

## РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

В. Вейше\*, Дж. Веноград

Исследовательский центр, корпорация «Объединенные технологии»,  
Ист Хартфорд, Коннектикут, США

\* В настоящее время — Международная корпорация прикладных наук, Маклин, Вирджиния, США

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определены кинетические скорости реакций теплового разложения трех топлив на основе перхлората аммония при давлениях до 500 psi<sup>1</sup>. Для определения скорости тепловыделения результаты этих экспериментов были экстраполированы на температуры, которые, как полагают, преобладают на поверхности горящего топлива. На основе полученных значений скоростей тепловыделения и температур поверхности, определяемых условием равновесного испарения, вычислены скорости горения топлива с использованием полуэмпирической модели горения конденсированной фазы. Расчетные и экспериментальные скорости горения согласуются в пределах порядка величины. Различия между этими скоростями можно объяснить с учетом вклада теплового потока из газовой фазы в энергетический баланс на поверхности топлива.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] представлен ряд подходов к описанию горения твердого топлива. В основном, исследователи пытались объяснить влияние давления, температуры и размера частицы на установившуюся скорость горения или использовали модель стационарного горения для описания горения в некоторой динамической ситуации. Однако в настоящее время все еще нет общего мнения относительно роли процессов в конденсированной и газовой фазах. В большинстве моделей принимается, что скорость горения твердого топлива управляется скоростью газофазного пламени, которая, в свою очередь, контролируется воздействием давления на скорость реакции или влиянием диффузии на процессы в предварительно не перемешанных газах [3]. Такие теории ведут к приблизительно правильным предсказаниям влияния давления на скорость горения топлива, но не обеспечивают определения абсолютных значений скоростей горения. В этой связи отметим работу [4], в которой к топливам на основе перхлората аммония (ПХА) были применены модели горения, учитывающие объемную экзотермическую реакцию в конденсированной фазе или реакции взаимодействия газов с поверхностью.

В некоторых исследованиях [5–7] рассмотрены модели, в которых учитываются вклады как конденсированной, так и газовой фазы. Авторы этих работ использовали метод интегрирования Зельдовича для расчета скорости горения вещества, в котором экзотермическая реакция, описываемая кинетикой Аррениуса, проходит до испарения конденсированной фазы. Температура испарения предполагается такой же, как и при равновесном испарении. Эта модель определяет скорость разложения в терминах «беспламенного» режима [5], когда нет заметного потока тепла к горячей поверхности из газофазного пламени. Газофазные эффекты становятся существенными в других режимах, и их влияние аддитивно по природе, т. е.

$$\dot{m}c_p(T_s - T_0) = \dot{q}_g + \dot{q}_{sol}. \quad (1)$$

Здесь  $\dot{m}$  — массовый поток на единицу площади,  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении,  $T_s$  — температура поверхности,  $T_0$  — начальная температура,  $\dot{q}_g$  — тепловой поток из газовой фазы, а  $\dot{q}_{sol}$  — интегральное тепловыделение в конденсированной фазе; точки над символами означают производные.

В беспламенном режиме массовая скорость горения может быть выражена как

$$\dot{m} = \left( \frac{2\lambda T_s^2 \rho W(T_s)}{c_p^2 E (T_s - T_0)^2} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

<sup>1</sup> 1 psi = 6894,7 Па = 0,068 атм; 1 атм = 14,7 psi

Здесь  $\lambda$  — теплопроводность,  $\rho$  — плотность,  $W$  — скорость тепловыделения,  $E$  — энергия активации ведущей реакции. Предполагается, что  $W$  — функция только температуры, описываемая выражением в форме Аррениуса, т. е.

$$W = QZ \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где  $Q$  — теплота реакции, кал/г;  $Z$  — предэкспоненциальный коэффициент;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

При использовании уравнений (2) и (3) для расчета скорости горения по данным о разложении топлива сделано предположение (в соответствии с моделью Зельдовича), что  $W$  оценивается при температуре, равной эффективной температуре поверхности  $T_s$ . В рамках данного исследования предполагается, что температура поверхности является функцией давления, соответствующего условию равновесия (согласно измерениям давления при диссоциации ПХА [8] и измерениям температуры поверхности горения [9]). Эта равновесная температура поверхности по аналогии с точкой кипения определяется скорее давлением, нежели кинетическими процессами. Таким образом, для ПХА и, вероятно, для топлив на его основе каждому давлению соответствует своя фиксированная температура поверхности. Известное влияние давления на скорость горения может быть учтено изменениями этой температуры, которая, в свою очередь, следует за изменением давления. Для расчета абсолютной скорости в предельном случае беспламенного горения для топлив на основе ПХА необходимо иметь значения  $W(T)$ .

В работе [10] термоаналитическая методика дифференциальной сканирующей калориметрии использовалась для получения значений  $W(T)$  для ПХА. Хотя для получения  $W$ , т. е. скорости тепловыделения при данной температуре поверхности, потребовалась небольшая экстраполяция, было получено превосходное согласие с экспериментально определенными скоростями пиролиза при атмосферном давлении.

Тот же самый подход может применяться к определению скоростей горения топлив. В более раннем исследовании [11] показано, что те же факторы, которые ответственны за тепловое разложение, воздействуют и на скорость горения.

