

ВАРИАЦИИ СОСТАВА КОМПОНЕНТОВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ТОПЛИВА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СВЯЗКИ

С. Р. Чакраварти

Индийский технологический институт, 600036 Мадрас, Ченнаи, Индия

При горении смеси частиц перхлората аммония и полибутадиеновой связки в диапазоне рабочих давлений ракетного двигателя, по-видимому, происходит большее накопление одного из компонентов на поверхности пиролиза. При низких давлениях наблюдается обогащение поверхностного слоя окислителем, а при высоких — связкой. Показано, что степень накопления окислителя становится значительно больше при меньшем размере частиц. Эти экспериментальные данные можно объяснить различием энергий активации пиролиза окислителя и связки. Влияние размера частиц объяснено в рамках допущения, что температуры поверхностей окислителя и связки практически равны в смесях с мелкодисперсными частицами, но различны в смесях с крупнодисперсными частицами. Полученные результаты имеют значение для объяснения механизма образования плато на зависимости скорости горения от давления для некоторых смесевых топлив.

ВВЕДЕНИЕ

Возникший в последнее время интерес к смесевым твердым топливам, имеющим плато на зависимости скорости горения r от давления p ($p \approx 6$ МПа), привел к поиску соответствующих составов и стремлению понять механизм процесса. Плато на кривой $r(p)$ обычно наблюдается для бимодальных топливных смесей с очень мелкодисперсными частицами перхлората аммония (ПХА) и довольно высоким содержанием окислителя [1]. Считается, что одним из факторов, способствующих появлению плато на зависимости $r(p)$, является растекание расплавленной связки по горячей поверхности топлива и образование слоя связки на поверхности частиц ПХА [2]. Поэтому представляется важным исследовать, в какой форме (в расплавленном или нерасплавленном виде) связка может накапливаться на поверхности топлива.

Согласно экспериментальным наблюдениям относительно крупные частицы ПХА выступают над уровнем поверхности горения топлива при низких давлениях и, наоборот, находятся во впадинах при высоких давлениях. Это происходит потому, что частицы ПХА при высоких давлениях горят быстрее, чем в среднем выгорает поверхность топлива, а при низких — медленнее. Фактически именно эти закономерности были учтены в модели горения смесевых топлив Бекстеда — Дерра — Прайса [3], в которой даны оценки высоты выступления (глуби-

ны утопленности) частицы ПХА относительно осредненной поверхности горения. Для относительно крупных частиц ПХА эта высота в значительной степени обусловлена их самостоятельным горением. Однако очень мелкие частицы ПХА, такие, как в бимодальных топливах с плато на зависимости скорости горения от давления, вероятно, не способны к самоподдерживающемуся горению в широком диапазоне давлений из-за чрезмерных тепловых потерь в смежные слои связки. Они могут просто подвергаться тепловому разложению.

В данной статье обсуждается возможность накопления мелкодисперсных частиц ПХА на поверхности пиролиза в случае низких давлений и, наоборот, возможность накопления связки на поверхности пиролиза при относительно высоких уровнях давления, приближенно соответствующих рабочим условиям ракетного двигателя. Эти процессы могут играть важную роль в механизме образования плато на зависимости скорости горения смесевых топлив от давления.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в диапазоне давлений $p = 2,07 \div 8,27$ МПа с тщательно подобранными топливными смесями. Прерывание процесса горения осуществлялось путем быстрого сброса давления. Метод гашения с успехом применялся различными исследовате-

лями. Скорость понижения давления, оцененная в работе [4], составляла $\approx 0,1$ МПа. Ряд исследователей, работавших в течение десятилетий с образцами на основе ПХА и полибутадиенового связующего, использованного в данной работе, установили, что такая скорость сброса давления обеспечивает получение объективной информации. В частности, не было обнаружено каких-либо заметных возмущений горения в случае использования тщательно приготовленных образцов топлива в виде «сандвичей». Потушенные образцы исследовались с помощью электронного сканирующего микроскопа (ЭСМ) для обнаружения относительного накопления окислителя или связки на поверхности пиролиза.

