типе агрегации. Согласно работе [24] агломераты имеют сферическую форму, а «оксидный колпачок» на агломератах состоит из оксида алюминия (Al_2O_3). В общем случае процесс агломерации зависит прежде всего от массовой доли металла в топливе и скорости его горения. Скорость горения зависит от давления [25]: при более высоком давлении образуются агломераты меньшего размера. Другие важные факторы, также влияющие на процесс агломерации, — это температура, кислородный баланс топлива, тип поверхности горения (слой жидкости на поверхности горения и более крупные частицы ПХА препятствуют отрыву агломератов от поверхности, что приводит к увеличению их размера [26]), средний размер исходных металлических частиц, размер частиц окислителя и время пребывания частиц алюминия на поверхности горения до отрыва от поверхности. После отделения алюминиевых агломератов от поверхности горения их размер непрерывно изменяется в ходе дальнейшего горения. Происходит фрагментация агломератов, а также передача тепла агломератам, что способствует изменению их размеров. Согласно работе [27] максимальный диаметр агломератов достигается вблизи поверхности горения. Поэтому при оценке потерь в удельном импульсе он рассматривается как критический параметр. В [13] были измерены средние размеры агломератов в разных диапазонах давления для различных топливных составов. Согласно работе [28] агломерация алюминия на поверхности горения определяется составом топлива и его микроструктурой. В работах [29, 30] установлено, что при уменьшении размера частиц алюминия и снижении давления наблюдается тенденция к увеличению размера агломератов. Математическая модель, позволяющая оценить дисперсность агломератов, образующихся при горении различных топливных составов, их количество, химический состав и структуру, была разработана в [31]. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив, содержащих нитрамини, изучались в [32]. В работе [33] исследовалось распределение агломератов по размерам для топливных составов, имеющих плато на зависимости скорости горения от давления. В работах [13, 34] показано, что размеры частиц агломерата последовательно уменьшаются при увеличении

Таблица 1

Состав топлив

Топливо	Крупный ПХА		Мелкий ПХА		Алюминий		Общее содержание твердых компонентов, %	Катализатор, %	ПХА крупный : ПХА мелкий	Связующее/отвердитель	Скорость горения при 7 МПа, мм/с
	средний диаметр, мкм	содержание, %	средний диаметр, мкм	содержание, %	средний диаметр, мкм	содержание, %					
P1	291	49	51	19	18	18	86	0	2.5 : 1	НТРВ/TDI	6.6
PCAT1	296	45	51	23	18	18	86	0.21*	2.0 : 1	НТРВ/TDI	9.9
P2	288	45	51	23	18	18	86	0	2.0 : 1	НТРВ/TDI	7.3
PCAT2	298	49	79	22	18	4	75	2.50**	2.3 : 1	НТРВ/TDI	6.7
P3	283	45	59	23	18	15	83	0	2.0 : 1	НТРВ/TDI	12.1

Примечание. *Хромит меди, **карбонат стронция + силикат циркония. НТРВ — полибутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами, TDI — диизоцианат толуола.

давления из-за того, что передние фронты диффузионных пламен всё сильнее «прикрепляются» к мелким частицам ПХА в составе топлива.

Как видно из проведенного обзора литературы, при изучении агломерации алюминия в основном варьируется давление [28–33], тогда как варьирование состава топлив используется существенно меньше [34, 35]. Цель данной работы — изучение влияния дистанций гашения на размер агломератов алюминия при горении алюминизированных топлив при различных давлениях. Первая задача состоит в том, чтобы охарактеризовать процесс образования алюминиевых агломератов на поверхности горения алюминизированных топлив при давлениях 2 ÷ 8 МПа и различных дистанциях гашения, а вторая — в том, чтобы оценить изменение размеров агломератов при различном содержании исходного алюминия в топливе и при добавлении катализатора. Кроме того, изучалось влияние соотношения фракций крупных и мелких частиц ПХА в составе окислителя на размер алюминиевых агломератов. Размер, форма и структура агломератов анализировались на сканирующем электронном микроскопе, что позволило проследить фрагментацию агломератов в процессе горения. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгенодифракционный анализ использовались для анализа химического состава агломератов, знание которого необходимо для определения прогресса в горении агломератов, оторвавшихся от поверхности горения.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Процедура приготовления топлив

Перхлорат аммония (NH_4ClO_4), алюминиевый порошок и связующее (НТРВ) приобретались у специализированного поставщика и дополнительно никак не обрабатывались. Остальные компоненты топлив (такие, как отвердитель, пластификатор, катализатор и т. д.) приобретались на открытом рынке. Состав топлива, общее содержание твердых компонентов, средние размеры частиц и скорости горения топлив представлены в табл. 1.

Компоненты топлива сначала по отдельности взвешивались, потом перемешивались вручную, а затем перемешивались в микросмесителе. Полученная топливная смесь помещалась в вакуумируемый контейнер, чтобы в процессе литья с помощью плунжера удалить из топлива пузырьки воздуха и пустоты. Затем топливо отверждалось в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение примерно 7 дней. Для проведения дальнейших экспериментов отвержденное топливо нарезалось на диски диаметром 25 мм и толщиной 5 мм. Образцы топлива помещались в заполняемый азотом сосуд высокого давления, который может выдерживать давление вплоть до 20 МПа. Скорость горения топлива оценивалась методом акустической эмиссии [36], который основан на использовании акустических волн, отражающихся от поверхности горения топлива. Длительность горения образца топлива фиксировалась акустическим датчиком и передава-

лась в систему сбора данных. Карта сбора данных, которая может записывать данные с частотой дискретизации 250 кГц, была подсоединена к системе обработки данных. Полученные данные использовались для оценки длительности процесса горения, на основе которой рассчитывалась скорость горения.

