

УДК 536.46

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ AP/PBT

Н. У. Yu, L. Huang, L. M. Wang, X. Zhou

College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410076, China, xingzhou_nudt@nudt.edu.cn

Предпринята попытка найти взаимосвязь между характеристиками горения и термическим разложением в широком диапазоне давлений твердого ракетного топлива на основе перхлората аммония в качестве окислителя и 3,3-дiazометилэпоксибутана и тетрагидрофурана в качестве связующего топлива. Измерение скорости горения проводилось при давлениях 1.0, 3.0, 7.0, 13.8, 15.0 и 20.0 МПа. Точка резкого изменения характера зависимости скорости горения от давления для перхлората аммония с оксалатом и без него, а также начало зоны гашения пламени наблюдались при 13.8 МПа. Теоретически, а также методом термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией были проанализированы различные механизмы снижения скорости горения с помощью четвертичной аммонийной соли и оксалата кальция. Проведено исследование скорости горения и разложения окислителя и связующего топлива с модификаторами горения. В результате влияния модификаторов на химическую реакцию происходит переход от кинетического контроля горения к диффузионно-контролируемой реакции.

Ключевые слова: твердое ракетное топливо, скорость горения, модификаторы горения, механизм сгорания.

DOI 10.15372/FGV2022.9242

АББРЕВИАТУРЫ

A3 — смесь с одинаковым соотношением BDNPF и BDNPA,

AP — перхлорат аммония,

BDNPA — бис-(2,2-динитроэтил)-ацетальдегид,

BDNPF — бис-(2,2-динитроэтил)-формальдегид,

CAOX — оксалат кальция,

CTAC — хлорид гексадецилтриметиламмония, четвертичная аммонийная соль,

GY — глицерин,

HTPB — полибутадиен с концевыми гидроксильными группами,

PBT — 3,3-дiazометилэпоксибутан и тетрагидрофуран,

PVC — поливинилхлорид,

TMP — триметилпропан,

TDI — толуолдиизоцианат.

ВВЕДЕНИЕ

Твердое топливо наиболее широко используется в двигателях ракет и космических аппара-

ратов. Актуальной целью исследований является улучшение характеристик горения твердого топлива с помощью некоторых технических способов, таких как увеличение содержания окислителя, уменьшение размера частиц окислителя, использование высокоэнергетических связующих и добавок [1, 2]. Связующее PBT характеризуется высокой плотностью энергии, хорошей стабильностью, большой теплотой образования [3], обладает наилучшими комплексными свойствами для эффективного повышения энергетических характеристик топлива, поэтому его можно рассматривать как новый тип энергетической связки для замены HTPB в композитном твердом топливе [4].

Однако чрезмерно высокая скорость горения, обусловленная улучшением энергетических характеристик, затрудняет применение высокоэнергетического твердого топлива в технике [5]. Поэтому для регулирования скорости горения в топливо вводят модификаторы. Обычно в качестве таковых в твердом топливе на основе связующего PBT используются оксалатные, амидные соли и другие вещества [6–8], однако влияние и принцип действия модифика-

торов в топливе на основе высокоэнергетического связующего требуют дальнейшего изучения.

В настоящее время большинство исследований по регулированию характеристик горения смесового твердого топлива сосредоточено на влиянии содержания перхлората аммония и его разложения под воздействием катализатора [9–11]. Однако важное, а в некоторых случаях решающее влияние на характеристики сгорания топлива оказывают модификаторы горения, действие которых на химическую реакцию зависит от диапазона давления.

Большинство аналитических моделей процесса горения и его скорости разработаны для диапазона низких давлений (< 10 МПа); указания по детальному проектированию твердого топлива, работающего при высоком давлении, в литературе отсутствуют. Однако аналитические модели полезны только для предварительных оценок и не очень пригодны для оценки характеристик горения новых модифицированных топлив [12].

В данной работе в широком диапазоне давлений ($1.0 \div 20.0$ МПа) проведено исследование характеристик горения и термического разложения твердых ракетных топлив различного состава на основе AP в качестве окислителя и PBT в качестве топливного связующего. Применялись два вида модификаторов горения — четвертичная аммонийная соль и оксалат кальция. Для сравнения проводились опыты с топливами без модификаторов. С помощью статистического теоретического подхода и термического анализа была предпринята попытка исследовать механизмы и взаимосвязь между горением и термическим процессом в топливах с различной концентрацией окислителя и разными модификаторами горения.

