

УДК 662.612+543.5

МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ДАВЛЕНИИ 40 АТМ

Л. В. Куйбида

Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В. В. Воеводского, 630090 Новосибирск
kuibida@kinetics.nsc.ru
Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии применен для исследования продуктов горения твердых ракетных топлив при давлении 40 атм. Создана установка с четырехступенчатой системой формирования молекулярного пучка. На примере смесового топлива на основе динитрамида аммония и поликапролактона показана возможность количественного определения состава продуктов горения.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, продукты горения, молекулярный пучок.

DOI 10.15372/FGV20170509

Масс-спектрометрическое зондирование пламени с доставкой пробы в ионный источник масс-спектрометра в виде молекулярного пучка позволяет достичь эффективного замораживания химических реакций и избежать искажения состава пробы при столкновении молекул со стенками. Этот метод широко применяется для исследования газовых пламен при субатмосферных давлениях [1]. Ранее были созданы установки для зондирования пламени твердых ракетных топлив (ТРТ) (до 6 атм [2]) и газовых пламен (до 10 атм [3]). В данной работе представлена система масс-спектрометрического молекулярно-пучкового зондирования пламени ТРТ при давлении 40 атм и приведены результаты определения состава продуктов горения ТРТ на примере стехиометрической смеси динитрамида аммония в качестве окислителя и поликапролактона в качестве горючего.

Прямой путь усовершенствования разработанной ранее установки [3], предназначенной для зондирования пламени при давлении до 10 атм, с целью расширения диапазона рабочих давлений до 40 (или даже 100) атм мог бы состоять в дальнейшем уменьшении размеров отверстия зонда с 20 до 10 мкм и ниже, с тем чтобы нагрузка на первую ступень системы откачки при этом не возрастала. В принципе, это приемлемый путь для изучения чистых (некоп-

тящих) газовых пламен. В отличие от газовых пламен, пламя ТРТ, как правило, характеризуется наличием конденсированной фазы в виде аэрозольных частиц. Обычно это частицы оксидов металлов и сажи, которые не регистрируются масс-спектрометром. Из опыта непрямого зондового пробоотбора из пламени ТРТ при давлении до 80 атм [4] известно, что отверстие зонда диаметром менее 100 мкм забивается твердыми частицами еще в начале процесса горения. Это не позволяет проводить отбор продуктов горения из пламени ТРТ и требует увеличения диаметра отверстия зонда.

Применение зонда с отверстием 100 мкм привело к необходимости использования дополнительной ступени откачки. Схема четырехступенчатой системы формирования молекулярного пучка приведена на рис. 1. На первой ступени откачка осуществляется форвакуумным насосом 2НВР5ДМ. Проба газа, расширяясь в виде сверхзвуковой струи в разреженное пространство (давление менее 20 Торр), претерпевает резкое снижение температуры, которое в совокупности с падением давления приводит к замораживанию химических реакций. На расстоянии 3 мм расположено конусное отверстие с острыми краями (так называемый скиммер), которое вырезает из струи центральную невозмущенную часть. Важно, чтобы это расстояние было меньше расстояния до ударной волны (диск Маха), где сверхзвуковое течение переходит в дозвуковое через скачок температуры и плотности и где нарушаются условия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32249).

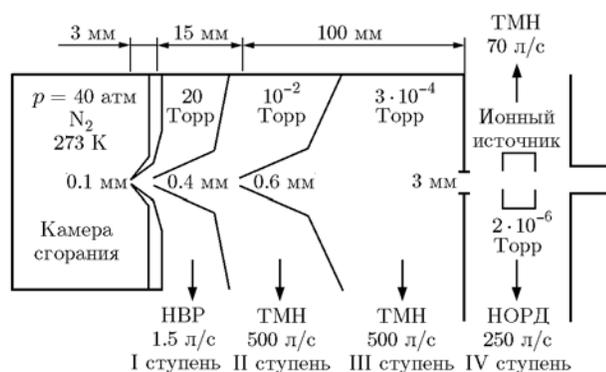


Рис. 1. Схема четырехступенчатой системы формирования молекулярного пучка:

давления указаны при давлении азота в камере сгорания 40 атм и комнатной температуре

замораживания химических реакций в пробе [5]. Кромки отверстия имеют толщину не более 10 мкм.

