

УДК 544.452

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. А. Бабук, Н. Л. Будный, Д. И. Куклин, С. Ю. Нарыжный, А. А. Низяев

Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д. Ф. Устинова
190005 Санкт-Петербург, babuk@peterlink.ru

При горении высокоэнергетических конденсированных систем возможно образование промежуточной структуры — каркасного слоя, который оказывает существенное влияние на процесс горения. Проведено экспериментальное исследование влияния отверждения связующего на формирование данной структуры. Показано, что закономерности формирования каркасного слоя при отверждении связующего в существенной мере зависят от структуры полимера. Определена своеобразная роль вещества, выполняющего функции отвердителя. Представлены основы моделирования явлений в поверхностном слое при наличии и отсутствии каркасного слоя. Показана возможность прогнозирования ряда характеристик процесса горения.

Ключевые слова: твердое топливо, пастообразное топливо, промежуточная структура, каркасный слой, агломерат, высокодисперсный оксид, скорость горения.

DOI 10.15372/FGV20220402

ВВЕДЕНИЕ

В процессе горения конденсированных систем происходит превращение конденсированной фазы в газовую. Однако возможны ситуации, когда строгая поверхность раздела фаз отсутствует и образуются газопроницаемые промежуточные структуры. На это обстоятельство указывалось еще в работах первых исследователей процесса горения подобных систем, например в [1].

При горении двухосновных топлив указанные структуры представляют собой углеродистый каркас. В работах [2–4] и др. показано, что образование углеродистого каркаса имеет принципиальное значение для эффективности воздействия катализаторов на скорость горения.

В работах, выполненных в БГТУ «Военмех» [5, 6 и др.], установлено, что при горении металлизированных конденсированных систем (высокоэнергетических конденсированных систем — ВКС) возможно образование каркасного слоя (КС). Данные системы состоят из полимера (связующего) и дисперсных компонентов: окислителя и металлического горючего, как правило алюминия. Каркасный слой

представляет собой газопроницаемую объемную структуру из углеродистых элементов, металла и его оксида, находящуюся в поверхностном слое горячей ВКС. Эту структуру можно рассматривать как промежуточную в процессе превращения конденсированной фазы в газовую. Существенной особенностью КС является горение металлического горючего в его пределах. В зависимости от характера взаимодействия металлического горючего и углеродистых элементов с окружающей средой были выделены два класса ВКС: топлива класса А и В [5, 6]. Для топлив класса А температура воспламенения металла (T_{ign}) меньше температуры разложения углеродистых элементов (T_{dc}). КС представляет собой углеродистый каркас, поры которого заполнены «жидкостью Al—Al₂O₃». Перемещение верхней поверхности КС связано с выгоранием углеродистых элементов, вследствие чего в результате вскрытия пор появляются новые частицы, формируемые «жидкостью Al—Al₂O₃», — агломерирующие частицы. При горении топлив класса В выполняется условие $T_{ign} > T_{dc}$. Верхняя часть КС состоит из совокупности исходных расплавленных частиц металла, покрытых твердой оксидной пленкой и скрепленных между собой по местам ее растрескивания. Воспламенение частиц металла приводит к плавлению оксидной пленки и слиянию частиц. При этом отдельные фрагменты КС формируют обособленные ча-

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00044).

© Бабук В. А., Будный Н. Л., Куклин Д. И., Нарыжный С. Ю., Низяев А. А., 2022.

стицы, которые в дальнейшем в течение некоторого времени задерживаются на верхней поверхности КС. Частицы состоят из капель оксида алюминия и активного металла, могут включать в себя газовые полости.

Перемещение верхней поверхности КС происходит вследствие воспламенения частиц КС, их слияния и последующего отрыва.

Очевидно, что влияние КС на горение связано с особенностями формирования конденсированных продуктов у поверхности горячей ВКС и с законом скорости горения [7]. Наличие КС для рассматриваемого класса ВКС является неперемным условием осуществления агломерации. Кроме того, эта структура оказывает влияние на характер переноса тепла из газовой фазы к исходному топливу.