Цель настоящего исследования — определить скорость горения и термического разложения топлива AP/PBT с модификаторами горения и без них и разработать метод, которым можно руководствоваться при анализе характеристик горения высокоэнергетических твердых топлив.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы и подготовка

В качестве окислителя использовался перхлорат аммония с размером частиц около 40 и 150 мкм, произведенный компанией «Tianyuan New Material Technology Co.,

Таблица 1

Рецептуры твердых топлив с четвертичной аммонийной солью в качестве модификатора горения

Номер состава	AP, %	A3, %	PBT—TDI—GY, %	CTAC, %
1	70	8.57	21.43	—
2	78	6.29	15.71	—
3	85	4.29	10.71	—
4	70	7.99	20.01	2
5	78	5.72	14.28	2
6	85	3.72	9.28	2
7	78	6.01	14.99	1

Таблица 2

Рецептуры твердых топлив с оксалатом кальция в качестве модификатора горения

Номер состава	AP, %	A3, %	PBT—TDI—GY, %	CAOX, %
1	70	8.57	21.43	—
2	78	6.29	15.71	—
3	85	4.29	10.71	—
4	70	7.99	20.01	2
5	78	5.72	14.28	2
6	85	3.72	9.28	2
7	78	6.01	14.99	1

Ltd», в качестве связующего — предполимер PBT, поставляемый компанией «Tianyuan New Material Technology Co., Ltd», в качестве пластификатора — смесь с одинаковым соотношением BDNPF и BDNPA, поставляемая Научно-исследовательским институтом химической промышленности LI-MING, в качестве модификаторов горения — четвертичная аммонийная соль, полученная из Шанхайского института органической химии, и оксалат. TDI в качестве отвердителя и глицерин применялись в аналитически чистом виде.

Массовая доля перхлората аммония в смеси составляла 70, 78, 85 %, модификатора горения — 0, 1 и 2 %. Составы топлива приведены в табл. 1 и 2.

Для удаления влаги все ингредиенты перед использованием высушивали при 70°C в течение 2 ч. Смешивание AP, PBT и модификатора горения проводили в течение 1 ч, после

чего добавляли TDI и GY в топливную смесь и продолжали смешивание еще в течение полу- часа для получения конечной топливной смеси. Суспензию ракетного топлива заливали в стальные, покрытые тефлоном контейнеры под вакуумом, чтобы избежать воздушных раковин в образцах. Суспензию выдерживали в термостате при температуре 70 ± 0.5 °C в течение семи дней, чтобы убедиться, что топливо затвердело и приобрело механическую прочность. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры и перед испытаниями хранили в эксикаторе, чтобы не допустить поглощения влаги. Условия обработки, такие как температура и время смешивания, уровень применяемого вакуума и т. д., были одинаковыми для всех образцов, чтобы избежать различий, вызываемых методом приготовления.

Характеристики горения

Скорость горения образцов измеряли оптическим методом в сосуде высокого давления со смотровыми окнами. Схема установки показана на рис. 1. Давление в камере измерялось датчиком статического давления PT301CS, соединенным с базовой системой сбора данных. Образец вырезался в виде прямоугольного параллелепипеда длиной и шириной по 5 мм и высотой 3 см. Нижняя часть образца укреплялась на поддоне, воспламенение осуществлялось бустером зажигания, размещенным в верхней части образца. Для точного измерения скорости горения боковая сторона образца покрывалась очень тонким слоем огнестойкого состава, который подавлял горение только на поверхности.

Для создания в сосуде давления в диапазоне $p = 1 \div 20$ МПа использовался газооб-

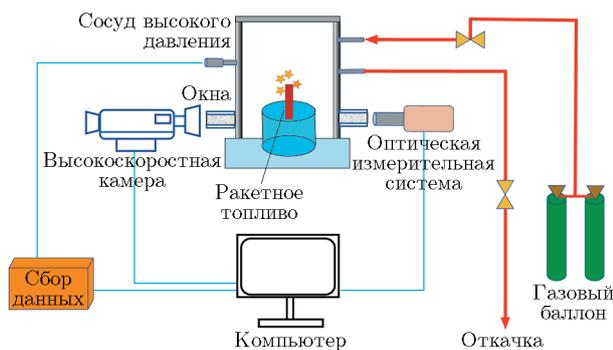


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по исследованию горения

разный азот. Поскольку объем камеры намного превышал объем образцов, давление в процессе горения было практически стабильным. Для того чтобы обеспечить надежность измерения скорости горения, рост давления в камере при горении не должен превышать 3 % от начального давления.

В сосуде устанавливался образец ракетного топлива с небольшим отверстием наверху, в котором размещалась нихромовая проволока зажигания. Распространение пламени записывалось высокоскоростной камерой (NX3-S3, «Integrated Design Tool», Inc.), что позволяло наблюдать за структурой пламени и определять скорость горения в соответствии с изменением положения поверхности горения во времени. Положение пикселя, соответствующего самой нижней точке поверхности горения в кадре, определялось как положение поверхности горения, а скорость горения образца рассчитывалась из выражения

$$r_p = \frac{(X_1 - X_0)lf}{N}, \quad (1)$$

где l — высота одного пикселя, представляющая собой высоту образца, деленную на количество пикселей в исходном кадре; f — частота кадров; X_1 и X_0 — положение поверхности горения в двух анализируемых кадрах; N — число кадров между двумя анализируемыми кадрами. Для повышения точности измерения скорости горения результаты осреднялись по трем опытам.