1.2. Установка для гашения и отбора агломератов алюминия

Установка для гашения и отбора агломератов включает в себя изготовленный из нержавеющей стали сосуд высокого давления, выдерживающий давление вплоть до 20 МПа. В верхней части сосуда установлен держатель для фиксации образцов топлив. Изображение экспериментальной установки в разрезе представлено на рис. 1. Для гашения и сбора остатков горения внутри сосуда размещался заполняемый этанолом контейнер, который располагался на расстояниях 5, 23, 35, 47, 59 и 71 мм от поверхности горения топлива. Гасящая жидкость объемом 75 ± 5 мл помещалась в контейнер, что позволяло создать слой жидкости толщиной примерно 10 мм. Такое количество жидкости необходимо для полного гашения газообразных продуктов, а также для поддержания температуры жидкости. Гашение осуществлялось при четырех различных давлениях. Вход в камеру был соединен с манометром,

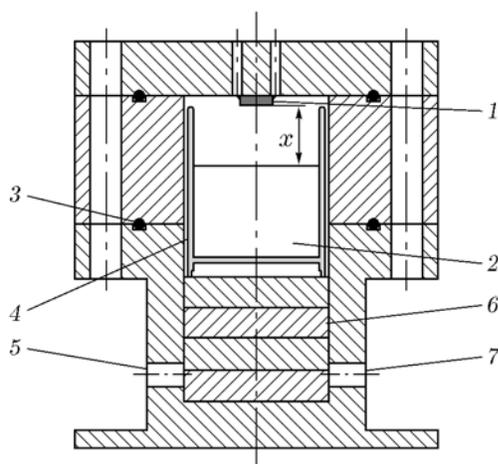


Рис. 1. Экспериментальная установка для гашения и отбора частиц:

1 — образец топлива, 2 — этанол, 3 — уплотнительное кольцо, 4 — контейнер для сбора частиц, 5 — входное отверстие, 6 — пластины для регулирования расстояния, 7 — выходное отверстие

с игольчатыми клапанами, а также с регулятором давления, установленным на баллоне с азотом. Давление в камере регулировалось двумя одновременно работающими игольчатыми клапанами, обеспечивающими постоянный проток газа через камеру, что также позволило сделать всю систему менее чувствительной к повышению давления из-за воспламенения и горения топлива. Образец топлива фиксировался в держателе, сосуд закрывался и заполнялся газообразным азотом до давления в диапазоне $p = 2 \div 8$ МПа. Затем образец зажигался с помощью нихромовой проволоки, подсоединенной к источнику постоянного тока. Топливо воспламенялось, при его горении образовывались газообразные продукты, а также алюминиевые агломераты, которые затем гасились в этаноле. После гашения агломераты оседали, а этанолу давали возможность испариться. Оставшиеся после испарения этанола агломераты алюминия высушивались и анализировались на микроскопе с установленной на нем ПЗС-камерой. Полученные изображения обрабатывались для определения распределения агломератов по размерам.

В данной работе влияние дистанции гашения и давления на размер и состав алюминиевых агломератов изучалось на примере топлив P1, PCAT1, P2, PCAT2, P3 при давлениях $p = 2, 4, 6, 8$ МПа и дистанциях гашения $QD = 5, 23, 35, 47, 59, 71$ мм.

1.3. Измерение размера агломератов

При анализе рассматривались агломераты размером более 18 мкм. Частицы конденсированных продуктов горения, образующихся при сгорании топлива, могут быть разных размеров. В большинстве случаев агломераты превосходят по размеру исходные частицы алюминия. Алюминиевую часть погашенных частиц можно легко отличить внешне от оксидной части: частицы алюминия непрозрачны по своей природе, а частицы оксида полупрозрачны. Дальнейший анализ размеров проводился только для агломератов алюминия, в качестве которых рассматривалась только алюминиевая часть погашенных частиц. Для идентификации и анализа агломератов использовалась компьютерная программа ImageJ, предназначенная для анализа и обработки изображений. Для определения эквивалентного диаметра агломератов использовались края агломератов, идентифицированные программным обра-

зом. Выявленные области диаметром меньше, чем исходный размер частиц алюминия, при анализе отбрасывались, чтобы исключить случайный учет частиц мелкодисперсного «дымowego» оксида. Для того чтобы охарактеризовать размер агломератов, использовался средний диаметр Заутера, представляющий собой отношение объема частицы к площади ее поверхности. График, на котором представлены номинальные размеры агломератов, также содержит значения среднеарифметического диаметра. Средний диаметр Заутера (D_{32}) и среднеарифметический диаметр (D_{10}) рассчитывались следующим образом:

$$D_{32} = \frac{\sum (n_i d_i^3)}{\sum (n_i d_i^2)},$$

$$D_{10} = \frac{\sum (n_i d_i)}{\sum (n_i)},$$

где n_i — количество частиц, d_i — номинальный диаметр i -й частицы.

При расчете среднего диаметра Заутера и среднеарифметического диаметра учитывались частицы размером в диапазоне от 18 мкм до максимального размера, который обычно не превышал 886 мкм. Стоит отметить, что получаемые значения среднего диаметра сильно зависят от диапазона размеров частиц, учитываемых при расчете.

Морфология поверхности изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega-3 LMU. Кристаллическую фазу и состав агломератов исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Использовался рентгеновский дифрактометр X'pert Powder компании PANalytical (Нидерланды).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Процесс агломерации

Сложный процесс горения алюминизированного топлива в основном состоит из трех стадий: накопление частиц алюминия на поверхности горения топлива, агрегирование накопленных частиц и их горение [37]. На первой стадии плавящиеся частицы алюминия накапливаются на поверхности горения топлива. Скопившийся материал, помимо алюминия, содержит связующее, окислитель и продукты

их разложения. На следующей (промежуточной) стадии алюминий агломерируется и образуются капли жидкого металла сферической формы. На последней стадии происходит агрегация продуктов горения. Агрегаты имеют неправильную форму, которая в основном образуется за счет горения несферических капель, отделившихся при горении от поверхности топлива. Имеется небольшое количество экспериментов, в которых удалось наблюдать процесс агломерации с помощью метода микрокинсьемки [38, 39].