Исходя из значимости КС для процесса горения представляет существенный интерес как исследование особенностей формирования подобной структуры, так и математическое моделирование явлений в поверхностном слое при наличии и отсутствии КС. Анализ решения данных задач и посвящена настоящая работа.

1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ КС

Результаты ранее выполненных исследований позволили сделать вывод, что необходимым условием формирования КС является образование углеродистого каркаса [8]. В свою очередь, образованию углеродистого каркаса способствует снижение содержания окислительных элементов при разложении композиции связующее — металлическое горючее.

Предполагается, что при деструкции связующего дольше других сохраняются углеродные связи, которые участвуют в перегруппировке атомов углерода и сращивании осколков молекул полимера в углеродную сетку, составляющую углеродистый каркас. Образование углеродного остатка термодинамически более вероятно при уменьшении содержания окисляющих элементов и увеличении давления.

Были выделены четыре типа ВКС, для которых реализуются различные закономерности формирования КС (углеродистого каркаса) [8].

Учитывая многообразие рецептурных решений при создании ВКС, достаточно очевидно, что условия формирования КС будут разнообразны. В частности, возникает вопрос о влиянии отверждения полимера на формирование

КС. В случае отсутствия отверждения ВКС переходит в новый класс подобных веществ — пастообразных топлив [9]. Для изучения влияния отверждения связующего было проведено специальное экспериментальное исследование. Ниже описаны методика исследования и его результаты.

1.1. Методика исследования

Использовались два модельных состава. Состав 1 был аналогом пастообразного топлива, состав 2 — твердого. Отличие в составе заключалось в наличии в твердом составе отвердителя — полиэтиленполиамин (ПЭПА) (менее 1 % (мас.) при замещении связующего). Характеристики состава пастообразного топлива приведены в таблице.

Составы помещались в пластиковые стаканчики диаметром 8 мм, длиной 12 мм и сжигались в установке постоянного объема в среде азота. Воспламенение осуществлялось пластинкой твердого топлива и нихромовой проволокой, на которую подавался электрический ток. Эксперименты проводились в диапазоне давлений 0.4 ÷ 4.0 МПа. В ходе экспериментов осуществлялся отбор конденсированных продуктов для последующего анализа и измерялось давление как функция времени. Полученные данные использовались для определения характеристик процесса агломерации и скорости горения r_b . Методика получения этих данных аналогична описанной в работах [5, 6]. В аспекте исследования условий формирования КС представляют интерес параметры: Z_m^a — доля исходного металла топлива, формирующего агломераты, D_{43} — среднемассовый размер агломератов, мкм.

Характеристики состава 1

Компонент	Вещество	Содержание, %
Окислитель	Перхлорат аммония*	60
Связующее	Эпоксидная смола ЭД-20 с 10 % дибутилфталата	20
Металлическое горючее	Al (АСД-4)	20

Примечания. *Соотношение мелкой (менее 50 мкм) и крупной (110 ÷ 180 мкм) фракций ПХА — 50/50.

В процессе горения имеет место перемещение поверхности горящего топлива и ее удаление от зоны отбора, поэтому возможно изменение характеристик агломератов вследствие эволюции потока конденсированных продуктов. Для оценки этого явления были использованы ранее разработанные математические и программные средства [10, 11]. Показано, что этот процесс оказывает несущественное влияние на свойства агломератов у поверхности горящего топлива. Например, величина Z_m^a уменьшается не более чем на 10 %. Количество экспериментов при фиксированных условиях составляло 5–6. Величина доверительной вероятности при определении границ доверительных интервалов принималась равной 0.95.

1.2. Результаты исследования

Результаты [7, 8] свидетельствуют о том, что при горении топлив на базе инертного связующего доля металлического горючего, участвующего в формировании агломератов, определяется частью поверхности композиции связующее — металлическое горючее, на которой образуется КС. Таким образом, параметр Z_m^a может использоваться для оценки интенсивности формирования КС.