Термический анализ

Термический анализ приготовленного топлива проводился на термогравиметрическом приборе в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией («Beijing HENVEN Experimental Equipment Co., Ltd»). Масса образцов составляла примерно 5.0 мг, образец помещали в тигель из оксида алюминия. Динамическое сканирование выполняли при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °C/мин в диапазоне температур до 600 °C с продувкой газообразным азотом со скоростью 50 мл/мин для поддержания инертной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость горения

Результаты измерения скорости горения ракетных топлив AP/PBT с модификаторами

Таблица 3

Скорость горения топлив AP/PBT с разными модификаторами и без них в широком диапазоне давлений

Топливо	Скорость горения, мм/с, при давлении, МПа					
	1.0	3.0	7.0	13.8	15.0	20.0
70 % AP/PBT	4.33	5.54	6.11	6.98	8.35	9.26
78 % AP/PBT	5.23	7.10	8.84	10.03	10.69	12.02
85 % AP/PBT	7.54	9.44	13.89	16.73	20.29	27.82
70 % AP/PBT + 2 % СТАС	4.29	5.24	5.28	5.91	Гашение	Гашение
78 % AP/PBT + 2 % СТАС	5.29	6.82	6.91	7.28	— // —	— // —
85 % AP/PBT + 2 % СТАС	6.37	8.01	8.45	8.86	— // —	— // —
78 % AP/PBT + 1 % СТАС	5.18	6.77	7.54	7.86	— // —	— // —
70 % AP/PBT + 2 % CAOХ	3.77	4.04	4.58	5.15	6.34	7.29
78 % AP/PBT + 2 % CAOХ	5.39	5.92	6.74	7.26	7.74	8.84
78 % AP/PBT + 1 % CAOХ	5.58	6.76	8.12	8.65	9.80	10.94

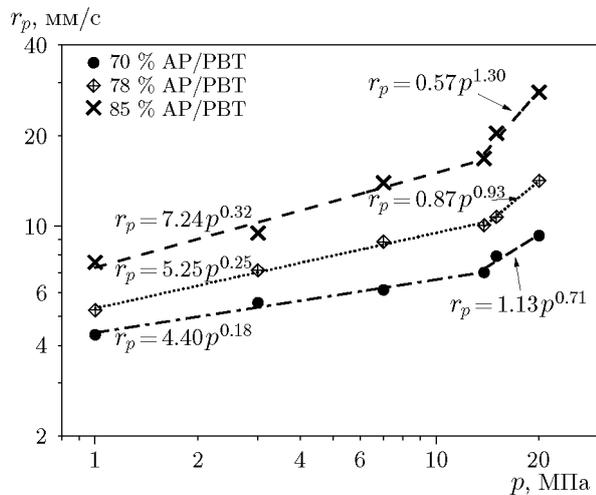


Рис. 2. Скорость горения исходных топлив AP/PBT с разным содержанием окислителя

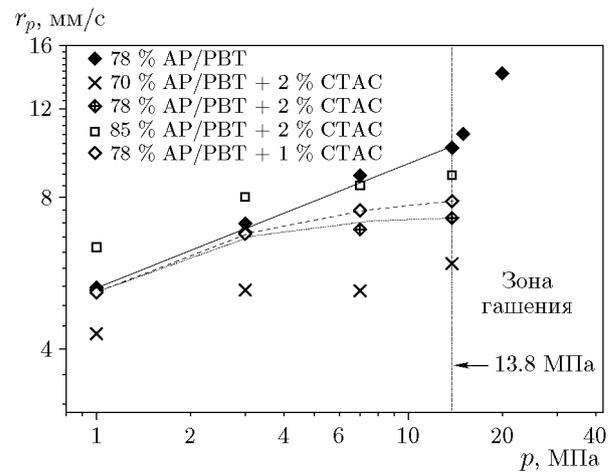


Рис. 3. Скорость горения топлив AP/PBT с добавлением СТАС при различном содержании окислителя

горения и без них и различным содержанием окислителя приведены в табл. 3. Сравнение скоростей горения топлив AP/PBT с различными добавками показано на рис. 2–4.

Скорость горения чистого топлива с 70 % AP составляла 4.43 ÷ 9.26 мм/с в диапазоне давлений 1.0, 3.0, 7.0, 13.8, 15.0 и 20.0 МПа, изменение показателя степени давления в интерполяционной зависимости скорости горения происходило при $p = 13.8$ МПа. При содержании 78 % AP скорость горения менялась в диапазоне 5.23 ÷ 12.02 мм/с, а при 85 % AP — в

диапазоне 7.54 ÷ 27.82 мм/с при указанных выше давлениях. Добавка модификаторов уменьшала скорость горения в разной степени. Например, при 78 % AP скорость горения топлива с 1 % CAOХ составляла 5.39 ÷ 8.84 мм/с, а с 2 % CAOХ — 3.77 ÷ 7.29 мм/с, что ниже, чем скорость горения исходного топлива при тех же давлениях. Значения показателя степени давления также уменьшились (другие результаты см. в табл. 3, на рис. 2 и 4). С ростом содержания оксалата они уменьшились на порядок. Это подтверждает, что добавка CAOХ при-