Цель представленной работы — расширить эту качественную корреляцию до количественного определения скоростей горения топ-

лив, используя предсказания модели в предельном случае беспламенного горения. Статья описывает использование этой теории вместе с кинетическими данными, полученными с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Это позволяет вычислить скорости горения для ряда топлив и получить количественную оценку вклада процессов в конденсированной и газовой фазах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Экспериментальные методы, используемые в этом исследовании, включали термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Методика ДСК позволяет проводить прямое измерение скорости тепловыделения конденсированной фазы по ходу химической реакции с фиксацией температуры и времени. В дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Perkin — Elmer [12] эталонный и исследуемый материал в отдельных контейнерах совместно подвергаются программируемому нагреву. Чтобы выполнять это в ходе реакций, включающих тепловыделение или поглощение тепла, дополнительная энергия подводится к эталонному или исследуемому материалу таким образом, чтобы их мгновенные температуры поддерживались равными. В итоге получают запись мощности во времени, причем мощность линейно связана с температурой образца. При интегрировании этой записи непосредственно определяют общее изменение энтальпии, связанное с наблюдаемыми термособытиями. Через нормализацию относительно единицы массы достигается прямое сравнение записей. (Следует отметить, что при ежемесячном контроле ДСК был заново калиброван с эталонными образцами и в результате не было найдено необходимости повторения любых тестов.)

Для экспериментов при давлении выше 1 атм держатель образца в приборе ДСК помещали в камеру высокого давления, изготовленную в Исследовательском центре корпорации «Объединенные технологии». Наддув и вентиляцию осуществляли через трубки, используемые для очистки газового потока при более низких давлениях. Для наддува использовался аргон из-за его низкой теплопроводности, что обеспечивало относительно низкие тепловые потери от держателя образца к среде. Большинство опытов проводилось в режиме нагре-

ва 10 °С/мин. Однако опыты для двух топлив со скоростями нагрева в 5, 10 и 20 °С/мин дали одинаковые кинетические данные, а более ранние опыты с чистым ПХА [10] позволяют утверждать, что этот вывод будет справедлив и при изотермических условиях. Образцы готовили в виде тонких срезов из блока топлива и затем обрезали, чтобы получить соответствующую массу — приблизительно 4 мг. Массу образцов определяли на электронных весах с точностью лучше 0,1%. Чашки для образцов диаметром 6 мм и толщиной 0,2 мм обычно изготавливали из алюминия. Чашка была закрыта тонкой крышкой с отверстием диаметром 0,2 мм для выхода газовых продуктов. Крышка крепилась к чашке так, чтобы обеспечить однородные характеристики теплопередачи.

Количественные кинетические данные были получены из ДСК-термограмм в соответствии с методикой, детально изложенной в [11], которая подобна методу площадей из работы [13]. Эта методика предполагает, что скорость тепловыделения образца пропорциональна скорости его газификации или потерям массы. Площадь под кривой от начала сканирования до любой температуры пропорциональна теплоте, выделившейся до этой температуры. Деленная на общую площадь для реакции, она дает долю разложившегося образца от начальной температуры до данной. Скорость тепловыделения при разложении образца можно затем связать с удельной скоростью реакции при этой температуре. Как будет показано ниже, предположение о кинетике первого порядка дало превосходное согласие с данными на основе формулы Аррениуса. Для получения кинетических данных проводилось как минимум три опыта при одинаковых условиях.

Используемый прибор для термогравиметрического анализа состоял из автоматических электронных весов Cahn RG, многоэле-

ментной печи Nevi — Duty MU-3012, блока программного управления Leedsand Northrup Model 10170 и двухперьевого записывающего устройства Northrup Speedmax G. Для проведения опытов при давлениях до 250 psi стеклянную вакуумированную емкость и соединительную трубку заменяли их точными стальными копиями.

Для определения влияния дисперсности окислителя на скорость горения и разложения из большого семейства твердых топлив с полибутадиеновым связующим были выбраны три, отличающиеся только размером частиц окислителя, которые и рассматриваются в этой работе. Топлива были приготовлены в лаборатории реактивного движения (Пасадена). Их составы представлены в табл. 1 наряду с соответствующими данными по горению, полученными в лаборатории. Эти три топлива позволяют анализировать влияние размера частиц при постоянном содержании окислителя. Подобные тесты по влиянию катализаторов и содержания окислителя были выполнены также в [14].

Примеры термограмм для чистого ПХА и топлива на основе ПХА представлены на рис. 1. Хорошо видно эндотермическое изменение кристаллической фазы ПХА при  $T = 242$  °С, так же хорошо различимы экзотермические низко- и высокотемпературные стадии разложения. Как следует из рис. 1, при разложении топлива реакции проходят при более низких температурах (более быстрая реакция) и интегральное энергосодержание в четыре раза больше, чем для чистого ПХА.

Температуры пиков для экзотермических реакций разложения качественно определяют скорость реакции. Изменение скорости реакции также подразумевает изменение скорости тепловыделения  $k_T Q$  ( $k_T$  — скорость реакции) при данной температуре поверхности и, следовательно, изменение скорости горения в рамках

Таблица 1

Составы топлив и скорость горения

Топливо	ПХА, %	РВАА, %	$\delta$ , мкм	$r$ , дюйм/с, при $p$ , psi			
				15	125	250	500
1	75	25	15	0,058	0,185	0,270	0,395
2			0,042	0,115	0,160	0,225	
3			0,035	0,087	0,117	0,158	

Примечание.  $\delta$  — дисперсность ПХА; РВАА — сополимер полибутадиена и акриловой кислоты.

