

## СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ С ШИРОКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ОКИСЛИТЕЛЯ ПО РАЗМЕРАМ

М. К. Брюстер, Дж. К. Муллен

Университет Иллинойса, 61801 Урбана, Иллинойс, США, brewster@illinois.edu

Экспериментально исследована скорость горения смесевых топлив на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), алюминия (Al) и перхлората аммония (AP) с широким распределением частиц AP по размерам. Исследованы как двумерные слоевые системы, так и трехмерные смесевые топлива. Очень мелкий перхлорат аммония FAP (fine AP, 2 мкм) при соотношении FAP/связующее 75/25 использован либо в трехмерных топливах наряду с частицами крупного перхлората аммония CAP (coarse AP, >200 мкм), либо в прессованных пластинах AP, моделирующих частицы CAP в слоевых двумерных системах с избытком окислителя. Показано, что, хотя алюминий не оказывает значительного влияния на структуру пламени системы AP/связующее, в зависимости от давления его присутствие может приводить как к увеличению скорости горения за счет теплоприхода излучением из пламени, так и к ее уменьшению вследствие расходования тепла на инертный нагрев частиц Al (в конкуренции с кондуктивной передачей тепла от пламени к топливу). В целом структура пламени алюминизированной слоевой системы AP/связующее подобна таковой для безметалльных слоевых систем, с небольшими различиями. Температура предварительно перемешанного одномерного пламени матрицы FAP/НТРВ недостаточна для воспламенения алюминия, но достаточно высока для поддержания горения матрицы в самоподдерживающемся режиме при наличии умеренного по величине внешнего потока излучения, который обеспечивается алюминием, воспламеняющимся ниже по потоку в пламени CAP/матрицы. Пламя системы CAP/матрица в зависимости от давления и толщины слоя горючего существует либо в режиме разделенных диффузионных пламен, либо в режиме слитого, частично предварительно перемешанного пламени. В терминах числа Пекле найдена корреляция между показателем степени в зависимости скорости горения от давления и реализацией режима пламени CAP/матрица в зависимости от давления. Это соответствует простой теории, основанной на сохранении скалярной величины, связывающей мгновенные (текущие) массовые доли компонентов реагирующей смеси.

Ключевые слова: скорость горения, смесевое топливо, перхлорат аммония, слоевой, алюминизированный.

### ВВЕДЕНИЕ

Баллистические характеристики топлив с широким бимодальным распределением частиц перхлората аммония (AP) по размерам представляют интерес в связи с принципиальной возможностью проектирования топлив с зависимостью скорости горения от давления, которая содержит горизонтальный участок, называемый плато [1], или даже два плато [2]. Пока мало что известно об основных механизмах, управляющих скоростью горения топлив с существенно полидисперсными компонентами, кроме того факта, что большую роль играет структура газофазного пламени. Отметим, что процессы в конденсированной фазе

также важны при определении скорости горения, в основном через зависимость скорости химических реакций от температуры поверхности, которая сильно зависит от теплопередачи из газового пламени. Поскольку до настоящего времени сведений о процессах в конденсированной фазе очень немного, в данной статье внимание сосредоточено на газовой фазе, именно она наиболее чувствительна к вариациям изменяемых внешним образом переменных — давления и размерных характеристик системы AP/связующее.

Возможно, что алюминий, введение которого в состав топлива обычно дает положительный эффект (за исключением случаев, когда требуется уменьшить дымообразование), также значительно влияет на скорость горения. В работах [3–10] исследованы скорость го-

M. Q. Brewster, J. C. Mullen.  
Department of Mechanical Science and Engineering,  
University of Illinois, 61801 Urbana, IL, USA.

рения и структура пламени композиций с широким распределением частиц компонентов по размерам, но в них рассмотрены в основном топлива без алюминия. Поэтому существует потребность в систематическом изучении скорости горения алюминизированных смесевых топлив с широким распределением частиц АР по размерам.

Структура пламени играет ключевую роль в реализации величины скорости горения смесевых топлив на основе АР, поскольку именно соотношение между предварительно перемешанными и неперемешанными пламенами, связанными соответственно с мелкими и крупными частицами АР, определяет скорость горения топлива. В 1994 и 1996 гг. в основополагающих работах Билгера с соавторами были сделаны крупные шаги в плане математического описания [11] и компьютерной реализации [12] этих представлений. В работах [11, 12] к описанию смесового твердого топлива была применена теория, основанная на сохранении скалярной величины, связывающей мгновенные (текущие) массовые доли компонентов реагирующей смеси при надлежащих граничных условиях (постоянный поток), совместимых с условиями конечного числа Пекле  $Pe$ . Безразмерное число Пекле количественно характеризует структуру пламени, относящегося к частицам АР.

Для топлив с широким распределением АР по размерам частицы мелкого АР (FAP) зачастую настолько малы, что при типичных давлениях ( $<100$  атм) они горят в режиме малых чисел Пекле ( $Pe \ll 1$ ) при наличии предварительно перемешанного кинетически-лимитируемого пламени, образованного в результате взаимодействия газообразных продуктов разложения FAP и окружающего углеводородного (hydrocarbon, сокращенно HC) горючего — связующего. С другой стороны, частицы крупного АР (CAP), имеющие типичный размер  $200 \div 400$  мкм, горят (по крайней мере, часть полного времени) в режиме больших чисел Пекле ( $Pe \gg 1$ ). Этому режиму соответствует диффузионное пламя, образованное взаимодействием частиц CAP с окружающей матрицей FAP/связующее, и частично предварительно перемешанное пламя в передовых участках фронта горения (так называемое leading edge flame — LEF). Использование топлив с существенно различными размерами частиц (FAP и CAP) позволяет упростить анализ

структуры пламени и создать контролируемые условия их изучения. Однако имеются трудности, обусловленные влиянием алюминия, а также «нестационарным трехмерным» поведением смесевых топлив (далее для упрощения пишем «трехмерные смесевые топлива»).