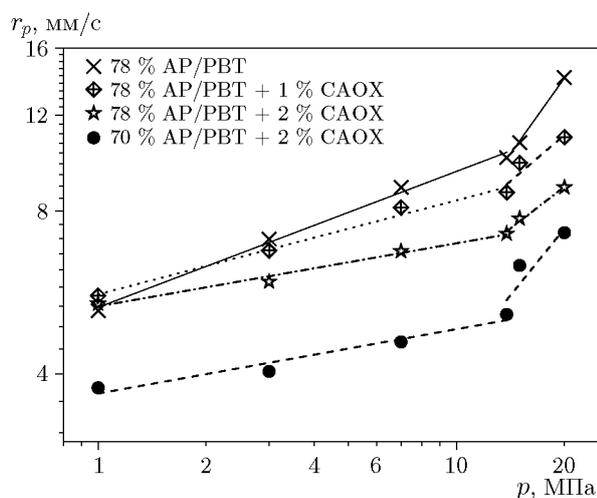


Рис. 4. Скорость горения топлив AP/PBT с добавлением CAOX при различном содержании окислителя

водит к снижению скорости горения и уменьшает чувствительность горения к давлению. Что касается топлива с четвертичной аммонийной солью, поведение скорости горения оказалось сложным. Скорость горения топлива в процессе затухания горения зависела от скорости до затухания. Измеренные скорости горения топлива с 78 % AP и 2 % СТАС составили $5.29 \div 7.28$ мм/с при $p = 1.0, 3.0, 7.0$ и 13.8 МПа. Значения показателя степени давления уменьшались с увеличением давления. Горение затухало при $p = 13.8$ МПа (другие результаты представлены в табл. 3 и на рис. 3 и 4).

В [12] были измерены скорости горения составов AP/НТРВ и AP/PVC в диапазоне низких давлений ($0.1 \div 6.98$ МПа). Из-за различия испытательных схем невозможно напрямую сравнивать абсолютные значения скорости горения, однако топливные составы AP/PBT и AP/НТРВ характеризуются одинаковым законом скорости горения от давления, что типично для композитных топлив на основе полиуретана. Состав AP/PBT с добавкой СТАС горит с такой же скоростью, как и композитное топливо AP/PVC с полимерной матрицей. Это свидетельствует о том, что оксалат кальция и четвертичная аммонийная соль имеют разные механизмы замедления реакции в процессе ограничения скорости горения композиционного топлива AP/PBT.

Ранее сообщалось о сингулярности на кривой зависимости скорости горения композиционного топлива на основе AP от давления при-

мерно при $p = 13 \div 15$ МПа, что объяснялось существованием провала на кривой зависимости скорости горения AP от давления [13]. В области сингулярности форма этой кривой характеризовалась переходом от пика к впадине, что свидетельствовало о неустойчивости процесса горения [14]. В нашем исследовании точка перегиба кривой зависимости скорости от давления и точка гашения (13.8 МПа) также появились в зоне сингулярности AP. Что касается топлива AP/PBT с CAOX в качестве модификатора горения и без него, то показатель степени в зависимости скорости горения от давления в диапазоне $p = 13 \div 15$ МПа возрастает и тенденция падения скорости на этой зависимости не наблюдается. Возможно, это связано с добавлением высокоэнергетического связующего, которое подавляет нестабильное горение AP из-за разложения этого связующего на поверхности горения. Поэтому происходит уменьшение давления сингулярности по сравнению с композитными топливами на основе AP, что неочевидно для состава AP/PBT. Затухание горения состава AP/PBT с добавлением СТАС также может быть вызвано изменением формы образца AP под воздействием СТАС, используемого в качестве поверхностно-активного вещества. Однако процесс гашения требует дальнейшего изучения.

Структура пламени и теоретический анализ

Зависимость скорости горения ракетных топлив от загрузки окислителя и модификаторов горения исследовалась с помощью высокоскоростной камеры. На рис. 5 показаны изображения устойчивого процесса горения топлив при низком (1 МПа) и высоком (15 МПа) давлении. Теоретические температуры горения топлив при $p = 7$ МПа были рассчитаны по программе NASA «Химическое равновесие с приложениями» (CEA) [15] и приведены на рис. 6, а молярный состав продуктов горения состава AP/PBT, рассчитанный по программе CEA при 1 и 15 МПа, представлен в табл. 4.

Пламя состава AP/PBT при низком давлении принимает «лучевую» форму. На поверхности горения имеется несколько ячеек сгорания, каждая из которых формирует луч пламени. Эти лучи направлены почти параллельно, что типично для диффузионного пламени. Однако при высоком давлении пламя имеет коническую форму с неустойчивыми площадью и контурами. Как видно на рис. 5, поверхность