В данной работе изучались три смеси на основе ПХА с различными мономодальными распределениями частиц по размеру и связкой РВАН (сополимер полибутадиена, акрилонитрила и акриловой кислоты — polybutadiene acrylic acid acrylonitrile). Связка состоит из преполимера (64,14 % РВАН), пластификатора на основе диоктилового эфира адипиновой кислоты (15 % DOA) и эпоксидного отвердителя (20,86 % ЕСА). Она слегка плавится перед газификацией при температуре 500 °С. Во всех смесях массовое содержание ПХА составляло 75 %, что близко к максимально плотной упаковке частиц одинакового размера. Три диапазона размера частиц — 10 ÷ 20 (мелкие), 75 ÷ 90 (средние) и 196 ÷ 212 мкм (крупные) — соответствовали размерам ячеек сит, используемых для отсева частиц ПХА. Для получения мелкого ПХА использовался акустический рассев с разбросом размеров ячеек сит $\pm 2,5$ мкм. Для двух других размеров частиц ПХА применялся вибратор со стандартным набором сит.

Образцы сжигали при $p = 2,07, 3,79, 5,17, 6,55$ и $8,27$ МПа. Фотографии потушенных образцов сделаны с помощью электронного микроскопа при различных увеличениях. Фотографии, соответствующие образцам с частицами ПХА среднего размера, были тщательно исследованы для идентификации и маркировки частиц ПХА, регистрируемых на потушенной поверхности топлива. Расположение частиц ПХА на поверхности отмечалось вручную на прозрачном листе (диапозитиве), помещенном поверх каждой микрофотографии; изображения диапозитивов вводились в компьютер посредством сканирования. По оцифрованным изображениям определяли относительную пло-

щадь (η) той области микрофотографии, которая занята частицами ПХА.

Идентифицировать и пометить частицы ПХА на поверхности смесей с мелко- и крупнодисперсными частицами ПХА оказалось невозможным. В первом случае было слишком много частиц, расположенных очень близко друг к другу, тогда как во втором случае толстые слои связки между частицами с наплывами расплавленной связки, вероятно, затеняли границы частицы. В результате в этих случаях относительное накопление как функцию размера частиц не удалось определить с помощью цифровой обработки изображения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние давления. На рис. 1 представлены микрофотографии, полученные при 150-кратном увеличении для смеси со средним размером частиц, погашенной при низком (2,07 МПа) и высоком (8,27 МПа) давлениях. Наряду с микрофотографиями приведены соответствующие диапозитивы частиц ПХА, на которых затемненные области — это частицы ПХА. Эти области представляют собой проекции частиц ПХА с видимыми погашенными поверхностями горения при различных наклонах к углу наблюдения в микроскопе. Как видно из рис. 1, затемненные области более плотно расположены в случае низкого давления и относительно редко — при высоком давлении. Постепенное уменьшение «концентрации» затемненных поверхностей наблюдается на диапозитивах, соответствующих промежуточным давлениям.

На рис. 2 показана зависимость от давления относительной площади поверхности частиц ПХА, определенной по микрофотографиям для различных областей образца при различном увеличении (обычно использовалось по четыре микрофотографии на каждый уровень давления). Видно, что эта площадь уменьшается с ростом давления. Следовательно, степень накопления частиц ПХА на поверхности пиролиза высока при низких давлениях, тогда как накопление связки значительно при высоких давлениях.

Влияние размера частиц. На рис. 3 представлены микрофотографии, полученные для смесей с мелкими размерами частиц. Смесей были погашены при низком (2,07 МПа) и высоком (8,27 МПа) давлениях. При рассмотрении микрофотографий становится вполне оче-