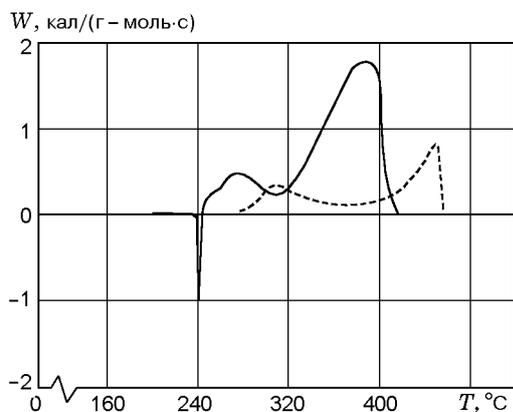


Рис. 1. Термограмма разложения ПХА (штриховая линия) и топлива 2 (сплошная линия):

скорость нагрева  $dT/dt = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$

принятой модели. Поэтому локальное расположение пиков реакции в наборе термограмм, полученных для тех же самых экспериментальных условий, например той же скорости нагрева, может давать качественную информацию о сравнительных скоростях горения, если скорости реакции имеют сравнимую температурную зависимость. Однако эти пики отражают только баланс между скоростью энерговыделения (повышающейся с температурой) и неразложившейся массой (уменьшающейся с температурой). В результате абсолютная локализация пика строго зависит от скорости нагрева и может быть изменена при изменении скорости нагрева. Обычно положение экзотермических пиков трактуется как свойство данного

топлива. Это основано на неправильном представлении характера этих пиков, которые являются кинетическими по природе и не должны отождествляться с термодинамически определяемыми фазовыми изменениями.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Параметры кинетики

Характеристики разложения трех топлив были определены в приборе ДСК в диапазоне давлений  $14,7 \div 500 \text{ psi}$ . Рис. 2,а показывает ДСК-термограммы для топлив 1–3 при атмосферном давлении. Как следует из расположения пиков, размер частицы существенно влияет на скорость разложения топлив. Порядок расположения пиков температуры в этих опытах зависит от скоростей горения. Отмеченное влияние размера частиц для исследованных топлив находится в сильном контрасте с поведением чистого ПХА, высокотемпературное разложение которого не зависит от размеров частиц [10]. Однако разложение топлива происходит со значительно большим тепловыделением, вероятно, в результате гетерогенного взаимодействия между окислителем и связующим веществом. Такое взаимодействие, конечно, должно усиливаться за счет большего контакта в случае более мелких частиц окислителя.

Влияние размера частицы на разложение топлива сохраняется при повышенных давлениях. На рис. 2,б представлены ДСК-термограммы для трех топлив при  $p = 500 \text{ psi}$ .

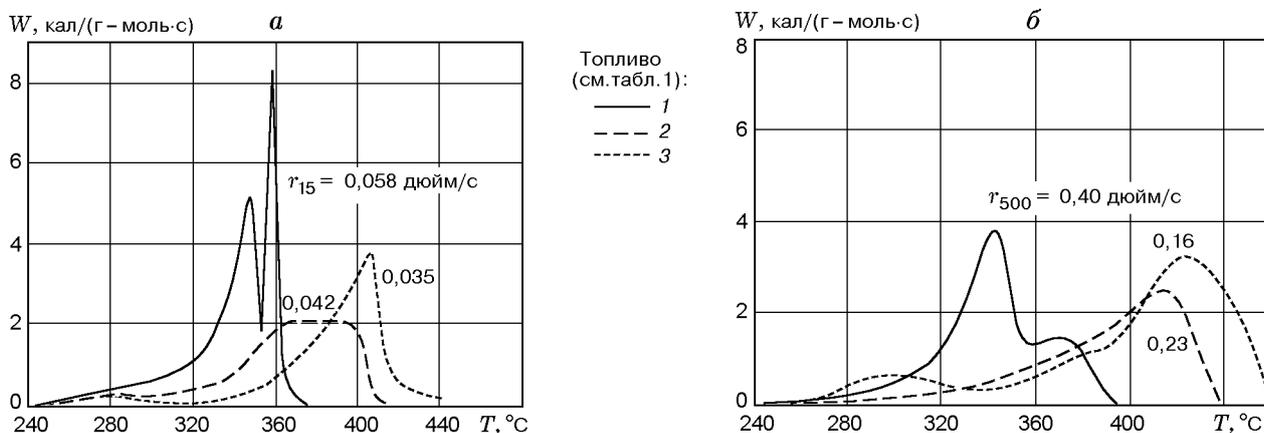


Рис. 2. Влияние размера частицы на разложение твердого топлива:  
 $dT/dt = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; а —  $p = 1 \text{ атм}$ , б —  $p = 500 \text{ psi}$

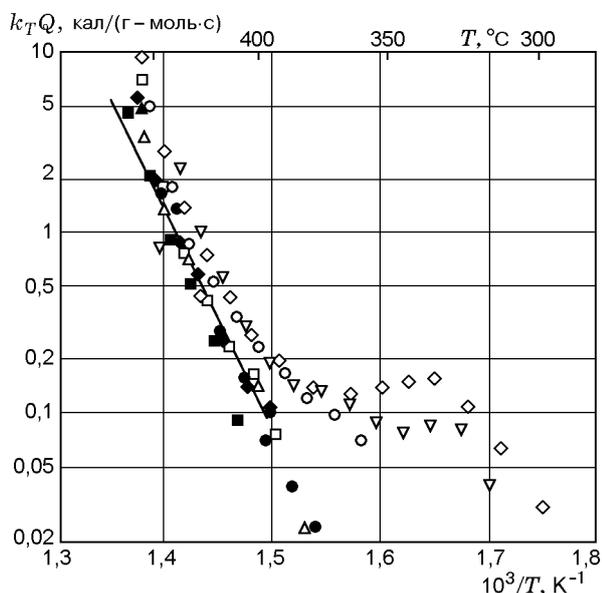


Рис. 3. Кинетика разложения ПХА:  
светлые точки — однократно перекристаллизованные частицы, темные точки — дважды перекристаллизованные частицы

Порядок пиков согласуется с измеряемыми скоростями горения при этом давлении, как это наблюдается и при атмосферном давлении.

Термограммы для ПХА и твердых топлив обычно содержат две или более экзотерм с пиками, соответствующими различным температурам. В опытах с ПХА эти экзотермы представляют хорошо известный двухступенчатый процесс разложения. В топливах действуют те же самые процессы и, возможно, другие. Обработка этих стадий реакции, которые проходят последовательно при медленном нагревании, основана на элементарном принципе химической кинетики. Если данный реагент может принимать участие в альтернативных параллельных превращениях, то процесс с более низкой энергией активации будет преобладать при низкой температуре, в то время как процесс с более высокой энергией активации будет преобладать при высокой температуре.