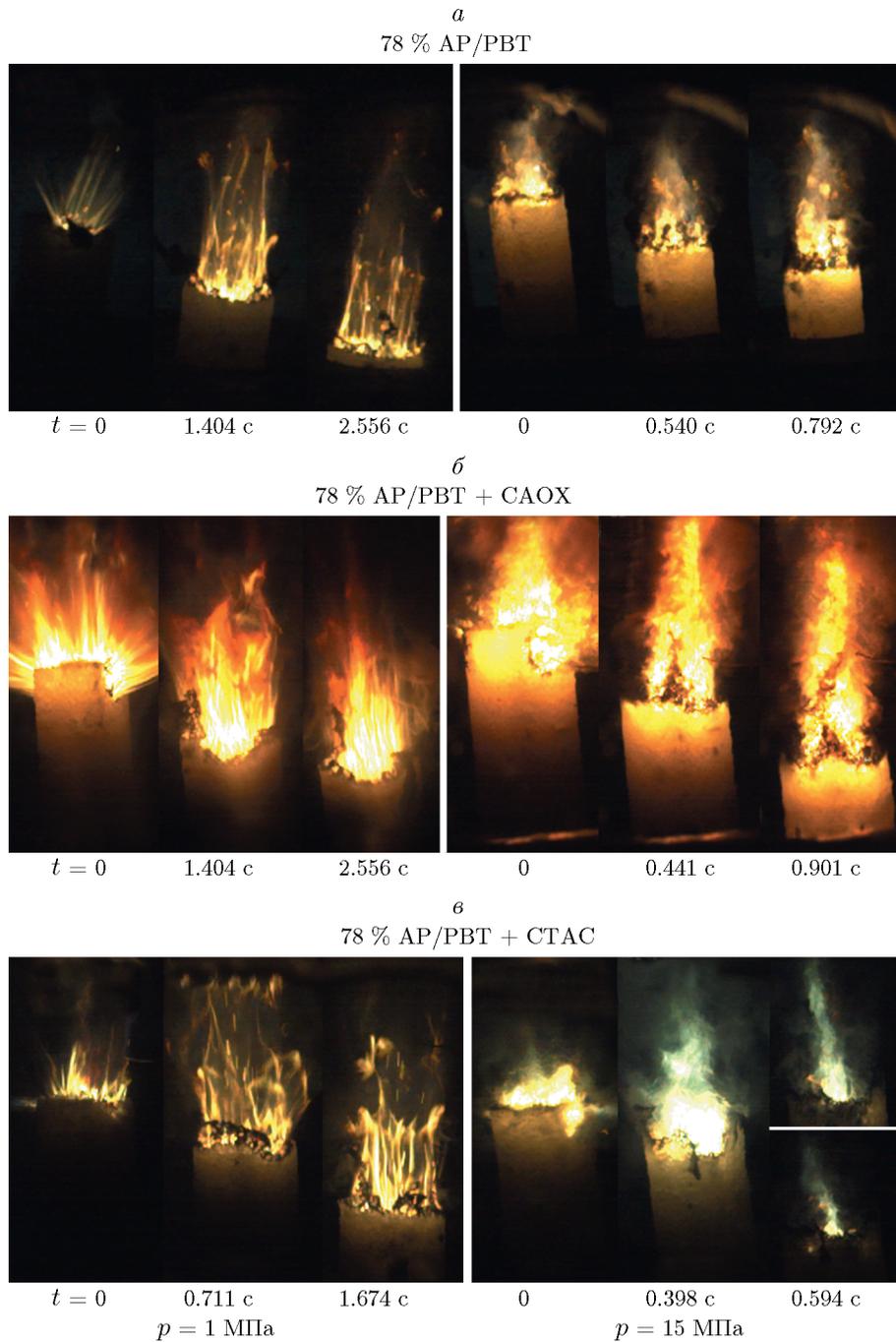


Рис. 5. Покадровая съемка стационарного горения топлив

горения сильно неоднородна; это, однако, не влияет на измерение скорости горения. Расчет скорости проводился по 15 кадрам съемки горения состава 78 % AP/PBT при $p = 7$ МПа. Скорость горения между любыми двумя кадрами была постоянной (рис. 7).

В процессе горения при высоком давлении образовывались явные углеродсодержа-

щие частицы, тогда как при низком давлении наблюдалось чистое сгорание. В теоретическом расчете не было конденсированной фазы в виде углеродистых частиц в продуктах сгорания состава 78 % AP/PBT, однако в продуктах горения состава 70 % AP/PBT при высоком давлении твердые частицы присутствовали. Это позволяет предположить, что полнота реакции

Таблица 4

Результаты расчета молярного состава продуктов горения топлив AP/PBT

Топливо	p , МПа	Основные продукты, %							
		Твердая фаза	Газовая фаза						
			C	O ₂	CO	CO ₂	N ₂	HCl	H ₂ O
70 % AP/PBT	1	0	0	27.22	3.17	15.53	10.77	16.39	26.78
	15	0.09		27.21	3.16	15.52	10.79	16.40	26.77
78 % AP/PBT	1	0	0	20.11	5.92	15.57	13.39	28.67	14.90
	15	0	0	20.23	5.93	15.65	13.74	29.09	14.88
85 % AP/PBT	1	0	0.53	10.83	10.04	15.21	15.08	37.46	5.73
	15	0	0.17	10.30	10.91	15.51	16.19	39.19	5.00