На рис. 1 показана зависимость Z_m^a от давления для двух составов. Отметим основные особенности этих зависимостей. Можно выделить две области давлений: низких и высоких. Границей между ними можно принять давление 1.5 МПа. В области низких давлений параметр Z_m^a снижается с ростом давления. В обла-

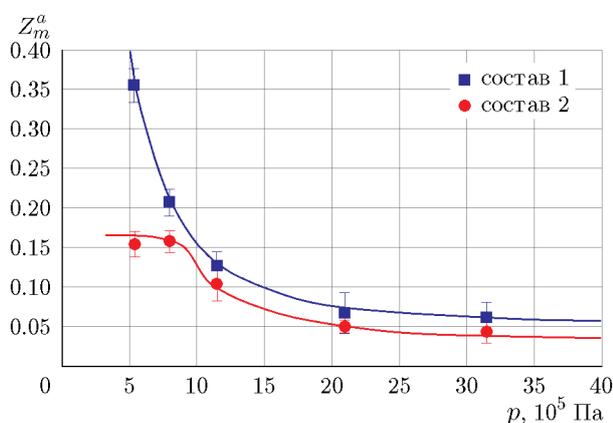


Рис. 1. Зависимость параметра Z_m^a от давления для исследованных составов

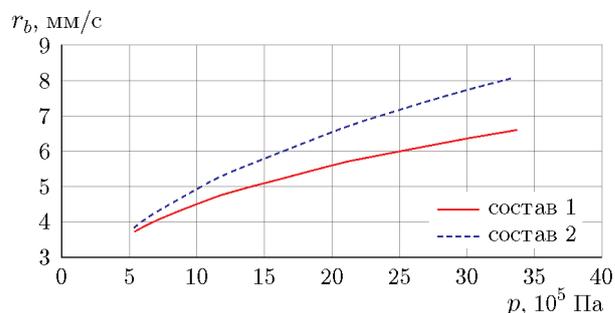


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления для исследованных составов

сти высоких давлений этот параметр примерно постоянен. Обращает на себя внимание тот факт, что параметр Z_m^a имеет большие значения для состава 1. Кроме того, для этого состава в области низких давлений снижение Z_m^a является более существенным. При этом для состава 2 реализуется более высокий уровень скорости горения (рис. 2).

Рассмотрим интерпретацию полученных результатов. В соответствии с результатами [12] формирование КС связано с долями «карманов» и «межкарманных мостиков» в составе топлива, которые задаются его структурой. Доля «карманов» определяет площадь поверхности топлива, покрытой КС, а следовательно, вовлеченность металлического горючего в агломерационный процесс. При использовании модели [13] были рассчитаны параметры структуры. На рис. 3 приведена массовая функция плотности распределения «карманов» по размерам. Массовая доля «карманов» составляет 0.47, а среднемассовый размер агломератов, образующихся по «карманному» механизму, — $D_{43} = 51$ мкм. Высокая дисперсность агломератов определяется значительным содержанием мелкой фракции ПХА (50 % окислителя с размером частиц менее 50 мкм). Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволяет полагать, что при низких давлениях (0.3 ÷ 0.4 МПа) для состава 1 реализуется «карманный» механизм агломерации. Связано ли снижение параметра Z_m^a с ростом давления с подавлением образования КС? По-видимому, нет. Результаты ранее выполненных исследований [6] свидетельствуют, что при достаточно высокой дисперсности агломератов происходит их дробление при переходе от гетерогенного режима горения к парофазному, что приводит к сгоранию металла агломератов в непо-