Такое поведение отражено в кинетических данных, полученных из термограмм. Для большинства топливных образцов низкотемпературные стадии разложения дают очень слабый наклон аррениусовских зависимостей в областях с низкой температурой. Кроме того, низкотемпературное разложение аномально в том, что его кинетика зависит от времени — имеется период индукции. В ситуации же с го-

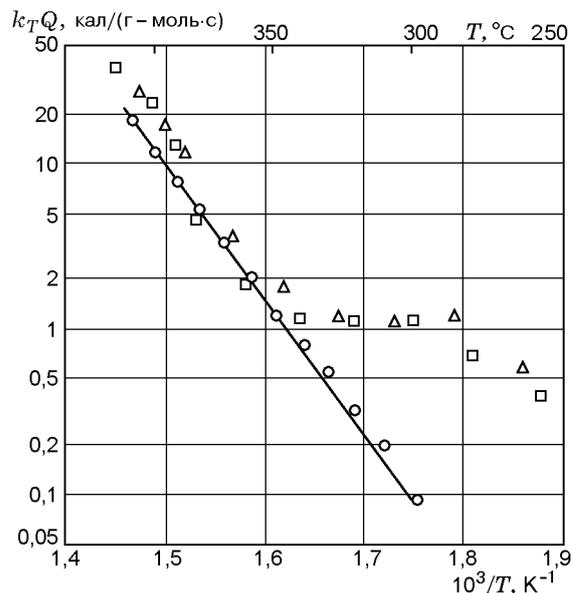


Рис. 4. Влияние предварительного разложения на кинетику:

$dT/dt = 20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ;  $\circ$  — предварительное разложение,  $\square$ ,  $\triangle$  — без предварительного разложения

рением топливо очень быстро нагревается до высокой температуры. В этих условиях будет преобладать процесс с самой высокой энергией активации. В общем случае это включает высокотемпературную реакцию разложения. Данные соображения необходимо учитывать при экстраполяции кривых скоростей сложных реакций, чтобы найти скорости реакции, соответствующие горячей среде. Из-за периода индукции, низкотемпературная реакция не может включаться в процесс достаточно быстро, чтобы оказать влияние на горение.

Низкотемпературная реакция часто накладывается на стадию высокотемпературного разложения и ограничивает точность процедуры экстраполяции. Во избежание осложнений, являющихся результатом низкотемпературного разложения, зависящего от времени, предварительно разложенные образцы использовали для получения кинетических данных высокотемпературного разложения. Чтобы осуществить предварительное разложение, образец топлива нагревался до  $\approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$  (ниже температуры, при которой начинается высокотемпературное разложение), а затем охлаждался. Проводилась запись термограмм таких образцов при повышенных температурах, и из этих термограмм были получены кинетические данные. Кинетика разложения при какой-

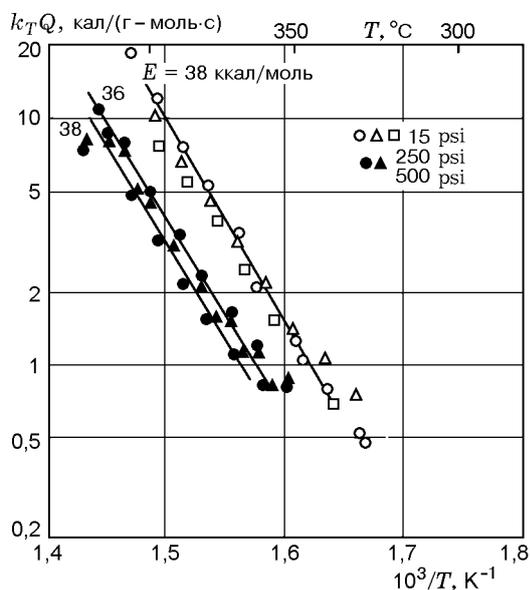


Рис. 5. Кинетика разложения топлива 2

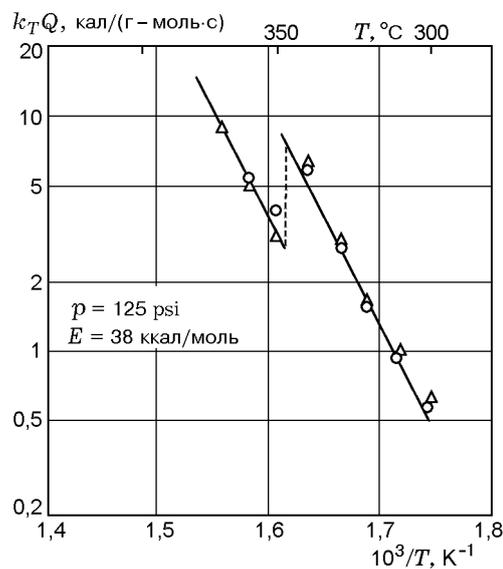


Рис. 6. Кинетика разложения топлива 1

либо температуре не затронута этим процессом, и полученные кинетические данные можно интерпретировать как достоверные, поскольку проявляется только одна реакция. Выполненные ранее эксперименты [10] с ПХА показали, что низкотемпературное разложение может быть подавлено дважды перекристаллизованными частицами. Как показано на рис. 3, все четыре образца дали воспроизводимую кинетику в диапазоне температуры  $400 \div 450$  °C с минимальным разбросом данных (темные точки).