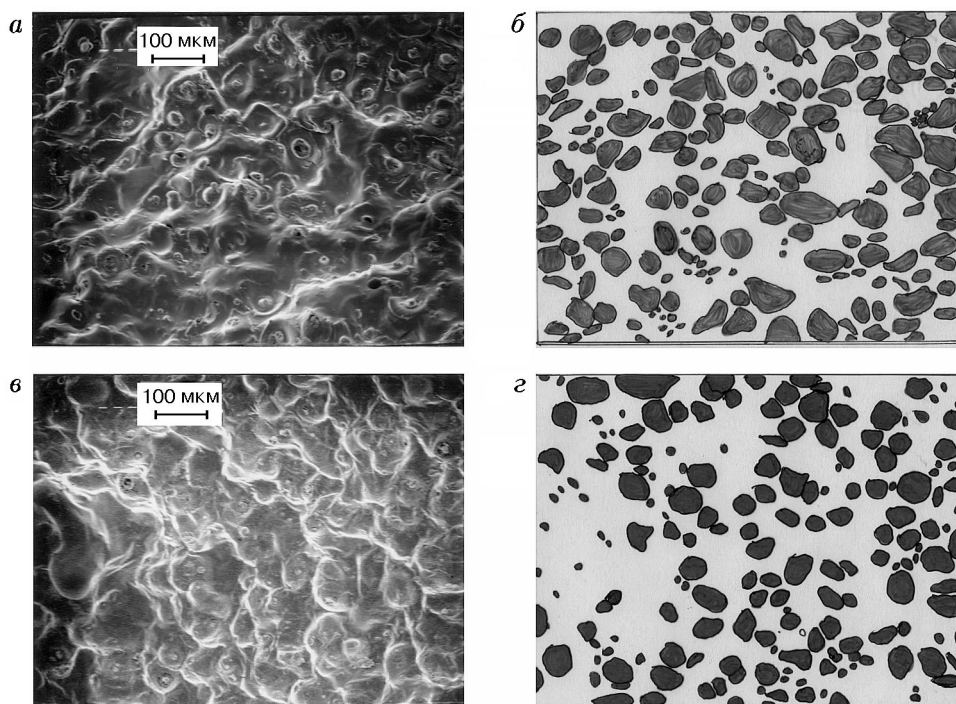


Рис. 1. Микрофотографии (*a*, *в*) и диапозитивы (*б*, *з*) с маркировкой частиц ПХА на поверхности для смеси со средним размером частиц:

a, *б* — $p = 2,07$ МПа, *в*, *з* — $p = 8,27$ МПа

видным, что накопление частиц ПХА происходит при низких давлениях (см. рис. 3,*a*); хорошо видна сухая поверхность с повышенной концентрацией частиц ПХА. С другой стороны, при высоком давлении наблюдаются волнистые структуры со случайным распределе-

нием частиц ПХА (см. рис. 3,*б*). Для смесей с крупным окислителем относительное накопление частиц ПХА при низких давлениях не столь отчетливо выражено. Однако такие смеси демонстрируют более высокую степень накопления связующего при повышенных давлениях, чем смеси с мелким ПХА.

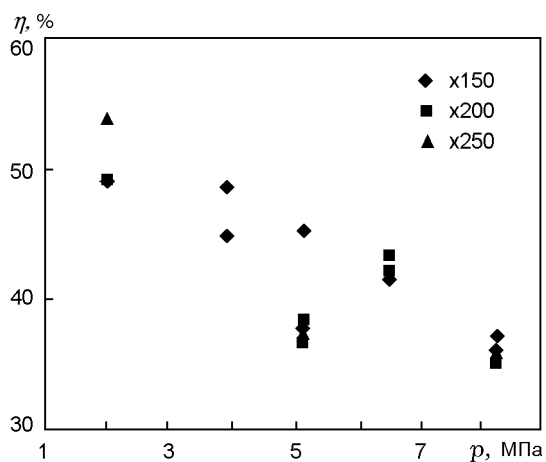


Рис. 2. Зависимость относительной площади поверхности частиц ПХА (η) от давления для потушенных образцов смесей со средним размером частиц

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Пиролиз окислителя и связки можно описать законом Аррениуса и представить в виде прямых линий в координатах «логарифм скорости пиролиза (r) — обратная температура $1/T$ ». Эти два компонента топлива имеют различные энергии активации пиролиза, причем $E_{s,ox} > E_{s,b}$ [3]. Здесь T соответствует температуре поверхности пиролизуемого образца, а энергии активации — пиролизу поверхности. При этом последние равны половине энергии активации для объемной реакции. На рис. 4 схематично показаны графики аррениусовской зависимости для пиролиза ПХА и связки.