Нестационарные трехмерные эффекты при горении смесевых топлив, связанные с крупными частицами АР, могут быть в основном устранены в экспериментах со слоевыми системами, и это дает возможность систематически исследовать скорость горения и структуру пламени топлив АР/НС (см. недавние обзоры [13, 14]). В этих экспериментах частицы CAP замещаются плоскими пластинами из прессованного мелкого АР. Структура пламени становится двумерной и стационарной (или почти таковой). На протяжении нескольких десятилетий (см. работы [3–9]) слоевые системы широко использовались для изучения скорости горения и структуры погашенных поверхностей, а также для определения границ областей параметров вида «горит/не горит». В [3–9] было установлено, что давление и пространственный масштаб гетерогенности АР/горючее являются ключевыми параметрами, определяющими структуру пламени и скорость горения. В работе [15] оптическими методами диагностики слоевых систем показана уникальная способность перхлората аммония формировать вблизи поверхности топлива при взаимодействии с углеводородным связующим мощные диффузионные пламена. В недавних работах [16–19] слоевые системы и методы оптической диагностики в сочетании со скоростной съемкой использованы для одновременного наблюдения структуры поверхности горения и газофазных пламен непосредственно в процессе горения. Во всех упомянутых работах была установлена связь между скоростью горения и структурой пламени как для безметалльных, так и для алюминизированных слоевых систем. Основные результаты суммированы ниже.

Прежде всего, рассмотрим данные по скорости горения и структуре пламени безметалльных композиций, включая слоевые системы и смесевые топлива. Набор данных для матрицы FAP/НС (при вариации соотношения FAP/связующее от 50/50 до 70/30 и размере частиц FAP вплоть до 2 мкм) представлен в статьях [3–9]. Результаты по ско-

рости горения и структуре поверхности горения слоевых систем опубликованы в [3, 7, 9]; в [7] приведены фотографии структуры пламени. В этих работах привлекает внимание наличие максимума скорости горения при некоторой толщине слоя горючего, соответствующей «максимуму взаимодействия». В рамках настоящей работы (объяснение дано ниже) это соответствует слиянию диффузионных пламен САР/матрица. Другим примечательным фактом было обнаружение режимов горения с отрицательной (*mesa*) и нулевой (*plateau*) зависимостью скорости горения от давления. Так, в [3] для слоевой системы с соотношением  $\text{FAP}/\text{НТРВ}$  65/35 в интервале давлений  $p = 15 \div 30$  атм зарегистрировано отрицательное значение показателя степени в зависимости скорости горения от давления (НТРВ — полибутадиен с концевыми гидроксильными группами). Экспериментальные данные были аппроксимированы прямой линией с участком, имеющим отрицательный угол наклона и обозначенным термином «*меза*». В [7] при тех же условиях эта особенность (и, по-видимому, те же самые экспериментальные точки) была интерпретирована как плато и соответствующим образом изменена аппроксимация кривой. Необходимо отметить, что указанная особенность (*меза/плато*) закона горения проявляется в том самом ограниченном диапазоне давлений, в котором матрица способна к самостоятельному горению. Это важно для понимания механизма горения слоевых систем. Диапазон давлений, соответствующий наличию плато, в [7] характеризуется как «слегка превышающий предел, ниже которого происходит погасание матрицы». Это утверждение представляется корректным для 10-микронного FAP. Но для 2-микронного FAP погасание начинается при  $p = 35$  атм, а плато регистрируется ниже этого давления, т. е. в диапазоне, контролируемом горением матрицы, а не в диапазоне, соответствующем ее погасанию. Поэтому можно предположить, что *меза*- или *плато*-режимы горения могут быть реализованы для композиций с широким бимодальным распределением AP по размерам в диапазоне давлений, в котором матрица еще может гореть самостоятельно, но уже находится вблизи границы области устойчивого горения. Поскольку такое критичное поведение горения зависит от соотношения FAP/связующее, представляет интерес исследовать топлива с широким рас-

пределением AP по размерам именно при вариации этого соотношения. Наибольшее отношение FAP/связующее в [3–9] составило 70/30. Достижение более высоких значений возможно, но затруднительно из-за приближения к предельному содержанию твердых компонентов в топливной массе. При увеличении отношения FAP/связующее процесс горения системы может существенно измениться даже при малом изменении содержания FAP. При некотором отношении FAP/связующее горение матрицы становится самоподдерживающимся. Поэтому представляют интерес и заслуживают особого внимания характеристики горения матрицы с высоким отношением FAP/связующее.

Структура пламени высоконаполненных твердыми компонентами слоевых безметаллических композиций с FAP/НТРВ 75/25 в виде слоевой системы с центральным слоем, содержащим горючее-матрицу, и боковыми слоями из прессованного САР с избыточной (по отношению к стехиометрии) толщиной была исследована в [18, 19] с применением одновременной визуализации газового пламени и поверхности горения. Обнаружено, что для пламени композиции САР/горючая матрица характерны два режима: при высоких давлениях ( $p$ ) и больших толщинах слоя горючего ( $L$ ) реализуется диффузионная разделенная структура пламени, а при низких значениях  $p$  и  $L$  — слитая, частично предварительно перемешанная структура. При вариации параметров происходит смена режимов горения. На рис. 1 показаны области существования двух режимов с переходной зоной между ними, представленной в виде граничной линии, хотя очевидно, что поведение системы не может внезапно измениться при достижении границы. В некоторой степени произвольное определение границы обсуждалось в работах [18, 19]. При высоких давлениях границу перехода при горении алюминизированных слоевых систем найти сравнительно трудно, поэтому на рис. 1 она изображена в виде переходной области (заштрихованной зоны).

При достаточно высоких давлениях, как было найдено, скорость горения достигает максимума при толщине слоя горючего, соответствующей слиянию диффузионных пламен САР/горючая матрица. Таким образом, многими авторами получено количественное экспериментальное доказательство корреляции и причинно-следственной связи между структу-

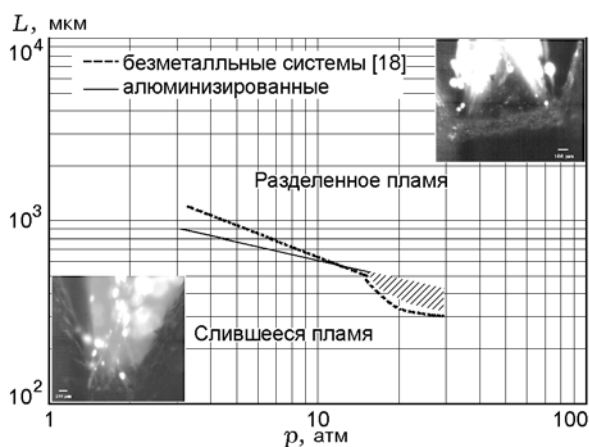


Рис. 1. Карта режимов структуры пламени слоевой системы САР/матрица:

внутренний слой системы — богатая горючим матрица 75/25 FAP(2 мкм)/НТРВ-связующее, внешние слои — САР избыточной (по отношению к стехиометрии) толщины; штриховая линия — граница для безметалльных систем [18]

рой пламени и скоростью горения, по крайней мере, для неалюминизированных топлив.