На рис. 4 представлены кинетические данные для образцов топлива 2, полученные в опытах с исходными и предварительно разложенными образцами. Этот рисунок иллюстрирует преимущества, достигаемые при использовании предварительного разложения. Результаты, полученные в экспериментах с образцами топлива 2 в исследованном диапазоне давлений, показаны на рис. 5, где представлены все экспериментальные точки, соответствующие степени разложения от 10 до 90 %.

В случае топлива 1 имеется некоторое отличие. Высокотемпературное экзотермическое разложение характеризуется двойными пиками (см. рис. 2, б), причем независимо от того, подвергался образец предварительному разложению или нет. Причины этого пока неизвестны. Когда кинетические данные брали из таких термограмм, то получались результаты, подобные представленным на рис. 6. В

этих случаях высокотемпературная часть кинетической кривой «проваливается», а затем начинает повышаться. Так как для горения основной интерес представляет кинетическая скорость, максимальная при температуре поверхности топлива, в представленной работе для целей экстраполяции использовалась первая ветвь кривой, предсказывающая самую высокую скорость тепловыделения при высокой температуре.

Влияние размера частицы на кинетику разложения иллюстрирует табл. 2. Эти данные соответствуют наилучшему приближению для характеристик разложения трех топлив при  $p = 15 \div 500$  psi. Видно, что размер частицы влияет только на предэкспоненциальный коэффициент, энергии активации лежат в интервале  $36 \div 40$  ккал/моль для всех давлений. Самый большой предэкспоненциальный коэффициент соответствует топливу, содержащему частицы окислителя наименьшего размера. Такое поведение согласуется с большой площадью поверхности в случае мелкодисперсного окислителя и, следовательно, с увеличением мест контакта для возможных гетерогенных реакций.

Данные о кинетике разложения, иллюстрированные этими рисунками, более подробно представлены в табл. 2, которая дает значения предэкспоненциального коэффициента  $QZ$  и соответствующей энергии активации  $E$  для каждого топлива при выбранном давлении.

Таблица 2

Данные о кинетике реакций для топлив 1–3

Топливо	$p$ , psi	$E$ , ккал/моль	$QZ$ , кал/(г·с)
1	15	39	$3,7 \cdot 10^{14}$
	125	39	$3,7 \cdot 10^{14}$
	250	39	$3,7 \cdot 10^{14}$
	500	39	$3,7 \cdot 10^{14}$
2	15	38	$3,0 \cdot 10^{13}$
	125	36	$4,1 \cdot 10^{12}$
	250	36	$3,3 \cdot 10^{12}$
	500	38	$7,4 \cdot 10^{12}$
3	15	36	$4,8 \cdot 10^{12}$
	125	40	$2,6 \cdot 10^{13}$
	250	40	$2,6 \cdot 10^{13}$
	500	40	$2,2 \cdot 10^{13}$

## Температура поверхности горения

Прежде чем результаты этих кинетических исследований могут быть использованы в рамках теоретического подхода, описанного выше, необходимо знать ограниченную испарением температуру поверхности, которая преобладает при данном давлении. В условиях вакуума важна реакция



$$\Delta H \approx 58 \text{ ккал/моль.}$$

Температура, при которой давление газа, находящегося в равновесии с твердым телом, становится равным давлению окружающей среды, определяет предельную поверхностную температуру испарения, аналогичную температуре сублимации для твердого тела, составленного из молекул, устойчивых в газовой фазе. Измерение равновесных давлений в случае ПХА трудно выполнимо, потому что тепловое разложение становится заметным в том же самом диапазоне температуры, где удобно измерять заметные значения давления. Однако авторам [8] удалось провести полезные измерения равновесного давления для ПХА посредством новой проточной методики. Результат был выражен в виде соотношения

$$\lg(p, \text{ мм рт. ст.}) = 10,56 - 6283,7/T. \quad (5)$$

С использованием этого уравнения могут быть вычислены предельные температуры поверхности, которые преобладали бы при давлениях, используемых в настоящей работе. Их значения даны в табл. 3.

Таблица 3

Поверхностные температуры, используемые в вычислениях

$p$ , psi	$T$ , °C	
	данные [9]	данные [8]
15	500	550
125	580	650
250	620	680
500	650	750

Согласно модели горения, рассматриваемой в этой статье, температура поверхности горящего топлива должна подобным образом изменяться с давлением. Предпринималось много попыток измерить температуру поверхности горения топлив на основе ПХА. Используемые методы включали микроскопический анализ погашенных образцов [15], применение ультратонких термпар при их пересечении пламенем [16] и радиометрических методов [9]. Все методы имеют принципиальные ограничения, которые препятствуют их применимости в широком диапазоне давления. Однако методика инфракрасного излучения [9] оказалась пригодной при давлениях от субатмосферного до 300 psi. Анализ результатов этих измерений указывает на то, что температура поверхности при горении перхлората аммония и образцов топлива следует закону, очень похожему на уравнение (5). Поверхностные температуры, рассчитанные из данных [9], также приведены в табл. 3. Они оказались несколько ниже тех, что вычислены из данных [8].

В настоящее время невозможно сделать выбор между этими двумя совокупностями данных о поверхностной температуре. Поэтому скорости горения вычислены на основе двух наборов данных. Хотя значения используемых температур кажутся непротиворечивыми и совместимыми друг с другом, они, конечно, не могут считаться абсолютно правильными и представляют главный элемент неопределенности. Скорости тепловыделения, полученные из экстраполяции к соответствующим температурам поверхности, показаны в табл. 4. Для каждого давления даны два значения, соответствующие двум наборам температур поверхности, приведенных в табл. 3. Экстраполируемый диапазон скоростей тепловыделения составляет  $10^3 \div 10^6$  кал/(г·с). Хотя эти значения кажутся очень высокими, нужно помнить, что