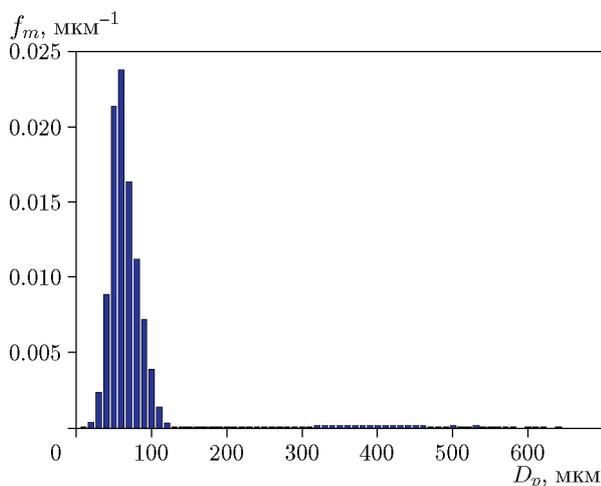


Рис. 3. Массовая функция плотности распределения «карманов» по размерам

средственной близости от поверхности горящего топлива в газовой фазе. Этот эффект затрагивает в первую очередь частицы мелких фракций. Экспериментальные данные о размере агломератов свидетельствуют об увеличении их дисперсности с ростом давления. Данный результат, по-видимому, является следствием как изменения дисперсности «осколков» частиц, так и реализации «докарманного» механизма агломерации с ростом давления [6]. Таким образом, можно говорить о том, что для пастообразного топлива имеет место формирование КС, которое определяется структурой топлива.

Меньшие значения параметра Z_m^a для состава 2 по сравнению с составом 1 при низких давлениях свидетельствуют о влиянии отверждения связующего на образование КС. Этот результат может показаться противоречивым. Почему образование связей между макромолекулами эпоксидной смолы уменьшает вероятность образования углеродистого каркаса? По-видимому, можно говорить о специфических свойствах такого вещества, как ПЭПА. При отверждении этим веществом образуется сетчатая структура полимера. Можно предположить, что кинетические характеристики процесса разложения ПЭПА таковы, что этот процесс происходит в первую очередь. Это приводит к разрыву связей в макромолекулах эпоксидной смолы и, в свою очередь, к интенсификации разложения полимера и уменьшению вероятности образования углеродистых нитей

и их сращивания, а следовательно, и образования углеродистого каркаса. Качественный анализ остатков горения подтверждает, что при отверждении связующего происходит подавление образования КС. По-видимому, в пределах «карманов» образование КС является несплошным. Кроме того, можно полагать, что применительно к рассматриваемым составам процессы в конденсированной фазе оказывают существенное влияние на скорость горения.

Таким образом, можно сделать следующие предположения о влиянии отверждения на образование КС.

1. Закономерности образования КС, а следовательно, и конденсированных продуктов у поверхности горения пастообразных топлив аналогичны (близки) соответствующим закономерностям для твердых топлив при линейной структуре полимера.

2. При образовании сетчатой структуры полимера на данные закономерности оказывает влияние вид отвердителя.

2. ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Наличие или отсутствие КС приводит к изменению закономерностей процесса горения. Ниже описано моделирование явлений, имеющих место при горении в двух указанных ситуациях.

2.1. Отсутствие каркасного слоя

В отсутствие КС поверхность раздела конденсированной и газовой фаз можно рассматривать как классическую поверхность горения. Например, эта ситуация имеет место при горении ВКС на базе активного связующего в области высоких давлений [14]. Отсутствие КС приводит к исчезновению предпосылок для формирования агломератов. Исходные частицы металла поставляются в газовую фазу, где сгорают в непосредственной близости от поверхности горения с образованием высокодисперсного оксида. Рассмотрим этот процесс.

2.1.1. Горение неагломерирующего металла

Сформулирована следующая физическая картина воспламенения частиц металла в составе ВКС (рис. 4). При выходе частицы в газовую фазу происходит ее быстрый нагрев,

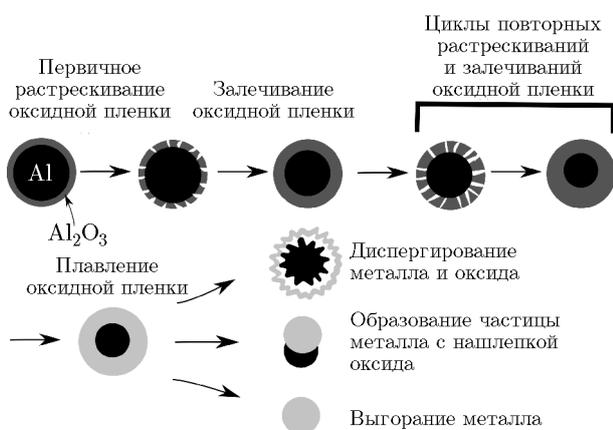


Рис. 4. Схема воспламенения и горения частиц неагломерирующего металла

приводящий к разрушению оксидной оболочки вследствие действия термических напряжений. Повреждения оболочки тем существеннее, чем выше скорость нагрева. Предполагается, что наиболее интенсивно окисление протекает в местах растрескивания оксида и описывается такое окисление линейным законом.