Структура пламени алюминизированных слоевых систем с варьируемой толщиной центрального слоя и избыточными внешними слоями САР была исследована в [20]. Обнаружено ее подобие структуре пламени аналогичных безметалльных систем [18, 19] несмотря на присутствие алюминия. На рис. 1 показана граница, разделяющая режимы разделенных и слившихся пламен для металлизированных систем. Эта граница, однако, не совсем совпадает с границей для безметалльных систем: угол наклона граничной линии для алюминизированных систем меньше. Такое различие, вероятно, обусловлено разницей абсолютных значений скорости горения систем при наличии либо отсутствии алюминия и будет обсуждено ниже. Цель данной работы — исследовать влияние алюминия на скорость горения топлива специфического состава, содержащего окислитель с широким распределением частиц по размерам, и по возможности объяснить это влияние, используя ранее описанные представления о тенденциях изменения структуры пламени [20].

## СОСТАВ ТОПЛИВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Базовая композиция смесового топлива состояла (по массе) из 70 % АР, 16 % А1 и

14 % связующего НТРВ, отвержденного с помощью IPDI (isophorone diisocyanate = изофрондиизоцианат). Из 70 % суммарного количества АР в топливе 44 % (близко к предельному значению) представлено частицами FAP 2-микронного размера и 26 % — частицами САР. Соответственно состав содержащего карманов, т. е. вещества в промежутках между частицами САР, был следующим: 31 % А1, 52 % FAP и 17 % связующего, что дает соотношение FAP/НТРВ 75/25. Таким образом, исследованная композиция оказалась довольно уникальной в плане высокого наполнения связующего мелкодисперсным окислителем (FAP). Слоевые системы были сформированы путем замены частиц САР пластинами из прессованного АР. Чтобы исследовать влияние алюминия, использовали вариант рецептуры с уменьшенным с 31 до 15 % содержанием А1 в слое горючего (обеспечивая соотношение АР/связующее 75/25).

Алюминизированную матрицу FAP/связующее готовили путем смешения неотвержденного связующего с отверждающим агентом IPDI. Связующее состояло из преполимера НТРВ марки R45M с введенными добавками DOA (dioctyl adipate = диоктиладипат), ODI (octadecyl isocyanate = октадецилизоцианат) и Teranol (или НХ-878, продукт взаимодействия тетраэтиленпентамина, акрилонитрила и глицидного спирта). В неотвержденное связующее НТРВ предварительно вводили 76 % 2-микронного FAP, что близко к предельному значению содержания твердых мономодальных частиц АР. После введения IPDI содержание FAP составляло 74.5 %. Затем в матрицу добавляли алюминиевый порошок марки Н-15 фирмы Valimet (сферические частицы номинального размера 15 мкм) и тщательно перемешивали. Матрицу с алюминием помещали в вакуум, как минимум, на 1 ч для удаления пузырьков воздуха и уменьшения пористости топлива. Отверждение полимерной матрицы проводили в нагревательном шкафу при температуре 338 К в течение 7 дней при атмосферном давлении.

Слоевые топлива изготавливали по методике [6, 7]. Внешние слои в форме дисков прессовали из 200-микронного САР при  $p = 170$  МПа в течение не менее 30 мин. По завершении стадии дегазации алюминизированную топливную матрицу, играющую роль внутреннего слоя горючего, помещали между

САР-дисками, обеспечивая требуемую толщину слоя прокладками-разделителями, и проводили отверждение. В результате получали трехслойные системы общей толщиной  $1 \div 3$  мм, толщина внутреннего слоя горючего варьировала от 0.05 до 1.25 мм.

Подобным образом изготавливали смеси топлива, содержащие частицы АР с широким бимодальным распределением по размерам. Использовали два вида САР — с частицами размером 200 и 400 мкм, все остальные компоненты смесей были одинаковыми. Поскольку скорости горения обоих топлив очень близки, в дальнейшем приводятся результаты только для топлива с 200-микронным САР.

Из отвержденного топлива вырезали образцы прямоугольного сечения высотой 4.5 мм (в направлении распространения горения) и глубиной 3 мм. Ширину (толщину) образцов варьировали от 1 до 3 мм. Боковые поверхности образца (параллельные оси наблюдения камеры) были бронированы эпоксидным клеем или вазелином. В случае слоевых образцов боковые поверхности образованы САР-слоями. Тыльная сторона (поверхность) образцов смеси топлива также была бронирована.

Образцы сжигали в сосуде с окнами. Для удаления продуктов горения (продувки сосуда), а также накачки сосуда до требуемого давления ( $3 \div 40$  атм) использовали азот. Образец поджигали  $\text{CO}_2$ -лазером с верхней поверхности. После зажигания лазер выключали, чтобы исследовать самоподдерживающееся горение образца.