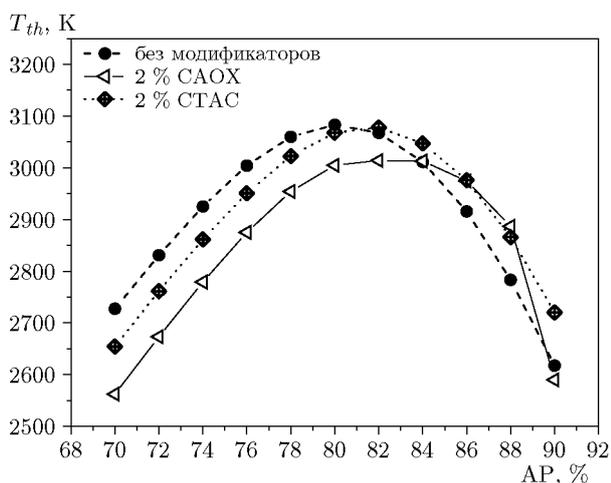
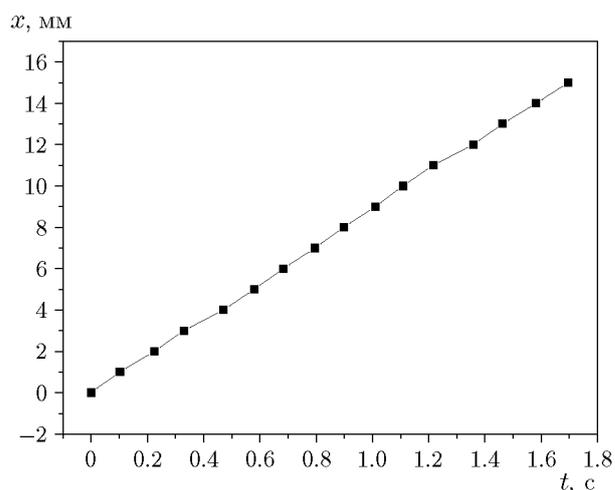
Рис. 6. Теоретическая температура пламени топлив с различным содержанием окислителя при $p = 7$ МПа

Рис. 7. Положение поверхности горения в зависимости от времени на основе 15 кадров горения топлив AP/PBT

в реальном процессе сгорания была больше, чем в расчете.

Топливо AP/PBT с SAOX имеет более яркое красное пламя с формой, аналогичной пламени исходного состава AP/PBT. Пламя состава AP/PBT с STAC в основном похоже на пламя исходного топлива AP/PBT при низком давлении, но при высоком давлении представляет собой сгусток пламени с неустойчивым горением, приводящим к гашению. Кроме того, зеленый цвет пламени указывает на его более низкую температуру. Ранее сообщалось о композитном топливе с отрицательным показателем экспоненты за счет добавления анионных поверхностно-активных веществ, что приводит к самозатуханию пламени при определенном

давлении [16, 17]. В этих исследованиях критическое давление гашения было низким (около $0.2 \div 5$ МПа). Несхожее поведение топлив AP/PBT с добавлением STAC в настоящем исследовании показывает, что процесс сложный и требует дальнейшего изучения.

На зависимости теоретической температуры горения T_{th} от скорости горения отчетливо выделяются диффузионный и кинетический режимы горения [18]. Как следует из рис. 8 и 9, кинетически-контролируемые реакции чувствительны к температуре горения, вероятно, в соответствии с аппроксимацией Аррениуса. В таких реакциях скорости диффузии реагентов намного выше, чем в диффузионно-контролируемых химиче-

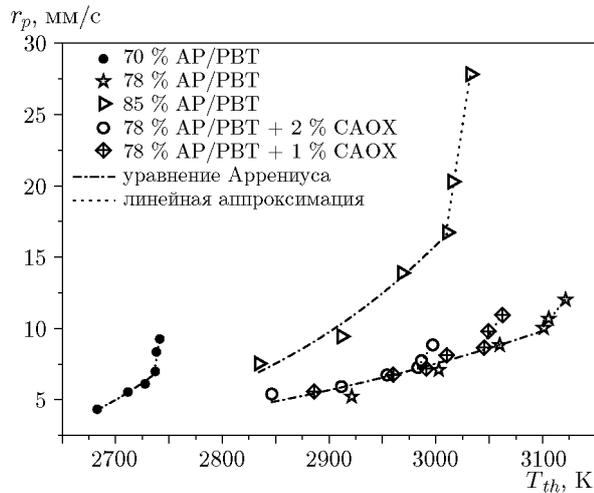


Рис. 8. Зависимость скорости горения топлив AP/PVT с добавлением SAOX и без него от теоретической температуры пламени

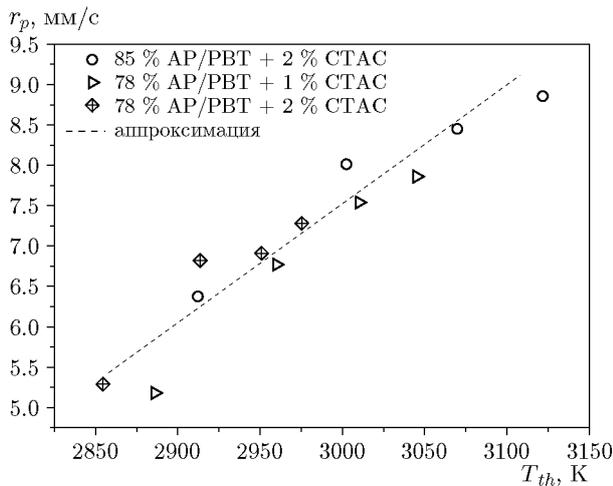


Рис. 9. Зависимость скорости горения топлив AP/PVT с добавлением СТАС от теоретической температуры пламени