Толщина кромки должна быть достаточно малой для предотвращения образования ударной волны внутри скиммера [5]. В литературе встречаются разные рекомендации, от неопределенного «как можно острее» [5] до требования $r \ll \lambda$, что представляется избыточным (r — радиус закругления кромки, λ — длина свободного пробега молекул в набегающем потоке). Обычно пользуются критерием $r < a$, где a — толщина фронта ударной волны, которая порядка λ [6]. Этот критерий применим и в случае высокого давления фонового газа за скиммером, вплоть до давления в скиммерной камере. В случае же идеального вакуума в камере за скиммером можно надеяться на применимость более мягкого критерия $r < M\lambda$. В [7] показано, что при больших числах Маха ($M > 10$) $a = 1.42\lambda$ для модели упругих шаров. В нашем случае $M = 32$ для азота и $M = 14$ для аргона. Длина свободного пробега соответственно 18 и 12 мкм. Для оценок использовались данные [5] и [8]. Расчеты проведены для наихудших условий: давление в камере сгорания 40 атм, температура комнатная.

На следующих двух ступенях откачки используются турбомолекулярные насосы ВМН-500 и давление составляет около 10^{-2} и 10^{-4} Торр. Если бы еще до входа или на входе в скиммер струя успела затормозиться в диске Маха, то далее имело бы место истечение газа через скиммер как через еще одно сопло в виде газодинамического расширения с характерным

телесным углом, равным внутреннему телесному углу скиммера. Тогда, исходя из геометрии системы, в следующую (третью) ступень откачки через отверстие диаметром 0.6 мм (второй скиммер) должна попасть примерно 1/400 часть проходящего через скиммер газа. Из анализа значений установившегося давления на первой и второй ступенях откачки с учетом объемной скорости откачки насосов установлено, что эта доля составляет 1/30, т. е. величину, близкую к рассчитанной по данным работы [5] для молекулярно-пучковой струи. Следовательно, ядро сверхзвуковой струи проходит скиммер без искажений и можно считать, что в данной системе при комнатной температуре формируется газодинамический молекулярный пучок.

Следует отметить работу отечественных турбомолекулярных насосов ВМН-500 (г. Кострома), которые действительно обеспечивают скорость откачки 500 л/с при входном давлении 10^{-2} Торр. Возможно, это происходит благодаря хорошему водяному охлаждению нижней части насоса, где идет основное тепловыделение за счет вязкостного режима работы последних лопаток турбины. Ток, потребляемый двигателем, при этом возрастает незначительно, и блок питания не переходит в пусковой режим, как это бывает в случае перегрузки.

С повышением температуры от комнатной до температуры пламени условия формирования молекулярного пучка улучшаются вследствие падения плотности газа на входе в зонд и, как следствие, снижения давления на всех ступенях откачки. Исключение составляет переходный процесс, продолжительность которого определяется соотношением между скоростью откачки и объемом первой ступени и в данном случае не превышает 0.1 с.

Подтверждением точности юстировки скиммеров является след в виде пятна осажденной на внешней поверхности конуса второго скиммера сажи диаметром 3.2 мм с четкими краями, которое в точности соответствует проекции изображения отверстия первого скиммера и образуется при горении образцов ТРТ.

Проходя через коллимирующее отверстие диаметром 3 мм, молекулярный пучок попадает в ионный источник времяпролетного масс-спектрометра МСХ-5. Камера масс-спектрометра (четвертая ступень откачки) откачивается с одной стороны магниторазряд-

ным насосом НОРД-250 со скоростью 250 л/с и с другой стороны через шибер Ду-80 турбомолекулярным насосом ВМН-500. Из-за ограниченной пропускной способности используемого шибера и подводных трубопроводов реальная производительность турбомолекулярного насоса ограничена 70 л/с. Давление на четвертой ступени составляет $2 \cdot 10^{-6}$ Торр при давлении азота 40 атм в камере сгорания (при комнатной температуре).