Скорость горения определяли оптическим методом по изображениям, получаемым с помощью скоростной CMOS-камеры Phantom V7.0. Использование фотографического мехгармошки системы Nikon позволило достичь масштаба съемки 3 мкм/пиксел. Скорость съемки — до 10 000 кадр/с, время экспозиции — 2 мкс или больше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены данные настоящей работы по скорости горения  $r_b$  алюминизированных слоевых систем в сравнении с ранее опубликованными данными [18, 19] для безметалльных систем во всем диапазоне исследованных толщин слоя горючего, чтобы составить общее представление о влиянии алюминия. Несмотря на значительный разброс точек,

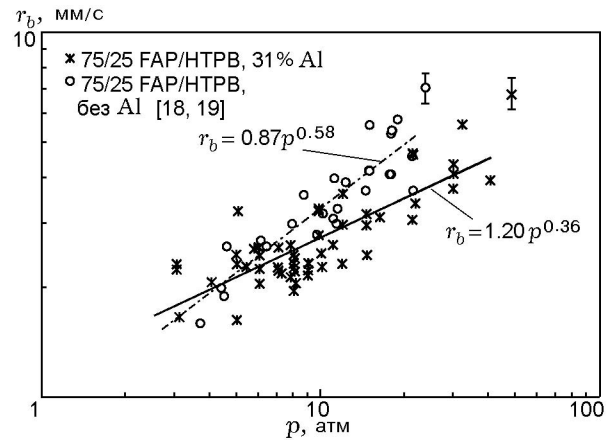


Рис. 2. Сравнение скоростей горения металлизированных (данные настоящей работы) и безметаллических [18, 19] слоевых систем

на рис. 2 ясно видно заметное различие показателей степени в зависимости скорости горения от давления для алюминизированных и безметаллических систем. Присутствие алюминия снижает этот показатель с 0.58 до 0.36, при этом скорость горения алюминизированных топлив по сравнению с безметаллическими несколько ниже при  $p > 5$  атм и несколько выше при  $p < 4$  атм. Формально этот эффект можно объяснить тем, что алюминий либо горит, либо не горит в пламенах АР/связующее, которые в основном (первоначально) задают уровень скорости горения.

В [21] был замечен и детально обсужден тот факт, что алюминий не воспламеняется до тех пор, пока не достигнет внешней поверхности пламени САР/матрица. Алюминий не участвует непосредственно ни во внутреннем, предварительно перемешанном пламени FAP/связующее, ни во внешнем пламени САР/матрица. Его влияние главным образом термическое и проявляется двояко: алюминий до воспламенения играет роль стока тепла и забирает часть энергии пламен АР/НС, а после воспламенения служит источником теплового излучения. Является ли алюминий источником или стоком тепла, увеличивая или уменьшая при этом скорость горения, определяется уровнем давления. При  $p < 4$  атм пламена АР/НС располагаются относительно далеко от поверхности, кондуктивный поток тепла от них невелик, и поэтому любое увеличение теплопередачи к поверхности топлива за счет излучения (например, от горящего алюминия) заметно влияет на скорость горения. Скорость го-

рения алюминизированных слоевых систем по сравнению с безметалльными выше, несмотря на потери тепла на прогрев алюминия. При  $p > 5$  атм имеет место обратный эффект. С ростом давления пламя АР/НС приближается к поверхности, что приводит к увеличению кондуктивного потока тепла и скорости горения. Радиационный (лучистый) поток тепла от алюминия, горящего вдали от поверхности, слабо зависит от давления и при возрастании давления мало увеличивается по сравнению с кондуктивным потоком тепла от пламени АР/НС. Эффект инертного прогрева алюминия обуславливает снижение скорости горения по отношению к безметалльным слоевым системам, что приводит к уменьшению показателя степени в зависимости скорости горения от давления.

Уменьшая содержание Al (но не до нуля), можно получить дополнительную информацию о механизме действия алюминия в качестве источника излучения или инертного стока тепла. На рис. 3 представлены данные по скорости горения базовой слоевой системы с 31 % Al и системы с 15 % Al. Как видно, при уменьшении доли Al с 31 до 15 % скорость горения увеличивается, а показатель степени в зависимости скорости горения от давления остается практически тем же. Это наводит на мысль о том, что при некотором промежуточном значении содержания Al вблизи 15 % можно достичь суммарного эффекта увеличения скорости горения за счет радиационной передачи тепла, не теряя при этом слишком много тепла на нагрев алюминия. Механизм влияния Al и других металлов в форме компромисса между эффектами

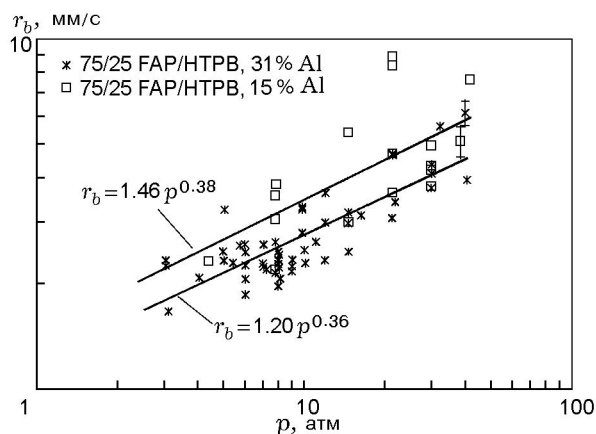


Рис. 3. Влияние содержания алюминия на скорость горения слоевых систем

источника и стока тепла ранее был проанализирован аналогичным образом в [22–24] применительно к смесевым топливам.

Рассмотрим влияние пространственного масштаба гетерогенности системы АР/связующее на скорость горения и структуру пламени. Для исследуемых слоевых систем масштаб задается толщиной слоя матрицы горючего. На рис. 4 показаны зависимости скорости горения от толщины слоя матрицы горючего при  $p = 8$  и 21 атм. При  $p = 21$  атм зависимость имеет локальный максимум при толщине слоя  $L \approx 600$  мкм. Это значение несколько выше толщины слоя 500 мкм, при которой внешнее пламя САР/матрица переходит из режима разделенных пламен в режим слившихся пламен. То есть диффузионные пламена САР/матрица уже слились, и поэтому имеется оптимальная конфигурация для передачи тепла к поверхности топлива. При  $p = 8$  атм на кривой (см. рис. 4) нет заметного максимума, и возникает вопрос — почему? Неверным будет ответ, что пламена САР/матрица не сливаются при определенной толщине слоя. Действительно, рис. 1 свидетельствует о том, что толщина слоя, при которой пламена сливаются, несколько больше 600 мкм, так что если бы максимум скорости горения существовал, он мог проявиться при толщине слоя  $L \approx 700$  мкм. Отсутствие максимума скорости горения при  $p = 8$  атм, как будет объяснено ниже, обусловлено взаимным влиянием внутреннего, предварительно перемешанного пламени FAP/связующее и внешнего пламени САР/матрица.