ских реакциях, так что скорость всей реакции контролируется кинетическим процессом. Диффузионно-контролируемые реакции демонстрируют слабую зависимость скорости от температуры горения, вероятно, в соответствии с линейной или квадратичной аппроксимацией. В этих реакциях скорость диффузии реагентов намного ниже, чем в химических реакциях, так что скорость всей реакции контролируется процессом диффузии. Важно подчеркнуть, что предлагаемая регрессионная модель неоснована на фактическом поведении горения,

а используется для определения основного фактора, влияющего на скорость горения, такого как степенной закон в смешевом топливе. Цель предлагаемой регрессионной модели (подгонка линейная или по Аррениусу) состоит в том, чтобы определить статистически значимые переменные, влияющие на скорость горения топлива AP/PVT с модификаторами горения и без них. Предложенная регрессионная модель может помочь в понимании характеристик горения топлив AP/PVT, а также в разработке их рецептов.

Скорость горения состава AP/PVT с SAOX и без него в диапазоне низких давлений ($p < 13.8 \text{ МПа}$) очень хорошо соответствует аппроксимации по Аррениусу, что предполагает кинетически-контролируемое горение. В диапазоне высоких давлений данные хорошо описываются линейной аппроксимацией, что предполагает диффузионно-контролируемое горение. При аппроксимации по Аррениусу данных для топлива AP/PVT, содержащего 70, 78 и 85 % окислителя, использовалась энергия активации 522, 205 и 352 кДж/моль соответственно. Следует подчеркнуть, что в реальном процессе полнота сгорания может быть различной, что приводит к более низкому значению конечной температуры в эксперименте. Таким образом, энергия активации, рассчитанная в аппроксимации Аррениуса, является некоторой характеристикой, имеющей такой же смысл, как и реальная энергия активации. Их абсолютные величины не имеют физической значимости, но их относительные значения позволяют сравнивать диффузионные свойства и свойства химических реакций в различных составах топлива AP/PVT с модификаторами горения и без них.

Энергия активации, полученная с помощью аппроксимации Аррениуса для состава AP/PVT с SAOX, приблизительно соответствует исходному топливу, что позволяет предположить, что SAOX не может повысить уровень реакций между окислителем AP и связующим PVT, но снижает скорость горения за счет снижения температуры пламени. Что касается топлива с добавкой СТАС, то линейная или квадратичная аппроксимация при низком давлении (см. рис. 9) предполагает, что СТАС изменяет скорость реакции или диффузии. Это, в свою очередь, обуславливает переход от ограниченного кинетического контроля реакции к диффузии и приводит к уменьшению показателя степени давления.

Термическое разложение

Характеристики термического разложения топлива AP/PBT с модификатором горения и без него были исследованы с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА-ДСК). Для детализации процессов разложения использовалась скорость нагрева 10 К/мин. Результаты представлены в табл. 5 и 6, а измеренные зависимости показаны на рис. 10.

Эти зависимости аналогичны кривым для исходного топлива с различной концентраци-

ей окислителя, что свидетельствует о сходстве твердофазных реакций. Эндотермический пик связан с переходом AP от орторомбической к кубической кристаллической форме [19] при 245 ± 3 °С, а экзотермическое разложение обусловлено низкотемпературной деструкцией [20, 21] при 301 °С и высокотемпературной деструкцией перхлората аммония [22, 23] при 392 °С. Экзотермический пик разложения PBT появляется при 257 °С и расположен близко к эндотермическому пику AP, что приводит к меньшей экзотермичности, чем фактически установленное значение для исходного состава.

Таблица 5

Пиковые температуры и экзотермичность топлив AP/PBT с модификаторами горения и без них

Топливо	Эндотермический пик, °С	Температура разложения PBT, °С	Температура разложения AP, °С		Экзотермичность, Дж/г		
			LTD	HTD	PBT	AP LTD	AP HTD
70 % AP/PBT	242.5	253.3	298.5	391.7	160.8	303.0	390.6
78 % AP/PBT	246.0	257.2	303.5	390.1	125.4	183.6	254.4
85 % AP/PBT	248.2	261.2	301.5	394.5	118.2	530.4	653.4
70 % AP/PBT + CAOХ	246.4	257.9	305.4	370.6	163.2	181.2	460.8
78 % AP/PBT + CAOХ	245.3	256.6	298.6	382.1	126.6	118.8	322.2
85 % AP/PBT + CAOХ	246.0	258.6	295.1	367.5	117.0	292.2	1 120.8
70 % AP/PBT + СТАС	243.8	254.8	299.7	403.3	164.4	384.6	109.8
78 % AP/PBT + СТАС	242.7	253.7	295.6	389.2	124.8	303.0	149.4
85 % AP/PBT + СТАС	245.1	255.9	292.3	—	101.4	660.0	—

Примечание. LTD — низкотемпературное разложение, HTD — высокотемпературное разложение.