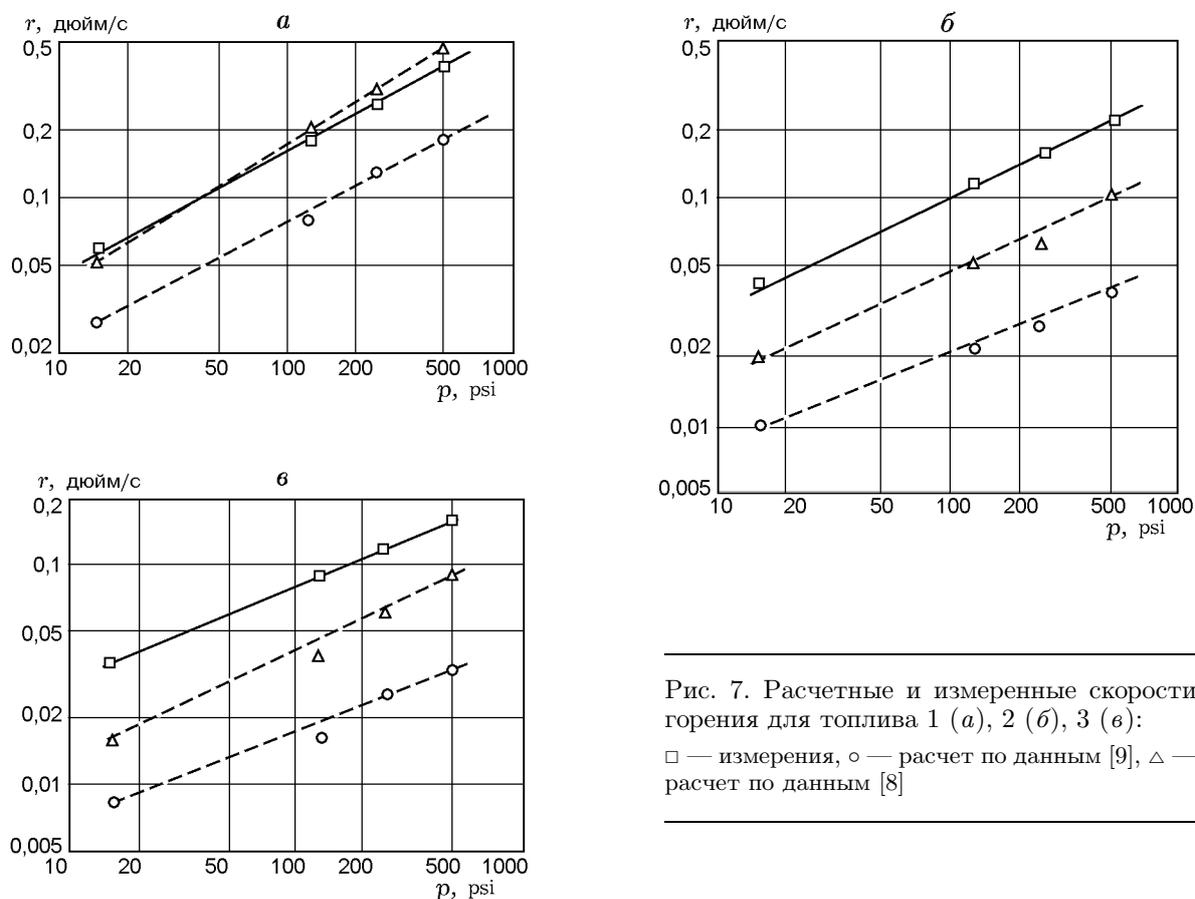


Рис. 7. Расчетные и измеренные скорости горения для топлива 1 (а), 2 (б), 3 (в):

□ — измерения, о — расчет по данным [9], △ — расчет по данным [8]

они являются произведением теплоты реакции  $Q$  и зависящей от температуры скорости реакции первого порядка. Значение  $Q$  для этих топлив составляет  $\approx 10^3$  кал/г. Таким образом, скорость реакции первого порядка должна быть меньше  $10^3$  с $^{-1}$  во всех случаях, что представляется приемлемым для всех рассмотренных энергетических материалов.

Для трех топлив были вычислены скорости горения, основанные на предельном случае модели беспламенного горения с использованием данных о разложении из табл. 4. Скорости горения для двух наборов температур поверхности, рассчитанные как функции давления, показаны на рис. 7 и сведены в табл. 4 вместе с экспериментальными данными, представленными Лабораторией реактивного движения (Пасадена). В этих вычислениях приняты значения теплопроводности  $5 \cdot 10^{-4}$  кал/(см $^3$ ·с·К), плотности 1,6 г/см $^3$  и теплоемкости 0,3 кал/(г·К) для всех топлив. Кроме того, теплотой, поглощенной при фазовом переходе в конденсированной фазе, прене-

брегалось как малой величиной по сравнению с полным тепловыделением. Демонстрируемые на рис. 7 результаты показывают, что представленная модель приблизительно правильно описывает зависимости скорости горения от давления. Способность модели предсказать абсолютную величину скорости горения зависит от выбора предельной температуры поверхности, которая ограничивается испарением. Однако в самых плохих случаях наблюдается согласие с измеряемым значением скорости горения с точностью до коэффициента 5, а в большинстве случаев — с коэффициентом 2–3. Кроме того, методика правильно предсказывает влияние размера частиц окислителя.