На рис. 5 показана схема предполагаемой

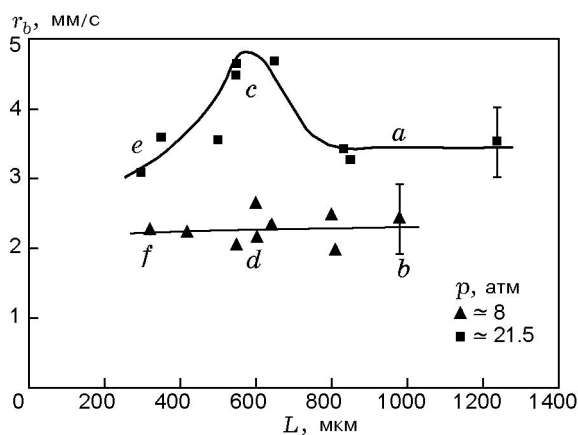


Рис. 4. Влияние толщины слоя матрицы-связующего на скорость горения при низком ( $p \approx 8$  атм) и высоком ( $p \approx 21$  атм) давлениях

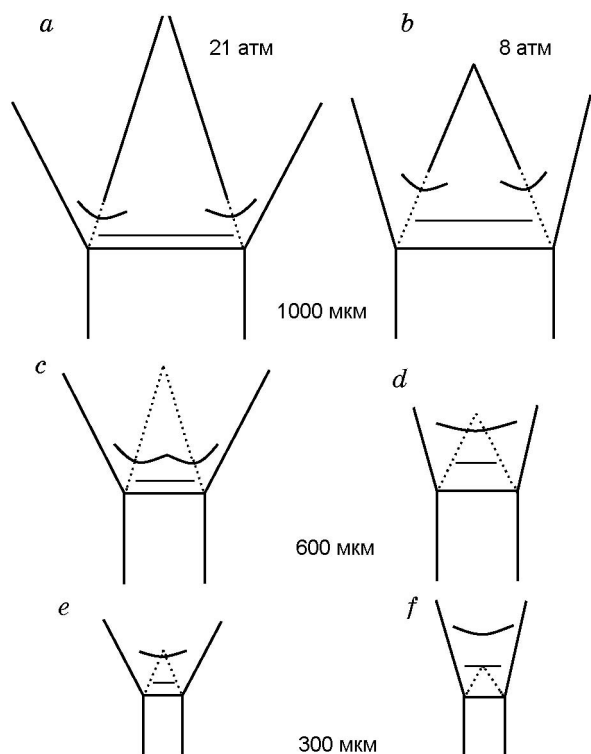


Рис. 5. Схематичные структуры пламени, соответствующие условиям  $a \div f$  на рис. 4:

центральный слой с горизонтальной верхней поверхностью — матрица FAP/связующее, боковые слои с наклоненной наружу поверхностью — пластины САР,  $\Lambda$ -образные линии над центральным слоем — поверхности стехиометрического уровня: гипотетическое диффузионное пламя (пунктирная линия) или реализуемое диффузионное пламя (сплошная линия), показаны также пламя передовых участков фронта горения (LEF) и предварительно перемешанное пламя FAP/связующее

структуры пламени слоевой системы при различных условиях (при вариации  $p$  и  $L$ ), соответствующих рис. 4. Схема имеет смысл «предполагаемой структуры», поскольку для наблюдений доступны лишь некоторые детали структуры пламени, другие же невозможно наблюдать непосредственно. Таким образом, схема служит для лучшего понимания и объяснения характеристик пламени, а не для буквального или точного представления его структуры.

На каждом из вариантов рис. 5 слой матрицы горючего с плоской горизонтальной верхней поверхностью горения находится в центре. По бокам от слоя горючего расположены пластины САР. Их поверхность горения наклонена к центру. Пунктирной линией в области газовой фазы между слоями

САР над слоем матрицы горючего показано расположение поверхности стехиометрического уровня (гипотетическое диффузионное пламя САР/матрица), сплошной линией — расположение пламени, которое может быть одним из трех типов: 1) предварительно перемешанное пламя FAP/связующее, расположенное параллельно поверхности горения матрицы (горизонтально); 2) диффузионное пламя САР/матрица, если оно существует, имеющее наклонную  $\Lambda$ -образную форму (расположено на верхней части пунктирных линий); 3) частично предварительно перемешанные пламена передовых участков фронта горения (LEF), в общем случае горизонтальные, но не плоские, а искривленные, с центром кривизны на пунктирных линиях, расположенные ниже диффузионных пламен (если таковые имеются). Из трех названных типов пламен первые два удастся непосредственно наблюдать. Оба типа можно регистрировать с помощью оптических методов, причем тип 2 обнаруживается также по факту воспламенения частиц алюминия (как это было замечено в работе [20]). Прямое наблюдение пламени 3 трудно осуществить при горении твердых топлив, но его удавалось регистрировать при горении газовых смесей, и теоретические соображения показывают, что оно должно существовать и в случае твердых топлив.

Рассмотрим вначале рис. 5,  $a, c, e$ , соответствующие давлению 21 атм. При толщине слоя матрицы  $L = 1000$  мкм (рис. 5,  $a$ ) пламена САР/матрица разделены. Диффузионные пламена расположены вдоль поверхности стехиометрического уровня и имеют форму шатра или купола. Именно здесь воспламеняется алюминий, поступающий с поверхности матрицы-горючего. Пламя FAP/связующее расположено сравнительно близко к поверхности матрицы-горючего и, по существу, контролирует скорость горения матрицы и системы в целом. Передовые участки фронта горения (LEF) находятся далеко по сторонам и слабо влияют на скорость горения матрицы-горючего. Эти участки способствуют прогреву слоев САР и увеличивают скорость их разложения, которая ниже скорости горения матрицы-горючего. Поверхность САР приобретает наклон, чтобы подстроиться к скорости горения матрицы-горючего. При снижении толщины слоя матрицы-горючего до  $L = 600$  мкм (рис. 5,  $c$ ) обогащенные горючим внут-

рение стороны передовых участков фронта горения смыкаются боковыми сторонами. Теперь передовые участки расположены достаточно близко друг к другу и в то же время к поверхности матрицы-горючего (в направлении потока), что ведет к увеличению скорости горения матрицы-горючего. Дальнейшее уменьшение толщины слоя до 300 мкм (рис. 5,е) приводит к тому, что обогащенные горючим «ответвления» передовых участков фронта горения исчезают и выравниваются с поверхностью стехиометрического состава. Соотношение компонентов на передовом участке фронта горения (рассматриваемом как одиночное пламя) теперь приближается или уже соответствует обедненной горючим смеси в такой степени, что общая скорость горения слоевой системы снова уменьшается по сравнению с условиями рис. 5,с.