2.2. Гранулометрический состав агломератов

Распределение агломератов по размерам и соответствующая накопленная частота, полученные для образца топлива P1 при давлении $p = 2$ МПа и дистанции гашения $QD = 5$ мм, представлены на рис. 2. Размер агломератов (D_{10}) изменяется в диапазоне от 32 мкм (при $p = 8$ МПа) до 115 мкм (при $p = 2$ МПа). Размер основной фракции агломератов не превышает 150 мкм, тогда как доля частиц размером более 200 мкм составляет менее 10 % от общего числа агломератов. Общий размер агломератов изменяется монотонно, причем в исследованном диапазоне давления при увеличении давления размер агломератов уменьшается. При анализе рассматривались агломераты размером, превышающим размер исходных частиц алюминия. Размер агломератов зависит также от ди-

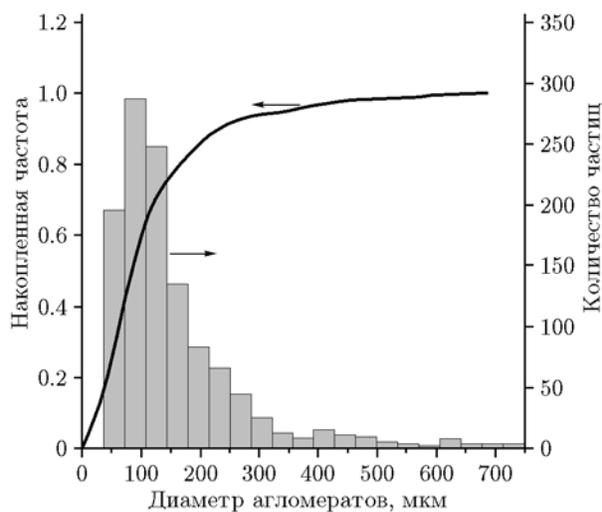


Рис. 2. Распределение агломератов по размерам и накопленная частота (топливо P1, $QD = 5$ мм, $p = 2$ МПа)

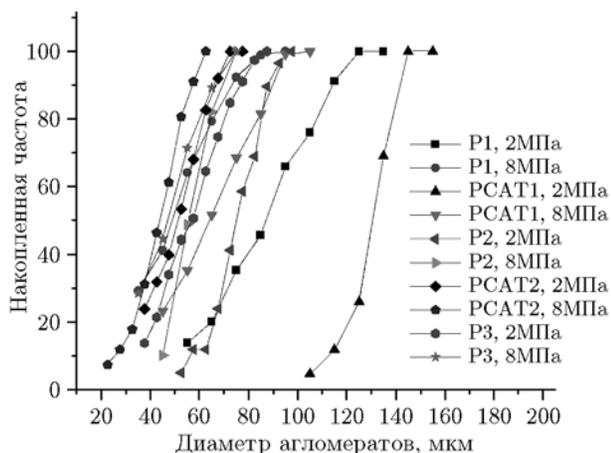


Рис. 3. Кумулятивное распределение агломератов по размерам ($QD = 35$ мм, $p = 2$ и 8 МПа)

станции гашения. Позже образовавшиеся агломераты получают тепло от уже горящих агломератов, что приводит к их фрагментации. Все эти факторы способствуют уменьшению размера агломератов.

Зависимости, представленные на рис. 3 и 4, позволяют установить общую для всех пяти исследованных топлив тенденцию: чем больше давление в камере и дистанция гашения, тем меньше диаметр агломератов. При высоком давлении крупные агломераты не успевают образоваться за короткое время нахождения частиц алюминия на поверхности горения [3, 11, 13, 24, 26, 33, 35, 40]. У топлива P1 отношение доли крупных частиц ПХА к доле мелких частиц больше, чем у других топлив с той же массовой долей твердых компонентов, а количество газа, образующегося при горении топливной матрицы, меньше, что может привести к уменьшению аэродинамической силы, действующей на горящие частицы. В топливах такого типа из-за относительно небольшого количества мелких частиц ПХА уменьшается и доля пламен, стабилизирующихся на этих мелких частицах (относительно доли пламен, стабилизирующихся на крупных частицах ПХА). Из-за этого отрыв агломератов от горячей поверхности затрудняется, что приводит к увеличению времени пребывания частиц на горячей поверхности. Это способствует образованию более крупных по размеру агломератов, что хорошо согласуется с результатами работы [33].

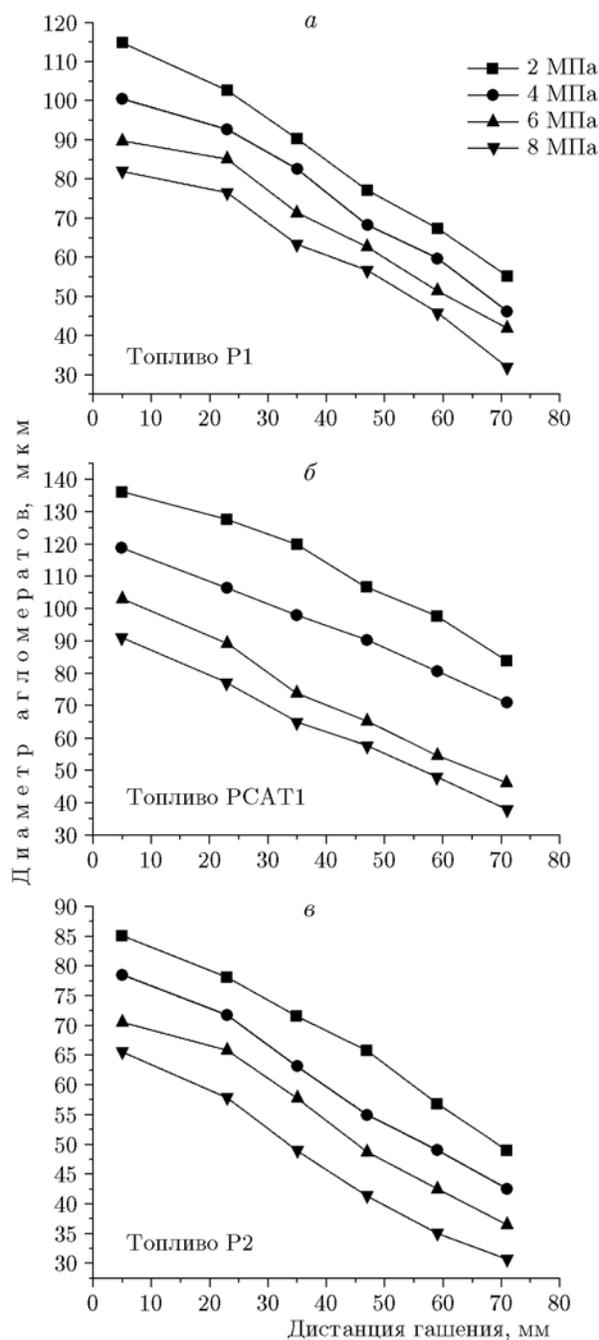


Рис. 4. Зависимость среднеарифметического диаметра (D_{10}) агломератов от дистанции гашения при различных давлениях

2.3. Влияние катализатора

Влияние количества катализатора в топливе на диаметр агломератов (D_{10}) отражено в табл. 2 (топлива PCAT1 и PCAT2). Образцы топлива PCAT1 содержат 0.21 % катализато-