Средняя температура поверхности топлива увеличивается с давлением. Хотя это уве-

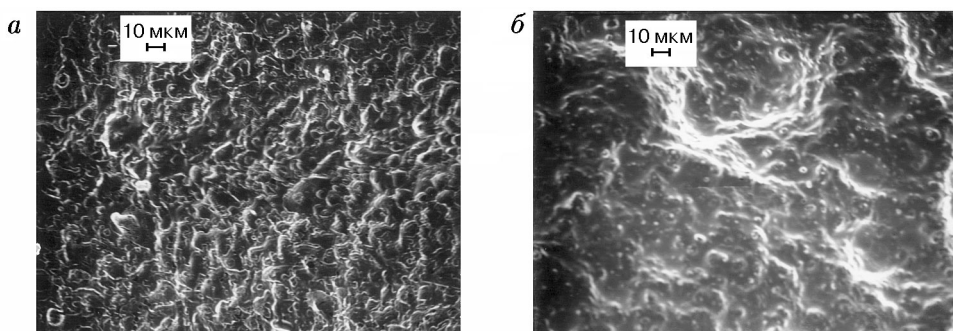


Рис. 3. Накопление мелких частиц ПХА на горячей поверхности при $p = 2,07$ (а) и $8,27$ МПа (б)

личение составляет примерно $50 \div 100$ °С при росте давления в диапазоне $2 \div 7$ МПа [5], пренебрегать им не следует. Заметим, что на рис. 4 низкие давления соответствуют высоким значениям $1/T$, и наоборот.

Важно отметить, что в данном анализе предполагается, что зависимости $\ln r$ — $1/T$, соответствующие пиролизу окислителя и связки

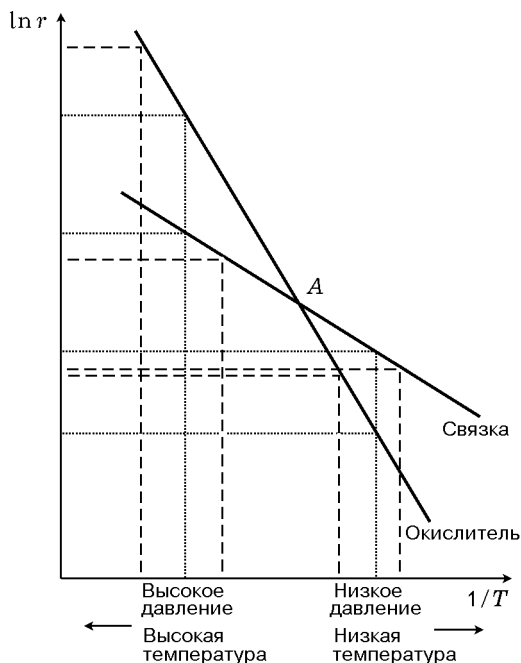


Рис. 4. Законы скорости пиролиза (схема) для окислителя и связки в твердом топливе; $E_{s,ox} > E_{s,b}$:

пунктирные линии — мелкодисперсные частицы в смеси (почти совпадающие температуры), штриховые линии — крупные частицы в смеси (хорошо различимые температуры; $T_{s,ox} > T_{s,b}$)

зующего, пересекаются в промежуточном диапазоне давлений (см. рис. 4). Чтобы подтвердить это предположение, требуется знать не только энергии активации, но и значения предэкспоненциальных множителей в аррениусовских выражениях для скоростей пиролиза обоих компонентов. Опубликованные данные недостаточно надежны. Однако наблюдаемые в эксперименте факты накопления зерен ПХА на горячей поверхности — их выступание над средним уровнем — при низких давлениях, равно как и ускоренное расходование при высоких давлениях, говорят в пользу сделанного допущения (этого достаточно для обсуждения на качественном уровне). Конечно, эти рассуждения нельзя признать справедливыми для любой комбинации компонентов — например, при использовании связующих, пиролизующихся при относительно низких температурах, в частности полисульфида или NMMO (3-метил, 3-нитрооксиметиллоксетан). В этом случае кривые пиролиза будут пересекаться вблизи одного из граничных значений рассмотренного здесь интервала температур поверхности (интервала давлений), и интерпретация будет иной.

Имея в виду вышеизложенное, рассмотрим случай низких давлений (т. е. высоких значений $1/T$) для комбинации ПХА/РВАН. Как видно из рис. 4, скорость пиролиза ПХА ниже, чем у связки, что приводит к накоплению частиц ПХА на поверхности пиролиза. С другой стороны, при высоких давлениях (т. е. при малых значениях $1/T$) может происходить обратное, т. е. скорость пиролиза связки окажется меньше, чем у ПХА, что приведет к накоплению связки на поверхности пиролиза. Это соответствует экспериментальным данным на рис. 1 и 2.