Далее рассмотрим рис. 5,б,д,ф, соответствующие давлению 8 атм. Во-первых, отметим, что при  $p = 8$  атм купол гипотетического диффузионного пламени не так высок, т. е. меньшего размера в направлении потока, чем при  $p = 21$  атм. Это потому, что скорость горения ниже, соответственно меньше массовый поток и число Пекле для газовой фазы. Как показано в [11, 12], число Пекле управляет размером поверхности стехиометрического уровня в направлении потока (т. е. высотой купола). Во-вторых, отметим, что все пламена более удалены от поверхности горючего-матрицы, чем в случае  $p = 21$  атм. Это происходит вследствие уменьшения скорости химических реакций в предварительно перемешанных пламенах FAP/связующее, а также в частично предварительно перемешанных пламенах на передовых участках фронта горения (LEF). При  $L = 1000$  мкм (рис. 5,б) пламена CAP/матрица все еще разделены, расположены далеко друг от друга по бокам слоя горючего-матрицы и удалены от поверхности этого слоя в направлении потока продуктов горения. Скорость горения горючего-матрицы и слоевой системы в целом управляется предварительно перемешанным пламенем FAP/связующее. Она меньше, чем при  $p = 21$  атм, опять же вследствие более низких скоростей химических реакций, большого расстояния отхода пламени и меньшего кондуктивного теплового потока.

При  $L = 600$  мкм (рис. 5,д) передовые участки фронта горения (LEF) сливаются, но это происходит слишком далеко от поверхно-

сти и не приводит к заметному увеличению скорости горения.

При уменьшении толщины слоя матрицы с 600 (рис. 5,д) до 300 мкм (рис. 5,ф) поверхности стехиометрического уровня приближаются друг к другу боковыми сторонами и создаются предпосылки для развития обогащенного горючим, внутреннего, предварительно перемешанного пламени FAP/связующее. Потенциально возможно, что при некоторых условиях (например, при толщине слоя горючего несколько большей, чем на рис. 5,ф) окислительные продукты разложения слоев CAP получают возможность смешаться с богатыми горючим компонентами из области FAP/связующее и образовывать внутреннее перемешанное пламя с компонентным составом, более близким к стехиометрическому, чем в случае смеси FAP/связующее в чистом виде. Это может создать более горячее пламя и привести к увеличению скорости горения. Однако против такого результата срабатывает наличие соседних избыточных слоев CAP, на разложение которых необходимо затратить тепло даже при наклонной поверхности (с уменьшенной эффективной скоростью горения). В случае толстого слоя горючего-матрицы и существования диффузионного пламени (или, по меньшей мере, передовых участков фронта горения LEF) это тепло могло бы быть обеспечено передовыми участками фронта горения. Но при  $L \approx 300$  мкм отсутствуют передовые участки фронта горения, которые способствовали бы разложению слоев CAP. Поэтому возможно, что, несмотря на достаточно благоприятный с позиций стехиометрии состав внутреннего перемешанного пламени, скорость горения не обязательно увеличится при  $L = 300$  мкм (по крайней мере, в геометрии слоевой системы) из-за вышеупомянутого конкурирующего эффекта. Представляется, что данные по скорости горения подтверждают эту интерпретацию: скорость горения исследованных слоевых систем при  $p = 8$  атм остается почти неизменной (не имеет локального максимума) при уменьшении толщины слоя горючего от 600 до 300 мкм. Такая интерпретация справедлива только для двумерных слоевых систем и, как показано ниже, может быть иной для трехмерных смесевых топлив.

Сравнение скоростей горения смесевых топлива с широким распределением частиц по размерам (с 200-микронным CAP) и слоевых систем с той же самой матрицей



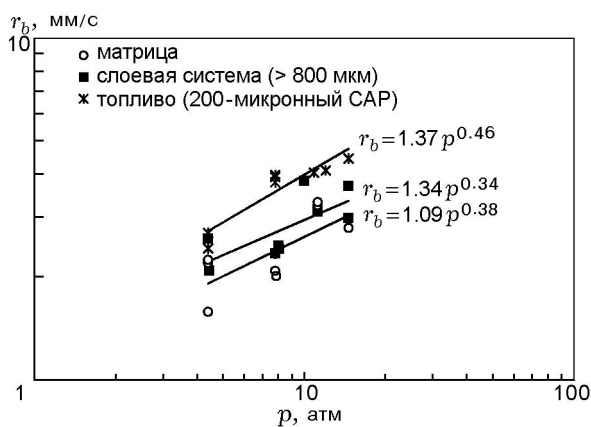


Рис. 6. Сравнение скоростей горения обогащенной горючим алюминизированной матрицы FAP, слоевых систем с толщиной слоя горючего более 800 мкм и смесового топлива с широким распределением частиц окислителя по размерам (с 200-микронным САР)

FAP/связующее/Al представлено на рис. 6. Для слоевых систем показаны только данные для образцов с толщиной слоя горючего  $L > 800$  мкм, скорость горения которых определяется предварительно перемешанным пламенем FAP/связующее. Иными словами, не приведены данные с возможными эффектами приращения скорости горения, например, вследствие слияния передовых участков фронта горения (см. рис. 4 при  $p = 21$  атм). Как видно из рис. 6, скорость горения смесового топлива заметно выше (особенно при  $p = 8$  атм) и показатель степени в зависимости скорости горения от давления больше, чем в случае горения «широкой» (с доминирующим влиянием матрицы FAP/связующее) слоевой системы. Существуют два типа эффектов, которые могут обусловить наблюдаемое поведение. Первый связан с влиянием окисляющих газов, поставляемых частицами САР, на предварительно перемешанное пламя FAP/связующее, второй — с влиянием передовых участков фронта горения, образованных на границах зерен САР. Отметим, что расстояние между частицами САР в топливе составляет  $100 \div 400$  мкм. Это расстояние соответствует толщине слоя горючего в слоевой системе (см. выше обсуждение рис. 5, f), при которой обогащенное горючим пламя FAP/связующее может быть усилено окисляющими агентами, поставляемыми при разложении САР. Такой механизм в смесовых топливах «работает» лучше, чем в слоевых системах, что можно объяснить разли-

чиями в геометрии систем: в двумерной слоевой системе слои САР перенасыщают газовую фазу окислителем, что делает маловероятным формирование стехиометрического внутреннего пламени. В то же время трехмерное смесовое топливо в целом более сбалансированное (ближе к стехиометрии) и частицы САР не перенасыщают окислителем предварительно перемешанное внутреннее пламя (т. е. не делают его слишком обедненным горючим). Это также означает, что образование стехиометрических передовых участков фронта горения, образованных на границах раздела зерен САР и горючей матрицы, более вероятно в случае трехмерных смесовых топлив и что существуют два механизма увеличения скорости горения.