Таблица 2

Влияние количества катализатора и алюминия на диаметр агломератов при разных давлениях

Топливо	Алюминий, %	Скорость горения при 7 МПа, мм/с	Катализатор, %	Диаметр агломератов при 2 МПа, мкм		Диаметр агломератов при 8 МПа, мкм	
				$QD = 5$ мм	$QD = 71$ мм	$QD = 5$ мм	$QD = 71$ мм
PCAT2	4	6.7	2.50	67	43	52	28
PCAT1	18	9.9	0.21	136	84	91	38
P2	18	7.3	0	85	52	66	31
P3	15	12.1	0	77	44	60	30

ра, общее содержание твердых компонентов составляет 86 %, а соотношение между крупными и мелкими частицами ПХА равняется 2 : 1. Предыдущие исследования показали, что наилучший каталитический эффект может быть получен при использовании небольших количеств катализатора. Точный механизм влияния массовой доли катализатора на горение топлива все еще не установлен, но некоторые попытки разобраться в этом вопросе уже предприняты. Хотя мы и не обсуждаем здесь, как изменяется скорость горения, но использование катализаторов в небольших количествах применяется для увеличения скорости горения топлива без существенного влияния на его теплопроводную способность [41]. Топлива PCAT1 и P2 отличаются только наличием небольшого количества катализатора, это позволяет исключить влияние других факторов (таких, как соотношение фракций крупных и мелких частиц ПХА, содержание алюминия и общее содержание твердых компонентов). Сравнение результатов, полученных для этих двух топлив, показало, что добавление катализатора приводит к увеличению размера агломератов. Наличие катализатора способствует росту скорости реакции между ПХА и горючим, что, в свою очередь, повышает скорость горения топлива. Однако, несмотря на увеличившуюся скорость горения, на поверхности топлива накапливается больше частиц алюминия, что связано с задержкой воспламенения, вызванной теплом, выделяющимся в передних фронтах пламен, стабилизированных на крупных частицах ПХА. Это, как показано в нашей более ранней работе [33], приводит к образованию более крупных агломератов.

По сравнению с другими топливами, исследованными в данной работе, топливо PCAT2 характеризуется иным соотношением

фракций крупных и мелких частиц ПХА, более низким содержанием алюминия и более высоким содержанием катализатора. Но тем не менее результаты для PCAT2 можно качественно сопоставить с данными для упомянутых выше составов. Обнаружено, что размер алюминиевых агломератов уменьшается при снижении массовой доли алюминия и наличии в топливе значительного количества катализатора. Катализатор добавлен в топливо вместо ПХА, поэтому при увеличении содержания катализатора в топливе количество частиц ПХА становится меньше. Это может понизить температуру горячей поверхности топлива, повлиять на воспламенение частиц алюминия и, как следствие, привести к образованию более крупных алюминиевых агломератов. Однако результаты показывают, что размер агломератов уменьшается, что связано с повышенной массовой долей ПХА в этом топливе. Можно выделить три основных эффекта. Во-первых, при снижении количества алюминия в топливе, как правило, уменьшаются и накопление частиц, и их агломерация. Во-вторых, уменьшение количества алюминия приводит к увеличению числа крупных частиц ПХА (при сохранении суммарной доли твердых компонентов в топливе), а следовательно, уменьшается зазор между соседними крупными частицами ПХА и, соответственно, размер «карманов». И в-третьих, более близкое расположение крупных частиц ПХА обуславливает и более близкое расположение образующихся вокруг них пламен, что приводит к быстрому воспламенению частиц алюминия и их агломератов. Первые два эффекта в большей степени определяются пространственным расположением частиц в топливе, а третий связан также с процессом горения, который зависит от давления. Совместное действие всех трех факторов способствует

уменьшению размеров алюминиевых агломератов.

2.4. Влияние соотношения массовых долей фракций крупных и мелких частиц ПХА

Сравнение диаметров агломератов, образующихся при $p = 8$ МПа и $QD = 5$ мм, показывает, что в случае топлива Р2 образуются агломераты меньшего размера ($D_{10} = 66$ мкм), чем в случае топлив Р1 ($D_{10} = 82$ мкм) и РСАТ1 ($D_{10} = 91$ мкм). Как было указано ранее, при большом количестве мелких частиц ПХА вблизи поверхности горения образуется значительное количество предварительно перемешанных пламен и диффузионных пламен, стабилизированных на частицах ПХА, которые действуют как локализованный источник тепла для воспламенения алюминия. При этом увеличивается подвод тепла к поверхности горения, а следовательно, и температура поверхности, что повышает вероятность воспламенения алюминия и, соответственно, препятствует образованию крупных агломератов. Поэтому в случае топлив с меньшим количеством крупных частиц ПХА образуются агломераты меньшего размера.

Примерно двукратное уменьшение размера агломератов при переходе от топлива РСАТ1 к топливу Р3 ясно показывает, что размер агломератов также зависит от общего содержания твердых компонентов. Ранее [33] мы показали, что перемещение расплавленного связующего по поверхности топлива очень сильно увеличивает мобильность мелких частиц алюминия, способствуя тем самым процессу агломерации. Однако результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют, что даже при сохранении на поверхности горения значительного потока расплавленного связующего более высокая скорость горения (из-за наличия катализатора) и более низкое содержание алюминия оказывают более сильное воздействие, что проявляется в меньшем размере агломератов при горении топлива Р3.

В случае топлив Р2, РСАТ2 и Р3 передние фронты диффузионных пламен приближаются к поверхности горения, как показано на рис. 5, что приводит к эффективному воспламенению накопившегося алюминия. Несмотря на различие составов этих топлив, их объединяет то, что на поверхности горения скапливается меньше алюминия. Частицы алюминия воспламеняются вблизи поверхности горения, го-

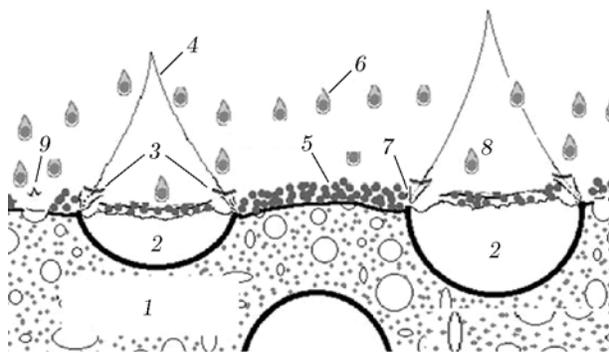


Рис. 5. Структура зоны горения алюминизированных топлив [42]:

1 — топливная матрица, состоящая из мелких частиц ПХА, алюминия и связующего, 2 — крупная частица ПХА, 3 — передний фронт диффузионного пламени, 4 — внешнее диффузионное пламя, 5 — накопленный алюминий, 6 — горение агломерированного алюминия, 7 — зона смешения, 8 — пламя ПХА, 9 — пламя, стабилизированное на мелкой частице ПХА

рят и впоследствии удаляются от поверхности горения, не давая образоваться более крупным агломератам, что и приводит к наблюдаемому уменьшению размера агломератов. Изучение влияния крупных частиц ПХА на агломерацию алюминия представляет интерес в связи с тем, что ранее этот аспект не изучался. Аналогичным образом соотношение между фракциями крупных и мелких частиц ПХА является очень важным для сравнения результатов, полученных для топлив Р1, РСАТ2 и Р3.

Анализ данных по топливам Р1, РСАТ2 и Р3 позволяет проследить влияние трех параметров. Во-первых, снижение доли фракции крупных частиц ПХА уменьшает накопление и агломерацию алюминия, как это видно на примере топлив Р1 и Р2. Во-вторых, понижение содержания алюминия ведет к уменьшению степени агломерации металла, и, в-третьих, повышенная концентрация катализатора также ведет к снижению агломерации (топливо РСАТ2).

2.5. Влияние массовой доли алюминия

Содержание алюминия в топливах РСАТ2, Р3 и Р2 составляет 4, 15 и 18 % соответственно. Размеры агломератов, образующихся при горении этих топлив, представлены в табл. 2. Составы этих топлив отличаются по общему содержанию твердых компонентов и по соотношению между крупной и мелкой фракциями

частиц ПХА. При низком давлении ($p = 2$ МПа) размеры агломератов резко увеличиваются при возрастании массовой доли алюминия, тогда как при более высоком давлении влияние массового содержания алюминия, как показано в табл. 2, значительно меньше, что хорошо согласуется с результатами, полученными для аналогичных топливных составов в работе [42]. Как обсуждалось в § 2.3, размер агломератов увеличивается при росте массовой доли алюминия в топливе. При более высоком давлении этот эффект сводится практически на нет из-за более тесного расположения пламен вблизи поверхности горения, которое способствует воспламенению одиночных частиц, а также препятствует процессу накопления. Аналогично в образцах, погашенных далеко от поверхности горения, присутствуют агломераты очень близкого размера (независимо от массовой доли алюминия в топливе).

2.6. Анализ остатков горения

Сканирующая электронная микроскопия. Анализ остатков горения с помощью сканирующего электронного микроскопа позволяет определить размер агломератов, а также их форму и структуру. На микрофотографиях (рис. 6) остатков горения, собранных при $p = 2$ МПа, хорошо видна форма агломератов. Микрофотографии подтверждают, что увеличение доли фракции крупных частиц ПХА по отношению к доле фракции его мелких частиц ведет к увеличению среднего размера агломератов, как это наблюдалось при горении других исследованных составов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), которая также имеет и другое название — электронная спектроскопия для химического анализа, в основном используется для изучения химического состава поверхности твердых тел. В данной работе этот метод применяется для определения химического состава поверхностного слоя остатков горения, а также для количественного определения атомных концентраций химических элементов в остатках горения. Результаты анализа представлены в табл. 3. В ней приведено общее содержание основных типов атомов для пяти топливных составов. Значения энергии связи и то, как она изменяется с течением времени и в зависимости от состава, свидетельствуют о том, что

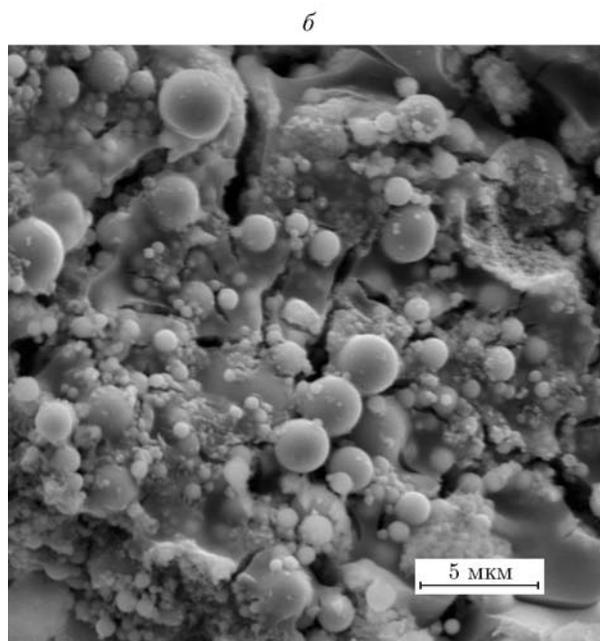
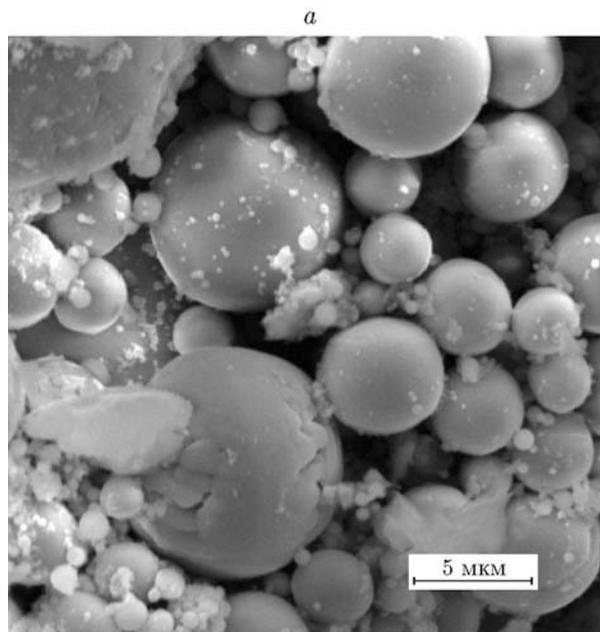


Рис. 6. Микрофотографии конденсированных продуктов горения топлив P1 (а) и P2 (б) при $p = 2$ МПа

процесс окисления протекает преимущественно при высоком давлении.