Открывшаяся поверхность алюминия окисляется, и после нарастания некоторой критической толщины оксида происходит «залечивание» оксидной пленки. При этом окисление начинает подчиняться параболическому закону. В дальнейшем возможны повторные разрушения и восстановление оболочки. Плавление металлического ядра также практически гарантированно вызывает разрушение оксидной пленки. После инициирования ускоряющейся самоподдерживающейся реакции (реализации «теплого взрыва») происходит интенсивный разогрев, частица горит в гетерогенном режиме. Этот процесс приводит сначала к плавлению оксидной пленки, а затем к возможному дроблению частицы или трансформации ее в частицу металла с нащепкой оксида и появлению парофазного пламени. Последнее относится к наиболее крупным частицам.

Разработаны модели воспламенения, горения частиц металла и формирования высокодисперсного оксида [15, 16]. Модель воспламенения включает в себя уравнения сохранения вещества и энергии, движения частиц, а также модель напряженно-деформированного состояния оксидной пленки, учитывающая влияние скорости нагружения на образование трещин в

этой пленке. Модель горения описывает гетерогенный и парофазный режимы горения. Модель формирования высокодисперсного оксида базируется на представлениях о трех процессах-источниках образования оксида: фрагментация при переходе от гетерогенного режима горения к парофазному, горение частицы в гетерогенном режиме, горение частицы в парофазном режиме. Результаты моделирования формирования высокодисперсного оксида [15] и их сопоставление с экспериментальными данными [14] дают основания говорить о достаточно высоком качестве моделирования.

2.1.2. Тепловое состояние газовой фазы

В рассматриваемой ситуации можно полагать, что образующиеся при разложении конденсированной фазы окислительные и горючие компоненты находятся в перемешанном состоянии. Данное обстоятельство приводит к возрастанию роли кинетических факторов при формировании пламени в газовой фазе, следствием чего, как правило, является усиление зависимости скорости горения от давления, т. е., как правило, снижение качества ВКС [14]. (Для подавляющего большинства случаев практического использования ВКС высокая зависимость скорости горения от давления является негативным фактором.) Можно полагать, что это явление сопутствует ситуации отсутствия КС, когда скорость горения определяется в основном процессами в газовой фазе.

2.2. Наличие каркасного слоя

В соответствии со своими свойствами каркасный слой обеспечивает высокую связанность частиц металла между собой и удержание частиц, в том числе горящих. Таким образом, реализуются условия, необходимые для укрупнения частиц — агрегации. Кроме того, физико-химические превращения в пределах КС, его структура оказывают влияние на перенос тепла к исходной конденсированной фазе, т. е. на скорость горения.

Одним из важнейших проявлений горения при наличии КС является эволюция агломерирующих частиц на поверхности этого слоя.