На рис. 6 также представлены для сравнения скорости горения слоевых систем с «толстыми» ( $L > 800$  мкм) слоями горючего (для которых скорость горения при  $p < 20$  атм не зависит от толщины слоя горючего) и чистой матрицы (без пластин САР). Скорости горения чистой матрицы ниже, чем у слоевой системы, а показатели степени в зависимости скорости горения от давления близки. Причина наблюдаемого различия кривых, по-видимому, заключается в том, что собственная скорость алюминизированной матрицы в присутствии и в отсутствие пластин САР различна. Основное отличие картин горения состоит в том, что при наличии слоев САР алюминий в конечном счете воспламеняется, тогда как в отсутствие САР воспламенение не происходит, поскольку отсутствует внешнее диффузионное пламя САР/матрица. Напомним, что данные на рис. 2 и 3 были интерпретированы с точки зрения комбинированного влияния теплового потока от горящего алюминия и стока тепла в «инертные» металлические частицы на скорость горения слоевых систем. Если алюминий не удастся воспламенить в куполообразном диффузионном пламени, то лучистый тепловой поток от частиц металла к поверхности горения матрицы значительно меньше, чем от горящего алюминия. Однако независимо от того, воспламенился металл или нет, он действует как инертный сток тепла на поверхности горения.

В завершение рассмотрим возможную связь скорости горения и структуры пламени в терминах «карты режимов пламен» (см. рис. 1) применительно к пламени САР/матрица. Как отмечено выше при обсуждении рис. 5, число

Пекле в газовой фазе является ключевым параметром, который определяет существование и форму поверхности воображаемого диффузионного пламени САР/матрица стехиометрического состава. Идея такого рассмотрения изначально принадлежит Билгеру с коллегами [11, 12] и основана на применении теории сохранения скалярной величины, связанной с массовыми долями компонентов смеси, к анализу процесса горения перхлоратаммониевых смесевых твердых топлив. В настоящей работе эта теория применена для анализа горения алюминизированных и безметалльных слоевых систем следующим образом.

Предположим, что переход от разделенной к слитой форме структуры пламени системы САР/матрица происходит при некотором критическом значении числа Пекле  $Pe$ . Точное критическое значение  $Pe$  будет зависеть от условий на поверхности горения, и без детального численного анализа его трудно определить вследствие искривления поверхностей внешних слоев САР при горении в условиях избытка окислителя при  $p < 20$  атм. Тем не менее тенденции и связь скорости горения со структурой пламени можно исследовать и без знания критического значения  $Pe$ . Число Пекле, определяемое как  $Pe = mL/\rho D$ , есть отношение осевой скорости конвективного переноса массы к скорости диффузионного переноса. Здесь  $m$  — массовый поток, который можно оценить как плотность топлива, умноженную на скорость горения  $r_b$ :  $m = \rho r_b$ ;  $L$  — толщина слоя горючего;  $\rho$  и  $D$  — плотность и коэффициент диффузии газа. Поскольку скорость горения зависит от давления как  $r_b \sim p^n$ , то при фиксированном (критическом) значении  $Pe$  имеем выражение для  $L$  в виде  $L = \text{const}/m \sim p^{-n}$ . Соответственно ожидаемый наклон граничной линии  $L$  на карте режимов пламен равен  $-n$ . Экспериментально измеренное значение показателя  $n$  для слоевых алюминизированных систем с избыточными слоями САР в диапазоне  $p = 4 \div 20$  атм равно 0.34 (см. рис. 6). Независимо определенное значение угла наклона граничной линии, разделяющей режимы пламени САР/матрица, равно  $-0.33$  (см. рис. 1). Соответствие величин очень близкое.

Далее, рассматривая неалюминизированные слоевые системы, мы определили значение показателя степени в зависимости скорости горения от давления в диапазоне  $p = 4 \div 20$  атм равным 0.58 (см. рис. 2), в то время как величина

наклона граничной линии по независимым наблюдениям в этом же диапазоне давлений равна  $-0.54$  (см. рис. 1). Наличие такой корреляции и между структурой пламени АР/НС и скоростью горения не удивительно. Неожиданным и, по крайней мере, потенциально важным оказалось столь близкое количественное соответствие между величинами, определяемыми независимым образом, — показателем степени  $n$  в зависимости скорости горения от давления и наклоном граничной линии смены режимов пламени САР/горючая матрица на основе простого теоретического представления о сохранении доли смешения. Хотя это соответствие получено в ограниченном диапазоне давлений, наклон граничной переходной линии, несомненно, может измениться при более высоких давлениях из-за влияния пространственного масштаба. Данный подход выглядит многообещающим и оправдывает проведение дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение скорости горения алюминизированных смесевых топлив с широким распределением АР по размерам и высоким значением отношения  $FAP$ /связующее (75/25) в его взаимосвязи со структурой пламени АР/НС. При этом изучались слоевые системы и собственно смесевые топлива. Путем сравнения с безметалльными композициями обнаружено, что присутствие алюминия во многих случаях оказывает влияние на скорость горения, главным образом за счет увеличения лучистого теплового потока от горящего алюминия (когда имеется достаточно горячее для воспламенения алюминия внешнее пламя САР/матрица), а также за счет потерь тепла на инертный прогрев. В остальном структура пламени АР/НС алюминизированных систем подобна структуре безметалльных систем. Матрица горючего ( $FAP$ /связующее) формирует обогащенное горючим, предварительно перемешанное пламя. Матрица горючего и САР формируют в зависимости от условий (давление  $p$  и толщина слоя матрицы горючего  $L$ ) либо разделенные диффузионные пламена, либо слитые, частично предварительно перемешанные пламена. При высоких значениях  $p$  и  $L$  пламена разделены, при низких — слиты. Во всех случаях алюминий не воспламенялся в пламени матрицы  $FAP$ /связующее; его воспламенение происходило в пламени САР/матрица.