Остатки горения содержат значительное количество углерода. Микрофотографии также показали, что частицы серого цвета, т. е. алюминиевые агломераты, больше частиц белого цвета, являющихся оксидом. Состав продуктов

Таблица 3
Атомные концентрации элементов (%) в остатках горения,
полученные по результатам РФЭС-анализа

Топливо	p , МПа	C 1s	O 1s	N 1s	Al 2p	Cl 2p	Si 2p
P1	2	45.92	38.62	—	13.83	1.63	—
	8	62.53	28.04	—	6.94	2.48	—
PCAT1	2	25.47	28.44	0.98	17.76	3.14	24.22
	8	33.00	24.83	1.06	16.32	3.14	21.65
P2	2	49.33	32.02	—	16.88	1.05	0.72
	8	56.59	29.43	0.34	10.39	2.87	0.38
PCAT2	2	57.64	27.94	—	9.10	5.32	—
	8	63.28	26.36	0.26	6.44	1.68	1.97
P3	2	44.29	35.19	—	19.71	0.81	—
	8	52.02	29.70	—	14.41	2.38	1.49

горения зависит от химического состава компонентов топлива. Например, наличие углеродной цепи в составе связующего играет важную роль при горении металлического горючего, содержащегося в топливе. При более высоком давлении полибутadiен (НТРВ) отверждается, образуя стабильные графитообразные углеродные структуры. Эти структуры способствуют горению частиц алюминия, которые таким образом превращаются в оксид алюминия. Обнаруженные при анализе атомы алюминия в основном относятся к оксиду алюминия, тогда как металлический алюминий, который заключен внутри конденсированных продуктов горения, при РФЭС-анализе не обнаруживается. Анализ показывает присутствие небольшого количества атомов хлора, что связано с наличием продуктов разложения ПХА в остатках горения.

Рентгенодифракционный анализ. Порошкообразный образец для анализа помещается в пустую кювету и аккуратно уплотняется шпателем. Поэтому поверхность порошка выравнивается с помощью стеклянной пластинки. Отметим, что поверхность порошка должна быть по возможности гладкой. Рентгенодифракционный анализ проводился с помощью излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$). Рентгенодифракционные спектры [43] и полученные данные позволяют установить кристаллические фазы и их относительное содержание. Для выполнения качественного анализа использовалась база данных PDF-2 Международного центра ди-

фракционных данных. Эта база, которая основана на картотеке Объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов, содержит информацию об относительных интенсивностях наблюдаемых дифракционных пиков.

Для дальнейшей обработки данных применялось программное обеспечение под названием X'Expert High score plus. Типичные дифрактограммы остатков горения топлив P1 и P2, отобранных при $p = 2$ и 8 МПа, приведены на рис. 7, а, б. Проанализированные остатки горения состоят в основном из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и металлического алюминия. Первые две фазы представляют собой метастабильные формы оксида алюминия, а последняя — хорошо известный корунд. Количество алюминия в остатках горения свидетельствует о том, что условия высокого давления более благоприятны для горения алюминия. Кроме того, при высоких давлениях оксид алюминия находится в основном в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Между поверхностью горения и подповерхностными слоями топлива существует большой температурный градиент, что приводит к тому, что большая часть алюминия окисляется в температурном диапазоне, близком к фазовому переходу оксида алюминия. Окисление алюминия продолжается до тех пор, пока не произойдет гашение частиц, образовавшихся в процессе горения. Весь этот процесс протекает в неравновесных условиях. Это объясняет как наличие метастабильных форм оксида алюминия, так и небольшое количество корунда (стабильной формы оксида

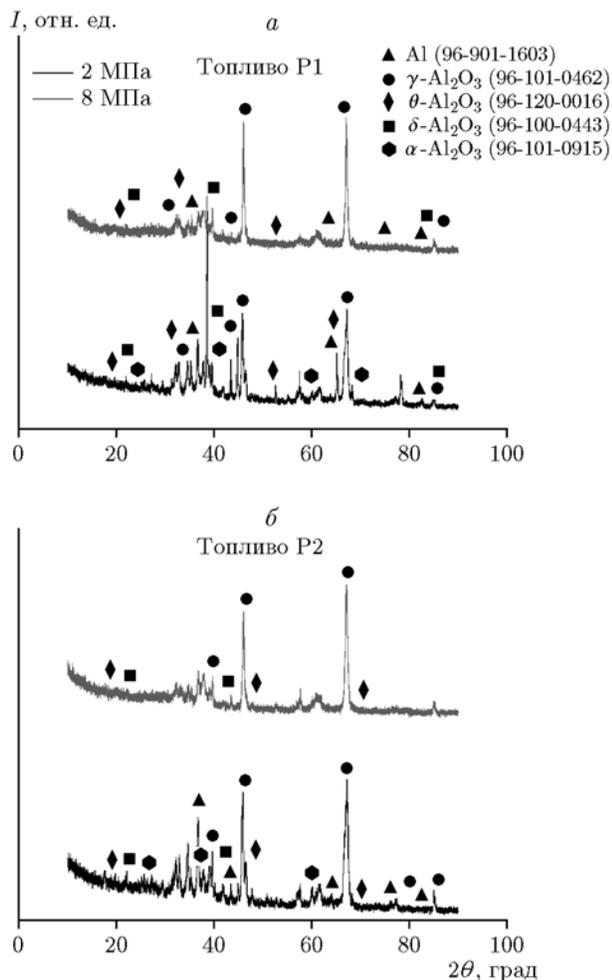


Рис. 7. Дифрактограммы агломератов алюминия и продуктов их горения

алюминия) во всех полученных образцах твердых продуктов горения.

ВЫВОДЫ

По погашенным продуктам горения был определен гранулометрический состав алюминиевых агломератов, образующихся при горении смесевых топлив на основе ПХА. С целью изучения влияния состава топлив на образование агломератов варьировались такие параметры, как содержание алюминия в топливе, общее содержание твердых компонентов, соотношение фракций крупных и мелких частиц ПХА, а также массовая доля катализатора. Эксперименты проводились в диапазоне давления $2 \div 8$ МПа при различных дистанциях гашения. Ниже приведены главные результаты этой работы.

- Для всех пяти исследованных топлив размер алюминиевых агломератов тем меньше, чем больше давление в камере сгорания, скорость горения, а также дистанция гашения. При высоком давлении короткое время пребывания частиц алюминия на поверхности горения не позволяет образоваться более крупным агломератам. При низкой скорости горения на поверхности топлива накапливается больше частиц алюминия, что приводит к образованию крупных агломератов. Более сильное накопление алюминия обусловлено задержкой воспламенения, вызванной теплом, выделяющимся в пламенах, стабилизированных на крупных частицах ПХА.