Зонд был изготовлен из алюминия с покрытием из оксида алюминия (толщиной ≈ 0.1 мм) по известной методике [9]. Диаметр отверстия зонда 0.1 мм, толщина стенок при вершине также около 0.1 мм, внешний угол раствора конуса зонда 90° , внутренний угол около 40° . Ввиду кратковременности процесса горения ТРТ (≈ 0.6 с) водяное охлаждение основания зонда не использовалось. Внешний угол слишком велик для изучения невозмущенной структуры пламени, однако для пробоотбора из протяженной зоны продуктов горения это неважно. Зато мы имеем большой отвод тепла от кончика зонда, и можно надеяться, что в течение кратковременного процесса горения образца ТРТ зонд не прогорит. Внутренний угол соответствует оптимальному [10].

Для экспериментов по зондированию пламени ТРТ были использованы образцы модельного стехиометрического топлива на основе динитрамида аммония (АДНА) в качестве окислителя и поликапролактона (ПКЛ) в качестве горючего — 89 % АДНА + 11 % ПКЛ. Диаметр образцов 8 мм, длина 10 мм. Время горения около 0.6 с при давлении 40 атм. Пространственное и временное разрешение представленной установки недостаточны для изучения структуры пламени. Речь идет лишь об измерении состава продуктов сгорания неподвижного образца. Зонд располагался на начальном расстоянии 3 мм от торцевой поверхности образца. Поджигание осуществлялось нихромовой плоской спиралью, которая автоматически отводилась в сторону после воспламенения. Для того чтобы корректно определить содержание азота в продуктах горения, часть экспериментов проводилась в среде аргона. Магниторазрядный насос не может быть использован для откачки инертных газов, поэтому в данном случае он был отключен, и давление на четвертой ступени возрастало до 10^{-5} Торр. При столь высоком давлении значительная часть ионов рассеивается в трубе дрейфа масс-спектрометра,

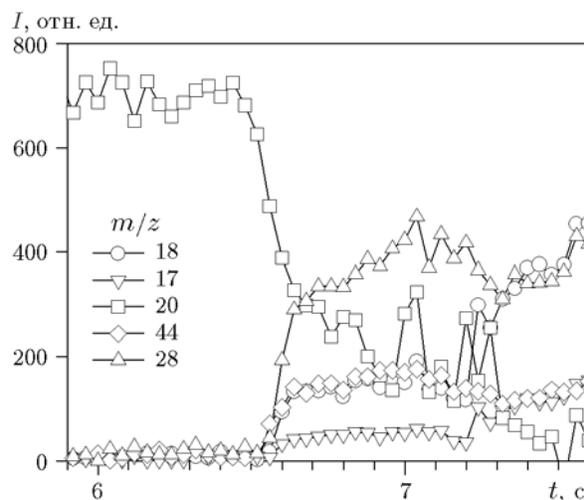


Рис. 2. Поведение интенсивностей пиков масс-спектра при горении образца топлива 89 % АДНА + 11 % ПКЛ в среде аргона при давлении 40 атм

что приводит к снижению интенсивности пиков масс-спектра примерно на порядок. Степень рассеивания зависит от сорта иона и не поддается точному учету, что приводит к потере точности. Тем не менее, обобщая данные, полученные при сжигании образцов ТРТ в среде азота и аргона, удалось получить полный состав продуктов сгорания, включая азот.

Поведение наиболее интенсивных пиков масс-спектра иллюстрирует рис. 2. Пик массы $m/z = 20$ соответствует двухзарядному иону аргона Ar^{++} . Кроме представленных, были измерены также пики масс $m/z = 12, 14, 16$ и 32 .