Полученные результаты примечательны тем, что правильные предсказания характеристик горения (в пределах порядка величины) были достигнуты на основе полуэмпирической модели и экспериментальных данных, полученных независимыми способами. Все коэффициенты, используемые в уравнении (2), основаны на экспериментальных результатах. Никакая

Таблица 4  
Расчетные скорости тепловыделения и скорости горения

Топливо	$p$ , psi	$W$ , кал/(г-моль·с)	$r_{\text{расч}}$ , дюйм/с	$W$ , кал/(г-моль·с)	$r_{\text{расч}}$ , дюйм/с	$r_{\text{эксп}}$ дюйм/с
		данные [9]		данные [8]		
1	15	$3,5 \cdot 10^3$	0,025	$1,4 \cdot 10^4$	0,050	0,058
	125	$3,8 \cdot 10^4$	0,079	$2,6 \cdot 10^5$	0,20	0,185
	250	$1,1 \cdot 10^5$	0,13	$6,5 \cdot 10^5$	0,31	0,270
	500	$2,1 \cdot 10^5$	0,18	$1,7 \cdot 10^6$	0,49	0,395
2	15	$5,0 \cdot 10^2$	0,010	$2,0 \cdot 10^3$	0,019	0,042
	125	$2,6 \cdot 10^3$	0,022	$1,6 \cdot 10^4$	0,051	0,115
	250	$4,5 \cdot 10^3$	0,028	$2,5 \cdot 10^4$	0,062	0,160
	500	$9,6 \cdot 10^3$	0,039	$6,9 \cdot 10^4$	0,10	0,225
3	15	$3,4 \cdot 10^2$	0,008	$1,3 \cdot 10^3$	0,016	0,035
	125	$1,3 \cdot 10^3$	0,016	$9,4 \cdot 10^3$	0,038	0,087
	250	$3,8 \cdot 10^3$	0,025	$2,5 \cdot 10^4$	0,060	0,117
	500	$7,2 \cdot 10^3$	0,033	$5,7 \cdot 10^4$	0,090	0,158

предыдущая модель не давала априорных оценок скоростей горения с такой степенью точности.

Проанализируем далее природу наблюдающегося расхождения. Методика термогравиметрического анализа использовалась для проверки правильности предположения, сделанного при получении кинетических параметров из ДСК-записей, о том, что прореагировавшая доля вещества при данной температуре пропорциональна поверхности образца, образующейся к этому времени. Результаты, полученные методом ТГА для топлива 2, представлены на рис. 8 вместе с соответствующими данными ДСК (последние представлены линией, проведенной через точки на рис. 4). Данные ДСК были модифицированы в том смысле, что множитель  $Q$  в скорости тепловыделения  $k_T Q$ , выбран равным 1000 кал/г, т. е. приблизительно равным интегральному тепловыделению для этого топлива при  $p = 15$  psi. Видно, что оба набора экспериментальных результатов дают примерно одинаковые значения энергии активации, хотя имеется большой разброс данных ТГА, и эти эксперименты дают большие значения удельной скорости реакции, чем эксперименты ДСК. Подобные результаты были получены при повышенных давлениях. Возможные причины такого систематического расхождения подробно обсуждены в [14]. Они, в частности, вызваны различиями в методах измерения температуры и разной средой.

Другое существенное предположение о независимости кинетики Аррениуса от време-

ни также было проверено путем изменения скорости нагрева. Установлено, что кинетические данные, извлекаемые из анализа термограмм, не испытывали влияния скорости сканирования в исследованном интервале (до  $20$  °C/мин), хотя форма термограмм изменялась.

Другой источник сомнения — характер экстраполяции кинетических данных от измеряемой в ДСК-диапазоне температуры к эффективным температурам поверхности при го-

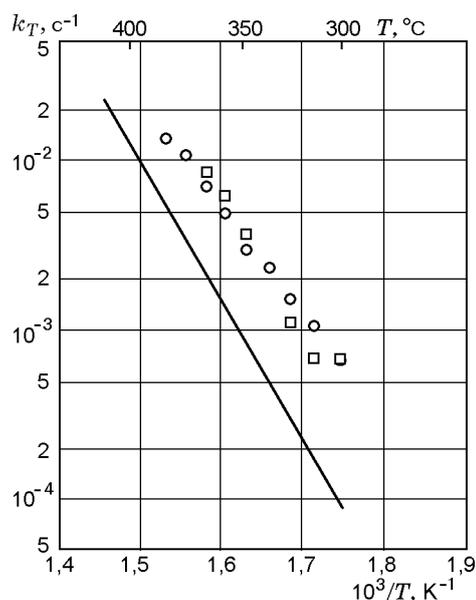


Рис. 8. Сравнение кинетик разложения топлива 2, полученных методами ДСК (линия) и ТГА (точки),  $p = 1$  атм

Таблица 5  
Расчетный тепловой поток  
из газовой фазы

Топливо	$p$ , psi	$\dot{q}_g$ , кал/(см <sup>2</sup> · с)	
		данные [9]	данные [8]
1	15	20	10
	125	80	—
	250	120	—
	500	180	—
2	15	20	30
	125	80	90
	250	130	140
	500	190	200
3	15	20	20
	125	50	40
	250	90	90
	500	130	130

рении. Известно, что максимальная температура (450 °С) диапазона, в котором исследуются реакции в ДСК-методе, ниже, чем минимальная рассчитанная температура поверхности для горения топлива (500 °С). Надежность этой экстраполяции зависит от качества начальных измерений и обоснованности обработки высокотемпературного пика на термограммах в рамках единственной реакции, подчиняющейся простейшей принятой кинетике. Эти предположения подтверждаются соответствием ДСК- и ТГА-данных и наблюдений, что кинетика разложения не зависит от скорости нагрева, а также тем фактом, что никакие конкурирующие реакции, которые могли бы стать доминирующими при более высоких температурах, не известны.

Главный источник ошибки (которую трудно оценить) — оценка температуры поверхности. Расчетные значения скорости горения довольно чувствительны к изменениям температуры поверхности. Однако если будут получены новые данные, они могут быть легко включены в этот подход.