2.2.1. Эволюция агломерирующих частиц

Под эволюцией понимается совокупность физико-химических превращений, которые

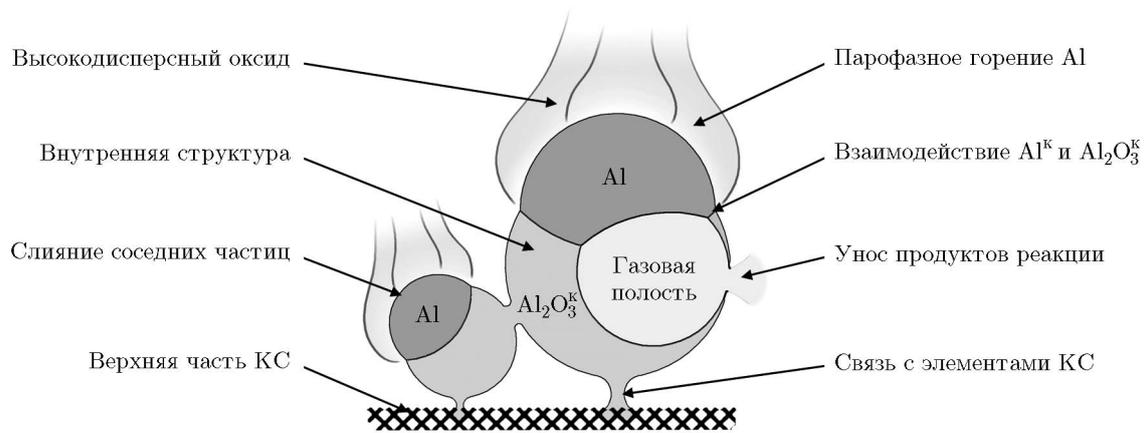


Рис. 5. Схема процесса эволюции частиц агломерирующего металла

претерпевают подобные частицы. К явлениям, составляющим процесс эволюции, относятся (рис. 5):

- парофазное горение Al с образованием высокодисперсного оксида;
- химическое взаимодействие между конденсированными Al и Al_2O_3 с образованием газообразных продуктов;
- изменение структуры агломерирующих частиц;
- подпитка частиц конденсированными веществами и слияние соседних частиц.

Разработана модель эволюции агломерирующей частицы, которая является результатом синтеза частных моделей, составляющих этот процесс [10] (рис. 6). Анализ модели позволяет определить:

- размер, химический состав и параметры структуры агломератов;
- долю сгорающего металла;
- дисперсность образующихся частиц высокодисперсного оксида (ВДОК).

Использование модели применительно ко всей совокупности частиц обеспечивает определение интегральных характеристик топлива. В работе [12] приведены результаты моделирования процесса агломерации. Показано, что использование модели эволюции позволяет более точно прогнозировать характеристики агломератов. Данные работы [16] свидетельствуют о возможности прогнозирования дисперсности ВДОК.

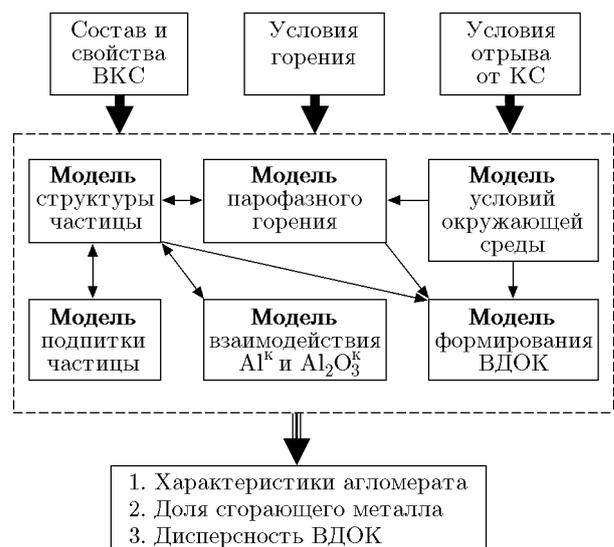


Рис. 6. Схема моделирования процесса эволюции агломерирующей частицы

2.2.2. Тепловое состояние надповерхностной зоны

Наличие КС оказывает влияние на подвод тепла к исходной конденсированной фазе ВКС. Во-первых, в пределах КС имеет место сгорание металлического горючего, которое осуществляется в основном в диффузионном режиме. Во-вторых, свойства КС изменяют характер подвода тепла из газовой фазы в конденсированную. Кроме того, наличие КС (углеродистого каркаса) является неизменным условием эффективности катализаторов, увеличивающих скорость горения и снижающих ее зависимость от давления [2–4]. Следовательно, можно полагать, что присутствие КС являет-

ся фактором, приводящим к ослаблению зависимости скорости горения от давления, т. е. к улучшению качества ВКС. Таким образом, наличие КС, с одной стороны, обеспечивает реализацию процесса агломерации (в целом, негативного явления), а с другой — благоприятным образом изменяет закон скорости горения. В общем случае целесообразно решать оптимизационную задачу, в рамках которой должны определяться приемлемый уровень агломерации и зависимость скорости горения от давления [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненной работы демонстрируют возможность образования промежуточной структуры — каркасного слоя при горении высокоэнергетических конденсированных систем и его влияние на характеристики процесса горения.