Для количественного определения состава продуктов сгорания, как и в случае [2, 3], были использованы калибровки, полученные при атмосферном давлении. Для воды наилучшим образом подошел коэффициент чувствительности 0.21 (относительно аргона), полученный в условиях отсутствия конденсации в струе. При наличии конденсации этот коэффициент имеет на порядок большие и нестабильные значения $2.0 \div 4.8$, его использование приводит к огромному материальному дисбалансу. Следовательно, в данном случае можно говорить об отсутствии конденсации (образования кластеров), побочного и безусловно вредного явления, чье влияние не поддается строгому учету [5] и в первую очередь характерно для воды. Точность определения состава в основном определялась шумами и разбросом эксперименталь-

Состав продуктов горения твердого ракетного топлива 89 % АДНА + 11 % ПКЛ при давлении 40 атм

Источник	N ₂	H ₂ O	CO ₂	O ₂	CO	T, K
	Молярная доля					
Эксперимент, данные автора	0.39	0.44	0.15	0.016	<0.04	
Равновесный состав, расчет [11]	0.339	0.41	0.088	0.025	0.05	3 148
Непрямой пробоотбор [11]	0.358	0.48*	0.109	0.002	0.013	2 870**
Непрямой двухступенчатый пробоотбор с конверсией CO в CO ₂ на катализаторе [11]	—	—	—	—	0.03 ± 0.01	—

Примечание. *Рассчитано в [11] на основе уравнения материального баланса. **Термопарные измерения [11].

ных данных и составила для азота и кислорода $\pm 10\%$, для CO₂ $\pm 15\%$, для H₂O $\pm 20\%$. Состав продуктов приведен в таблице. Отсутствие CO установлено путем анализа соотношения интенсивностей пиков масс $m/z = 44, 28, 14$ и 12 , связанных с CO₂, N₂, CO, а также $m/z = 32$ и 16 , связанных с кислородом. Из анализа погрешностей определено, что возможное содержание CO не превышает 0.04 (0.02 ± 0.02) молярных долей (верхняя оценка). Рассчитанный по приведенным в таблице данным элементный баланс N:H:C:O = 1:1.14:0.20:1.02 в сравнении с элементным составом исходной смеси N:H:C:O = 1:1.33:0.20:1.07 позволяет судить о реальной точности определения состава продуктов сгорания данным методом. Точность может быть повышена проведением калибровок и модернизацией четвертой ступени откачки.

Таким образом, показана возможность масс-спектрометрического анализа продуктов горения ТРТ с использованием молекулярно-пучкового зондового пробоотбора при высоких давлениях, характерных для реальных ракетных двигателей. Исследования такого рода могут быть особенно полезны в случаях, когда термодинамическое равновесие в пламени не достигается, а также при значительной доле конденсированной фазы в продуктах горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fristrom R. M.** Flame Structure and Processes. — N. Y.: Oxford Univ. Press, 1994.
2. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // J. Propul. Power. — 1998. — V. 14, N 6. — P. 991–1000.
3. **Палецкий А. А., Куйбида Л. В., Большова Т. А., Коробейничев О. П., Фристром**

Р. М. Исследование структуры пламени H₂—O₂—Ar при давлении 10 атм методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 3–10.

4. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Chernov A. A.** Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling // Combust. Sci. Technol. — 1996. — V. 113–114. — P. 557–571.
5. **Miller D. R.** Free jet sources // Atomic and Molecular Beam Methods / G. Scoles (Ed.). — N. Y.: Oxford Univ. Press, 1988. — V. 1. — P. 14–53.
6. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Гидродинамика. — М.: Физматлит, 2001.
7. **Зельдович Я. Б., Райзнер Ю. П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
8. **Физические величины: справочник** / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
9. **Смирнов В. И.** Термодинамический анализ металлосодержащих соединений в пламенах методом масс-спектрометрии сверхзвуковых молекулярных пучков: дис. ... канд. физ.-мат. наук / МГУ. — М., 1985.
10. **Biordi J. C., Lazzara C. P., Papp J. F.** Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reaction in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes // Combust. Flame. — 1974. — V. 23, N 1. — P. 73–82.
11. **Терещенко А. Г., Коробейничев О. П., Сквородко П. А., Палецкий А. А., Волков Е. Н.** Зондовый метод отбора продуктов сгорания твердого ракетного топлива при температурах и давлениях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 92–104.

Поступила в редакцию 19/1 2017 г.