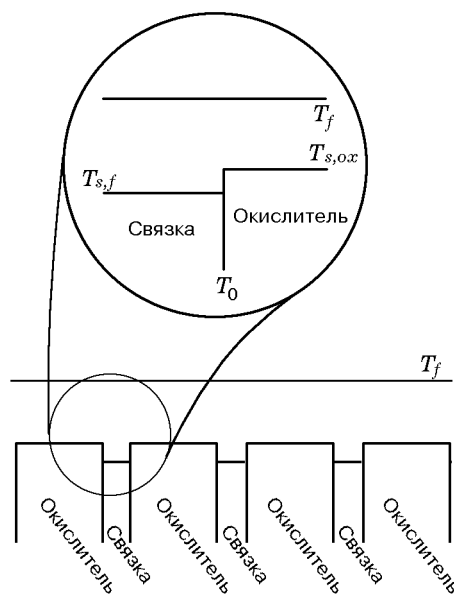


Рис. 5. Модель пиролиза составного пластинчатого образца (по [7])

В приведенных выше рассуждениях температура поверхности для частиц окислителя и связки считалась одинаковой при данном давлении (пунктирная линия на рис. 4). Это соображение справедливо только для очень мелких частиц ПХА, когда различие температур поверхностей окислителя и связки невелико. Однако если частицы ПХА достаточно крупные, температуры поверхностей ПХА и связки будут заметно различаться. Принято считать, что $T_{s, \text{ПХА}} > T_{s, b}$ (с отличием приблизительно на 100 К) в широком диапазоне параметров [5]. Следовательно, относительные скорости пиролиза ПХА и связки при двух различных значениях $1/T$ (штриховые линии на рис. 4) можно рассматривать как достаточно близкие друг к другу. Тогда в соответствии с рис. 4 для больших частиц при низких давлениях (т. е. при больших значениях $1/T$) различие в скоростях пиролиза связки и ПХА уменьшается, а при высоких давлениях (т. е. при малых значениях $1/T$) это различие увеличивается. Это означает, что в случае крупных частиц должна реализоваться значительно более высокая степень накопления связки, нежели в случае мелких.

Вышеприведенные рассуждения качественно подтверждаются экспериментальными наблюдениями, независимо от конкретного диапазона значений $1/T$, где линии пиролиза ПХА и связки пересекаются. Конкретный

диапазон пересечения линий может влиять на количественную точность этих доводов.

Процесс накопления одного компонента относительно другого при различных давлениях был назван Е. Прайсом «диспропорционированием» и кратко рассмотрен в [6]. Данная работа включает развитие этих идей с целью учета влияния размера частиц и представления экспериментальных данных, подтверждающих выводы, полученные из вышеприведенных рассуждений.

Отметим, что диспропорционирование — естественный путь сохранения отношения окислитель/горючее в газовой фазе таким же, как и в конденсированной фазе. Это можно показать в рамках принятого в [7] подхода (рис. 5), который описывает пиролиз квазиодномерной модельной системы с чередующимися пластинами окислителя и связки. Сравним отношения окислитель/горючее в конденсированной и газовой фазах. Используя обозначения работы [7], отношение окислитель/горючее в смеси газообразных продуктов пиролиза, рассчитанное на единицу ширины пластин окислителя и топлива (α), запишем в виде

$$\alpha = \frac{m_{ox}}{m_b} = \frac{[A_{ox} \exp(-E_{s,ox}/R_u T_{s,ox})] d_{ox}}{[A_b \exp(-E_{s,b}/R_u T_{s,b})] d_b}.$$

Здесь A — предэкспонент в законе Аррениуса, d — толщина пластины, E_s — энергия активации, m — массовая скорость потока газообразных продуктов пиролиза на единицу ширины пластины, R_u — универсальная газовая постоянная, T_s — температура поверхности; индексы b и ox относятся к связке и окислителю соответственно.