Показано, что характеристики каркасного слоя зависят от природы отверждения связующего. Предполагается, что при линейной структуре полимера закономерности формирования каркасного слоя для систем с неотвержденным и отвержденным связующим близки. В то же время при сетчатой структуре полимера эти закономерности зависят от вида отвердителя.

Определены принципы математического моделирования явлений, имеющих место при горении высокоэнергетических конденсированных систем в случае наличия и отсутствия каркасного слоя. Показана возможность определения характеристик процесса горения при использовании разработанных математических и программных средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967.
2. Денисюк А. П., Шевелев Ю. Г., Русин Д. Л., Шумский И. В. Влияние гексогена и октогена на эффективность действия катализаторов горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 77–83.
3. Денисюк А. П., Демидова Л. А., Сизов В. А., Меркушкин А. О. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности горения низкокалорийных порохов // Горение и взрыв. — 2017. — Т. 10, № 1. — С. 59–63.
4. Денисюк А. П., Милехин Ю. М., Демидова Л. А., Сизов В. А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Докл. АН. — 2018. — Т. 483, № 6. — С. 628–630.
5. Babuk V. A., Vasilyev V. A., Malakhov M. S. Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // J. Propul. Power. — 1999. — V. 15, N 6. — P. 783–794. — DOI: 10.2514/2.5497.
6. Babuk V. A., Vassiliev V. A., Sviridov V. V. Formation of condensed combustion products at the burning surface of solid rocket propellant // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). — 2000. — P. 749–776. — DOI: 10.2514/5.9781600866562.0749.0776. — (Prog. Astronaut. Aeronaut.; V. 185).
7. Babuk V. A. Formulation factors and properties of condensed combustion products // Chemical Rocket Propulsion. — Springer Int. Publ., 2017. — P. 319–341.
8. Бабук В. А. Свойства поверхностного слоя и закономерности горения металлизированных твердых топлив // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 156–165.
9. Сорокин В. А., Яновский Л. С., Козлов В. А., Суриков Е. В., Шаров М. С., Фельдман В. Д., Франкевич В. П., Животов Н. П., Абашеев В. М., Червяков В. В. Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной обработки. — М.: Физматлит, 2010.
10. Babuk V. A., Nizyaev A. A. Modeling of evolution of the coarse fraction of condensed combustion products on a surface of burning aluminized propellant and within a combustion products flow // Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul. — 2017. — V. 16, N 1. — P. 22–38. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2017021173.
11. Бабук В. А., Будный Н. Л., Куклин Д. И., Низяев А. А. Модель эволюции многофазного потока продуктов сгорания в камере двигательной установки и результаты ее численного анализа // Изв. РАН. — 2020. — Т. 110, № 1. — С. 53–60.
12. 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.
13. Бабук В. А., Низяев А. А. Моделирование структуры смесевых твердых топлив и проблема описания процесса агломерации // Физ. химия и мезоскопия. — 2014. — Т. 16, № 1. — С. 31–42.

14. **Babuk V. A., Dolotkazin I. N., Glebov A. A.** Burning mechanism of aluminized solid rocket propellants based on energetic binders // *Propel., Explos., Pyrotech.* — 2005. — V. 30, N 4. — P. 281–290. — DOI: 10.1002/prop.200500012.
15. **Babuk V. A., Budnyi N. L., Nizyaev A. A.** Simulation of condensed products formation at the surface of a metalized solid propellant // *Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application* / W. Q. Pang, L. T. DeLuca, A. A. Gromov, A. S. Cumming (Eds). — Springer, 2020. — P. 523–547. — https://doi.org/10.1007/978-981-15-4831-4_17.
16. **Babuk V. A., Budnyi N. L.** Smoke oxide particles formation at the burning surface of condensed systems // *Acta Astronaut.* — 2019. — V. 158. — P. 264–271.

Поступила в редакцию 30.11.2021.

После доработки 24.01.2022.

Принята к публикации 28.02.2022.