В конечном счете, как было найдено, структура внешнего пламени САР/матрица хорошо коррелирует с показателем степени в зависимости скорости горения от давления в соответствии с простым критерием постоянства числа Пекле, сформулированным в рамках теоретического предположения о сохранении долей компонентов смеси.

Авторы благодарят Министерство энергетики США за поддержку через Центр моделирования ракет (U. S. Department of Energy, UIUC-ASCI Center for Advanced Simulation of Rockets) по субконтракту № В341494 с Университетом Калифорнии, а также выражают благодарность фонду Hermia G. Soo.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Tanaka M., Seki Y., Urakawa K.** Unstable combustion induced by fine AP particles in composite propellants // AIAA 2008-4959. — 2008. — 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference.
2. **Ide K. M.** Composite propellants with bi-plateau burning behavior // Report N DSTO-GD-0344. — 2002. — Systems Sciences Laboratory.
3. **Price E. W., Chakravarthy S. R., Sigman R. K., Freeman J. M.** Pressure dependence of burning rate of ammonium perchlorate-hydrocarbon binder solid propellants // AIAA 97-3106. — 1997. — 33rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference.
4. **Freeman J. M., Price E. W., Chakravarthy S. R., Sigman R. K.** Contribution of monomodal AP/HC propellants to bimodal plateau-burning propellants // AIAA 98-3388. — 1998. — 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference.
5. **Freeman J. M., Jeenu R., Price E. W., Sigman R. K.** Effect of matrix variables on bimodal propellant combustion // 35th JANNAF Combustion Meeting, 2. — 1998. — Chemical Propulsion Information Agency, Publ. 680. — P. 567–579.
6. **Chakravarthy S. R., Price E. W., Sigman R. K., Seitzman J. M.** Plateau burning behavior of ammonium perchlorate sandwiches and propellants at elevated pressures // J. Propul. and Power. — 2003. — V. 19, N 1. — P. 56–65.
7. **Chakravarthy S. R., Seitzman J. M., Price E. W., Sigman R. K.** Intermittent burning of ammonium perchlorate-hydrocarbon binder monomodal matrices, sandwiches, and propellants // J. Propul. and Power. — 2004. — V. 20, N 1. — P. 101–109.
8. **Банерджи С., Чакраварти С. Р.** Смесевые твердотопливные составы на основе перхлората аммония с плато на зависимости скорости горения от давления // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 73–81.
9. **Mansu N., Srinivas V., Chakravarthy S. R.** Coupling of leading edge flames in the combustion zone of composite solid propellants // AIAA 2007-780. — 2007. — 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting.
10. **Kohga M.** Burning rate characteristics of ammonium perchlorate-based composite propellants using bimodal ammonium perchlorate // J. Propul. and Power. — 2008. — V. 24, N 3. — P. 499–506.
11. **Jia X., Bilger R. W.** The Burke — Schumann diffusion flame with zero net flux boundary conditions // Combust. Sci. and Technol. — 1994. — V. 99. — P. 371–376.
12. **Bilger R. W., Jia X., Li J. D., Nguyen T. T.** Theoretical and experimental study of composite solid propellant combustion // Combust. Sci. and Technol. — 1996. — V. 115. — P. 1–39.
13. **Фитцджеральд Р. П., Брюстер М. К.** Горение слоевых топлив (обзор). 1. Экспериментальные исследования // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 95–115.
14. **Фитцджеральд Р. П., Брюстер М. К.** Горение слоевых топлив (обзор). 2. Теоретические исследования // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 3–25.
15. **Parr T. P., Hanson-Parr D.** Optical diagnostics of solid-propellant flame structures, solid propellant chemistry, combustion, and motor interior ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds) // Progress in Astronautics and Aeronautics, V. 185. — AIAA, 2000. — Chap. 2.5.
16. **Chorpening B. T., Knott G. M., Brewster M. Q.** Flame structure and burning rate of ammonium perchlorate/hydroxyl-terminated polybutadiene propellant sandwiches // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 847–853.
17. **Chorpening B. T., Brewster M. Q.** Emission imaging of AP/HTPB propellant sandwich combustion // Combust. Sci. and Technol. — 2002. — V. 174, N 4. — P. 39–60.
18. **Fitzgerald R. P., Brewster M. Q.** Flame and surface structure of laminate propellants with coarse and fine ammonium perchlorate // Combust. and Flame. — 2004. — V. 136, N 3. — P. 313–326.
19. **Fitzgerald R. P., Brewster M. Q.** Infrared imaging of AP/HTPB laminate propellant flames // Combust. and Flame. — 2008. — V. 154. — P. 660–670.
20. **Brewster M. Q., Mullen J. C.** Flame structure in aluminized wide-distribution AP composite propellants // Combust. and Flame. — 2010. — V. 157, N 12. — P. 2340–2347.
21. **Mullen J. C., Brewster M. Q.** Reduced agglomeration of aluminum in wide-distribution composite propellants // J. Propul. and Power. — 2011.
22. **Hardt B. E., Brewster M. Q.** Influence of metal agglomeration and heat feedback on composite propellant burning rate // J. Propul. and Power. — 1991. — V. 7, N 6. — P. 1076–1078.

23. **Ishihara A., Brewster M. Q., Sheridan T. A., Krier H.** The influence of radiative heat feedback on burning rate of aluminized propellants // *Combust. and Flame.* — 1991. — V. 84, N 1-2. — P. 141-153.
24. **Ishihara A., Brewster M. Q.** Combustion studies of boron, magnesium, and aluminum composite propellants // *Combust. Sci. and Technol.* — 1993. — V. 87, N 1-6. — P. 275-290.

*Поступила в редакцию 26/V 2010 г.*

---