Отношение окислитель/горючее в конденсированной фазе на единицу ширины пластин окислителя и топлива (β) запишем как

$$\beta = \frac{M_{ox}}{M_b} = \frac{\rho_{ox} d_{ox}}{\rho_b d_b},$$

где M_{ox} , M_b — соответственно массы пластин окислителя и топлива на единицу ширины пластин, ρ — плотность к-фазы. Сравнивая α и β , имеем

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{[A_{ox} \exp(-E_{s,ox}/R_u T_{s,ox})]/\rho_{ox}}{[A_b \exp(-E_{s,b}/R_u T_{s,b})]/\rho_b} = \frac{r_{ox}}{r_b},$$

где $m = \rho r d = A \exp(-E_s/R_u T_s) d$ для пиролиза как окислителя, так и связки.

Условие $r_{ox}/r_b = 1$ означает, что пластины окислителя и горючего пиролизуются с одинаковой скоростью. В работе [7] было сделано предположение $r_{ox} = r_b$ и показано, что компонент с более низкой скоростью пиролиза должен «высовываться» ближе к источнику тепла (пламени), чтобы достичь соответственно более высокой температуры поверхности и быть способным пиролизироваться так же быстро, как и другой компонент. Как следует из предыдущего обсуждения (вывод условия α/β), при таких стационарных условиях отношение окислитель/горючее для газа будет таким же, как и это отношение для конденсированной фазы. Другими словами, в стационарных условиях один из компонентов больше накапливается на поверхности и это позволяет сохранить одинаковым отношение окислитель/горючее в газовой и конденсированной фазах. На практике, если компонент присутствует в виде частиц, это может привести к предельному случаю — выбросу накапливающегося гетерогенного компонента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролиз смесей частиц окислителя и полимерной связки отмечен большим накоплением одного компонента относительно другого на поверхности пиролиза в зависимости от температур их поверхностей и, в свою очередь, от окружающего давления. Накопление частиц ПХА наиболее выражено при низких давлениях, а слои связки накапливаются при высоких давлениях. Размер частицы окислителя также оказывает влияние на относительное накопление компонентов. Полученные результаты важны для объяснения плато на зависимости скорости горения от давления у топлив, содержащих смесь мелкодисперсных частиц ПХА и связки. Эти результаты объясняются, главным образом, различием энергий активации пиролиза этих двух компонентов. Смеси с достаточно крупными частицами окислителя имеют отчетливо различающиеся температуры поверхности для обоих компонен-

тов; это различие влияет на их относительное накопление на поверхности пиролиза. В рамках квазиодномерного подхода показано, что если оба компонента пиролизуются с равными скоростями в стационарном режиме, то накопление одного компонента относительно другого происходит таким образом, что отношение окислитель/горючее сохраняется одинаковым в газовой и конденсированной фазах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cohen N. S. and Hightower J. O.** An explanation for anomalous combustion behaviour in composite propellants // Proc. of the 29th JANNAF Combustion Meeting, CPIA. Baltimore, MD: Johns Hopkins University, 1992.
2. **Chakravarthy S. R., Price E. W., and Sigman R. K.** Binder melt flow effects in the combustion of AP-NC binder composite propellants // AIAA Paper N 95-2710. 1995.
3. **Beckstead M. W., Derr R. L., and Price C. F.** A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames // AIAA Journal. 1970. V. 8, N 12. P. 2200–2207.
4. **Boggs T. L., Price E. W., and Zurn D. E.** The deflagration of pure and isomorphously doped ammonium perchlorate // Proc. of the Thirteenth Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1971. P. 995–1008.
5. **Zanotti C. and Volpi A.** Measuring thermodynamic properties of burning propellants // Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants. Ch. 5. L. De Luca, E. W. Price, and M. Summerfield (Eds). Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143. Washington, DC: AIAA, 1992. P. 145–196.
6. **Price E. W., Chakravarthy S. R., Sigman R. K., and Freeman J. M.** Pressure dependence of burning rate of ammonium perchlorate — hydrocarbon binder solid propellants // AIAA Paper N 97-3106. 1997.
7. **Deur J. M. and Price E. W.** Steady state one-dimensional pyrolysis of oxidiser-binder laminates // AIAA Paper N 86-1446. 1986.

Поступила в редакцию 24/XII 1999 г.