- При определенном количестве катализатора в топливе размер алюминиевых агломератов уменьшается. Высокое содержание твердых компонентов в топливе приводит к более тесному расположению пламен на поверхности горения, что способствует быстрому воспламенению алюминия и его агломератов. Увеличение доли фракции крупных частиц ПХА в топливе (за счет доли мелких частиц) приводит к образованию более крупных алюминиевых агломератов.

- В топливах с высоким содержанием алюминия при низком давлении (2 МПа) образуются более крупные агломераты, тогда как при высоком давлении размер агломератов увеличивается незначительно. Размер агломератов в образцах, погашенных далеко от поверхности горения, практически не зависит от количества алюминия в топливе. Проанализированные продукты горения состоят из одних и тех же неорганических веществ — γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , а также из металлического алюминия. Первые две фазы представляют собой метастабильные формы оксида алюминия, а последняя — это хорошо известный корунд.

- Анализ продуктов горения топлив позволяет сделать вывод о том, что в исследованном диапазоне давления высокие давления более благоприятны для горения агломератов (из-за короткого времени пребывания частиц алюминия на поверхности горения). При горении алюминизированных смесевых топлив образуются крупные расплавленные агломераты алюминия. В ракетных двигателях небольшого размера, а также в двигателях с утопленным соплом некоторая часть агломератов не может полностью сгореть (из-за температурных условий и отсутствия достаточного коли-

чества окислителя) и достигает входной части сопла. Таким образом, проблемы алюминизированных смесевых топлив, связанные с неполнотой сгорания, накоплением шлака и двухфазными потерями импульса, могут быть решены с помощью подбора состава топлив и выбора подходящих условий эксплуатации.

В проведение экспериментальной работы значительный вклад внес профессор С. Р. Чакраварти (координатор Национального центра исследований и разработок в области горения, факультет аэрокосмической техники, Индийский технологический институт Мадраса, Ченнай). Авторы выражают благодарность директору Лаборатории перспективных систем за содействие в проведении этой исследовательской работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bucher P., Ernst L., Dryer F. L., Yetter R. A., Parr T. P., Hanson-Parr D. M.** Detailed studies on the flame structure of aluminum particle combustion // *Prog. Astronaut. Aeronaut.* — 2000. — V. 185. — P. 689–722. — <https://doi.org/10.2514/5.9781600866562.0689.0722>.
2. **Price E. W.** Experimental solid rocket combustion instability // *Symp. (Int.) on Combustion.* — 1965. — V. 10, N 1. — P. 1067–1082. — [https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(65\)80247-8](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(65)80247-8).
3. **Beckstead M. W.** A summary of aluminum combustion // *RTO/VKI Special Course on Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion, RTO-EN-023-5.* — 2002. — P. 1–46.
4. **Price E. W., Sigman R. K.** Combustion of aluminized solid propellants // *Prog. Astronaut. Aeronaut.* — 2000. — V. 185. — P. 663–687. — <https://doi.org/10.2514/5.9781600866562.0689.0722>.
5. **Hermesen R. W.** Aluminum oxide particle size for solid rocket motor performance prediction // *J. Spacecr. Rockets.* — 1981. — V. 18, N 6. — P. 483–490. — <https://doi.org/10.2514/3.57845>.
6. **Sippel T. R., Son S. F., Groven L. J.** Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 1. — P. 311–321. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.08.009>.
7. **Cheung H., Cohen N. S.** Performance of solid propellants containing metal additives // *AIAA J.* — 1965. — V. 3, N 2. — P. 250–257. — <https://doi.org/10.2514/3.2838>.
8. **Maggi F., Bandera A., Galfetti L., DeLuca L. T., Jackson T. L.** Efficient solid rocket propulsion for access to space // *Acta Astronaut.* — 2010. — V. 66, N 11–12. — P. 1563–1573. — <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2009.10.012>.
9. **Geisler R. A.** Global view of the use of aluminum fuel in Solid Rocket Motors // *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Jt. Propul. Conf. Exh.* — 2002. — <https://doi.org/10.2514/6.2002-3748>.
10. **Sippel T. R., Son S. F., Groven L. J., Zhang S., Dreizin E. L.** Exploring mechanisms for agglomerate reduction in composite solid propellants with polyethylene inclusion modified aluminum // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 3. — P. 846–854. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.013>.
11. **Povinelli L. A., Rosenstein R. A.** Alumina size distributions from high-pressure composite solid-propellant combustion // *AIAA J.* — 1964. — V. 2, N 10. — P. 1754–1760. — <https://doi.org/10.2514/3.2660>.
12. **Price E. W., Sigman R. K., Sambamurthi J. R., Park C. J.** Behavior of aluminum in solid propellant combustion // *AFOSR-TR-82-0964.* — Georgia Inst. of Technology, 1982.
13. **Sambamurthi J. K., Price E. W., Sigman R. K.** Aluminum agglomeration in solid-propellant combustion // *AIAA J.* — 1984. — V. 22, N 8. — P. 1132–1138. — <https://doi.org/10.2514/3.48552>.
14. **Laredo D., Netzer D. W.** Application of optical diagnostics to particle measurements in solid propellant rocket motors and exhaust plumes // *Part. Sci. Technol.* — 1993. — V. 11, N 3–4. — P. 175–192. — <https://doi.org/10.1080/02726359308906633>.
15. **Laredo D., McCrorie II, J. D., Vaughn J. K., Netzer D. W.** Motor and plume particle size measurements in solid propellant micromotors // *J. Propul. Power.* — 1994. — V. 10, N 3. — P. 410–418. — <https://doi.org/10.2514/3.23750>.
16. **Karasev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G., Baklanov A. M., Maryasov A. G., Zarko V. E., Panfilov V. N., Levykin A. I., Sabelfeld K. K.** Formation of charged aggregates of Al₂O₃ nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 138, N 1–2. — P. 40–54. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.04.001>.
17. **Cauty F., Eradès C. J., Dese J.-M.** Light deviation based optical techniques applied to solid propellant combustion // *Prog. Propul. Phys.* — 2011. — V. 2. — P. 121–134. — <https://doi.org/10.1051/eucass/201102121>.
18. **Powers J. P., Netzer D. W.** Automatic particle sizing from rocket motor holograms // *Practical Holography VI.* — 1992. — P. 136–145. — <https://doi.org/10.1117/12.59628>.
19. **Walker J. D.** Holographic investigation of metallized solid propellant combustion in two-dimensional and three-dimensional rocket motors:

- M. S. Thesis / Naval Postgraduate School. — Monterey CA., 1987.
20. **Butler A. G.** Holographic investigation of solid propellant combustion: M. S. Thesis / Naval Postgraduate School. — Monterey, CA., 1988.
 21. **Faber D. E.** Holographic investigation of solid propellant combustion particulates: M. S. Thesis / Naval Postgraduate School. — Monterey, CA., 1983.
 22. **Guildenbecher D. R., Cooper M. A., Gill W., Stauffacher H. L., Oliver M. S., Grasser T. W.** Quantitative, three-dimensional imaging of aluminum drop combustion in solid propellant plumes via digital in-line holography // *Opt. Lett.* — 2014. — V. 39, N 17. — P. 5126–5129. — <https://doi.org/10.1364/ol.39.005126>.
 23. **DeLuca L. T.** Overview of Al-based nanoenergetic ingredients for solid rocket propulsion // *Def. Technol.* — 2018. — V. 14, N 5. — P. 357–364. — <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.06.005>.
 24. **Бабук В. А., Будный Н. Л., Ивоненко А. Н., Низяев А. А.** Моделирование характеристик конденсированных продуктов в камере сгорания // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 55–63. — DOI: 10.15372/FGV20180306.
 25. **Tanner M. W.** Multidimensional modeling of solid propellant burning rates and aluminum agglomeration and one-dimensional modeling of RDX/GAP and AP/HTPB: PhD Thesis / Brigham Young University. — 2008.
 26. **DeLuca, L. T., Maggi F., Dossi S., Weiser V., Franzin A., Gettwert V., Heintz T.** High-energy metal fuels for rocket propulsion: Characterization and performance // *Huozhayao Xuebao/Chin. J. Explos. and Propell.* — 2013. — V. 2013, N 6. — P. 1–14.
 27. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. II. Эволюция частиц при удалении от поверхности горения // *Физика горения и взрыва.* — 2000. — Т. 36, № 4. — С. 66–78.
 28. **Yuan J., Liu J., Zhou Y., Wang J., Xv T.** Aluminum agglomeration of AP/HTPB composite propellant // *Acta Astronaut.* — 2018. — V. 156. — P. 14–22. — <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2018.11.009>.
 29. **Liu T.-K., Perng H.-C., Luh S.-P., Liu F.** Aluminum agglomeration in ammonium perchlorate/cyclotrimethylenetrinitramine/aluminum/hydroxy-terminatedpolybutadiene propellant combustion // *J. Propul. Power.* — 1992. — V. 8, N 6. — P. 1177–1184. — <https://doi.org/10.2514/3.11459>.
 30. **Liu T.-K.** Experimental and model study of agglomeration of burning aluminized propellants // *J. Propul. Power.* — 2005. — V. 21, N 5. — P. 797–806. — <https://doi.org/10.2514/1.11988>.
 31. **Бабук В. А., Ивоненко А. Н., Низяев А. А.** Расчет характеристик агломератов при горении высокоэнергетических смесевых твердых топлив // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 44–56. — DOI: 10.15372/FGV20150505.
 32. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. IV. Влияние природы нитраминов на агломерацию и эффективность горения алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 78–92.
 33. **Anand K. V., Roy A., Mulla I., Balbudhe K., Jayaraman K., Chakravarthy S. R.** Experimental data and model predictions of aluminium agglomeration in ammonium perchlorate-based composite propellants including plateau-burning formulations // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 2. — P. 2139–2146. — <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.07.024>.
 34. **Lee S.-T., Price E. W., Signan R. K.** Effect of multidimensional flamelets in composite propellant combustion // *J. Propul. Power.* — 1994. — V. 10, N 6. — P. 761–768. — <https://doi.org/10.2514/3.23813>.
 35. **Jayaraman K., Chakravarthy S. R., Sarathi R.** Quench collection of nano-aluminium agglomerates from combustion of sandwiches and propellants // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 2. — P. 1941–1947. — <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.047>.
 36. **Isert S., Lane C. D., Gunduz I. E., Son S. F.** Tailoring burning rates using reactive wires in composite solid rocket propellants // *Proc. Combust. Inst.* — 2017. — V. 36, N 2. — P. 2283–2290. — <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.141>.
 37. **Maggi F., Dossi S., DeLuca L. T.** Combustion of metal agglomerates in a solid rocket core flow // *Acta Astronaut.* — 2013. — V. 92, N 2. — P. 163–171. — <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2012.04.036>.
 38. **Mullen J. C., Brewster M. Q.** Reduced agglomeration of aluminum in wide-distribution composite propellants // *J. Propul. Power.* — 2011. — V. 27, N 3. — P. 650–661. — <https://doi.org/10.2514/1.50127>.
 39. **Maggi F., Bandera A., DeLuca L. T.** Approaching solid propellant heterogeneity for agglomerate size prediction // 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Jt. Propul. Conf. Exhib. — 2010. — P. 1–11. — <https://doi.org/10.2514/6.2010-6751>.
 40. **Liu X., Ao W., Liu H., Liu P.** Aluminum agglomeration on burning surface of NEPE propellants at 3–5 MPa // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 42, N 3. — P. 260–268. — <https://doi.org/10.1002/prop.201600131>.
 41. **Kishore K., Verneker V. R. P., Sunitha M. R.** Effect of catalyst concentration on burning rate of composite solid propellants // *AIAA J.* — 1977. — V. 15, N 11. — P. 1649–1651. — <https://doi.org/10.2514/3.7466>.

42. **Weiser V., Franzin A., Gettwert V., DeLuca L. T.** Combustion of metallised ADN/GAP solid rocket propellants with focus on agglomeration effects // 5th Eur. Conf. for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS). — 2013.
43. **Xiao L., Liu J., Hao G., Ke X., Chen T., Gao H., Rong Y-bo, Jin C-su, Li J-lin, Jiang W.** Preparation and study of ultrafine flake-aluminum with high reactivity // Def. Technol. — 2017. — V. 13, N 4. — P. 234–238. — <https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.05.008>.

Поступила в редакцию 03.02.2020.

После доработки 25.06.2020.

Принята к публикации 16.07.2020.