Другое предположение, важное в приложении предельной модели горения, состоит в том, что нет какой-либо заметной теплопередачи к поверхности из газовой фазы пламени. В большинстве случаев (см. рис. 7 и табл. 4) расчетные скорости горения ниже наблюдаемых. Это может происходить, если имеется дополнительный тепловой поток из газовой фазы, который увеличивает скорость разложения. Для оценки этого эффекта были вычислены допол-

нительные потоки тепла, необходимые для того, чтобы объяснить значения измеряемой скорости горения. При этом использовалось уравнение (1) с учетом вклада газовой фазы в энергию, требуемую для нагрева топлива до температуры поверхности, задаваемой выражением  $r_{meas} - r_{calc} \rho c_p (T_s - T_0)$ . Результаты этих вычислений даны табл. 5.

Вычисленные значения теплового потока кажутся приемлемыми, если принимать во внимание опубликованные данные по величинам тепловых потоков при горении топлива на уровне 100 кал/(см<sup>2</sup> · с) [16]. Достаточно приемлемо и то, что величина теплового потока из газовой фазы пламени увеличивается с давлением. Труднее различить влияние размера частицы на дополнительный поток тепла, как это предсказывается на основе рассмотрения эффектов диффузии.

Итак, подход на основе модели беспламенного горения может быть перспективным базисом для объяснения большинства наблюдаемых характеристик горения твердых топлив. При этом необходимо помнить, что все приведенные результаты основаны на предположениях относительно природы процесса горения, значений температуры поверхности, а также достоверности кинетических измерений и методов экстраполяции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методики дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы реакции теплового разложения конденсированной фазы топлив на основе ПХА и получены характерные кинетические данные для этих реакций. Влияние размера частицы окислителя определено в виде функции от давления. Показано, что размер частиц влияет на предэкспоненциальный коэффициент в выражении для скорости реакции, оставляя энергию активации неизменной. Это общее поведение сохраняется до давления 500 psi. Данное заключение подкреплено тем, что ТГА-тесты дали значения кинетических параметров, сравнимые с полученными из ДСК-термограмм.

На основе кинетических данных по разложению вычислены скорости горения в рамках модели предельного случая беспламенного горения, где скорость горения такова, что тепловое пламя распространяется по реагирующему твердому топливу с граничным условием на поверхности, регулируемым равновесием испаре-

ния. С помощью предложенной методики скорости горения могут быть предсказаны с точностью до коэффициента 2 или 3 для широкого диапазона давлений (от атмосферного давления до 500 psi). Показатель степенной зависимости скорости горения от давления и влияние размера частицы также предсказываются удовлетворительно. Были вычислены значения потоков тепла из газовой фазы, с учетом которых объясняется небольшое различие между наблюдаемыми и предсказанными скоростями. Значения рассчитанных тепловых потоков согласуются с имеющимися в литературе. Модель предельного случая беспламенного горения совместно с измеренными кинетическими параметрами позволила объяснить ряд особенностей горения твердого топлива и дать оценки скорости горения, хорошо согласующиеся с измеряемыми скоростями.

Авторы благодарны госпоже Джоанн Боуман за проведение ДСК-тестов и обработку данных. Работа выполнена согласно контракту NASA NAS7-481.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Hall A. R. and Pearson G. S.** Ammonium perchlorate — a review of its role in composite propellant combustion // RPE Report N 67/1. January 1967.
2. **Williams F. A., Barrere M., and Huang N. C.** Fundamental Aspects of Solid Propellant Rockets. AGARDograph 116, Technivision Ltd, London, 1967.
3. **Summerfield M., et al.** Burning mechanism of ammonium perchlorate propellants // Progress in Astronautics and Rocketry; V. 1. New York: Academic Press, 1960. P. 141–182.
4. **Hermance C. E.** A model of composite propellant combustion including surface heterogeneity and heat generation // AIAA Journal. 1966. V. 4. P. 1629–1637.
5. **Pliukhin B. I.** On the stationary theory for heat balance of powder and explosive condensed phases // 8th Symp. on Combustion. Baltimore: Williams and Wilkins, 1961. P. 734–785.
6. **Vantoch P. and Parandjuk S.** Solid Propellant Combustion — Nalytical Survey. Aerospace Technology Division Report 66–68, August 1966.
7. **Novikov S. S. and Ryazantsev Yu. S.** On the theory of stationary velocity of propagation of an exothermic reaction front in a condensed medium // J. Appl. Mech. and Tech. Phys. 1965. V. 3, July-September. P. 28–31.
8. **Inami S. E., W. A. Rosser W. A., and Wise B.** Dissociation pressure of ammonium perchlorate // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1077–79.
9. **Powling J. and Smith W. A. W.** The surface temperatures of ammonium perchlorate burning at elevated pressures // 10th Symp. on Combustion. Pittsburgh: Combustion Inst., 1965. P. 1373–1380.
10. **Waesche R. H. W. and Wenograd J.** The effects of pressure and additives on the kinetics of decomposition of ammonium perchlorate // Western States Section/Combustion Inst. Preprint N 67-8. San Diego, April 1967.
11. **Waesche R. H. W., Wenograd J., and Feinauer R. L.** Investigation of solid propellant decomposition characteristics and their relation to observed burning rates // ICRPG/AIAA Solid Propulsion Conf., June 1967. P. 136–147.
12. **Watson E. S., et al.** A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1233–1238.
13. **Borchardt B. J. and Daniels F.** The application of differential analysis to the study of reaction kinetics // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 41–46.
14. **Waesche R. H. W.** Research investigation of the decomposition of composite solid propellants // UAC Research Laboratories Report G910476-24, September 1968.
15. **Beckstead M. W. and Hightower J. D.** On the surface temperature of deflagrating ammonium perchlorate crystals // AIAA Journal. 1967. V. 5. P. 1785–1790.
16. **Sabadell A. J., Wenograd J., and Summerfield M.** The measurement of the temperature profiles of solid propellants by fine thermocouples // AIAA Journal. 1965. V. 3. P. 1580–1584.

Поступила в редакцию 5/X 1999 г.