Таблица 6

Потеря массы топлив в зависимости от температуры. Данные ТГА

Топливо	Потеря массы, %, при температуре, °С				
	20	40	60	80	100
70 % AP/PBT	284.3	314.3	364.9	386.9	398.0
78 % AP/PBT	264.5	313.6	360.6	384.6	397.6
85 % AP/PBT	294.3	332.5	376.4	390.6	404.8
70 % AP/PBT + CAOХ	255.4	308.2	360.5	370.6	394.4
78 % AP/PBT + CAOХ	278.1	312.6	367.3	382.1	395.3
85 % AP/PBT + CAOХ	279.4	311.1	364.1	369.1	444.3
70 % AP/PBT + СТАС	239.1	298.9	343.1	383.4	407.3
78 % AP/PBT + СТАС	226.0	291.9	334.4	374.0	394.6
85 % AP/PBT + СТАС	285.7	290.3	290.5	290.7	391.4

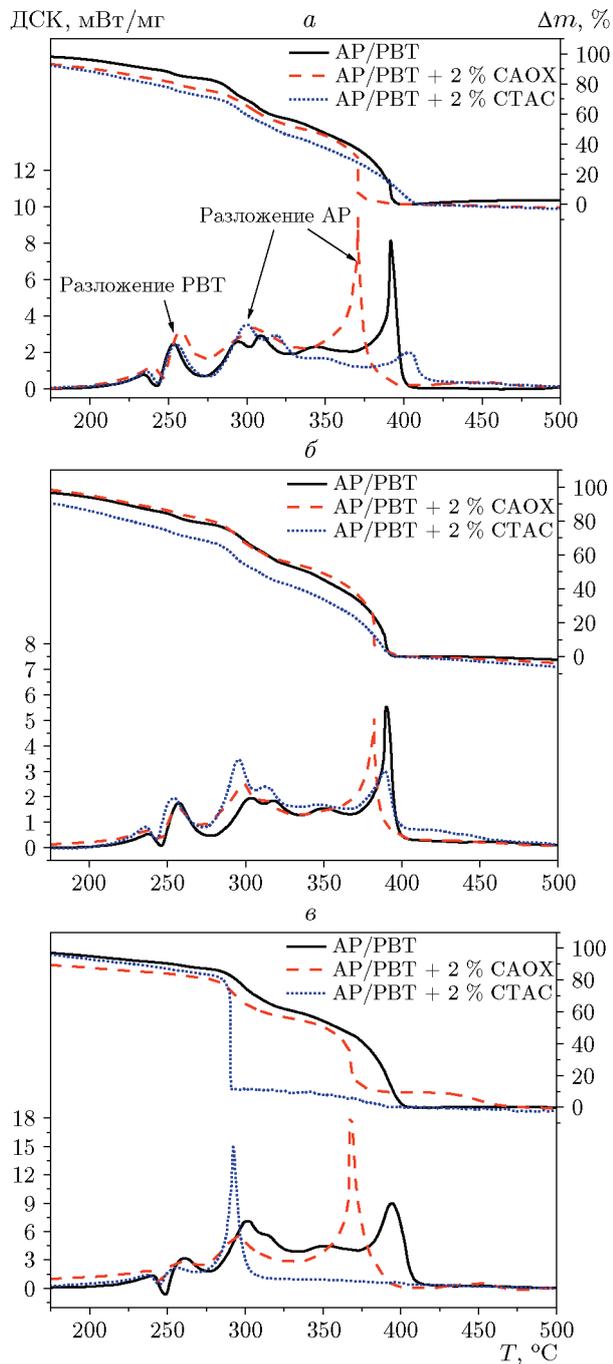


Рис. 10. Сравнение кривых ТГА-ДСК для ракетных топлив AP/PVT с модификаторами горения и без них:

a — 70 % AP, *б* — 78 % AP, *в* — 85 % AP

Влияние модификаторов горения на разложение топлива в основном заключается в разложении AP. Пик высокотемпературного разложения AP вырос примерно на 10 °С, что свидетельствует скорее о положительном, чем отрицательном эффекте в катализировании пер-

вичного процесса разложения AP. Однако разложение CAOХ является эндотермическим при температуре около 500 °С, поэтому температура поверхности горения может быть снижена в процессе горения, а образующиеся продукты разложения, такие как хлорид кальция, в определенной степени покрывают поверхность горения, что может быть основной причиной снижения скорости горения.

Что касается ракетного топлива с добавкой СТАС, то низко- и высокотемпературное разложение существенно изменилось. Явное замедление высокотемпературного разложения AP приводит к снижению экзотермичности, а пик высокотемпературного разложения AP исчезает при загрузке окислителя до 85 %. Согласно механизму переноса протонов при разложении AP [14], в процессе низкотемпературного разложения основной реакцией является взаимодействие адсорбированных на поверхности AP частиц NH₃ с HClO₄. При этом адсорбированный NH₃ не может полностью окислиться, и оставшаяся его часть будет покрывать поверхность частиц AP, что приводит к приостановке разложения. Процесс низкотемпературного разложения продолжается при добавлении СТАС. Это позволяет предположить, что модификатор СТАС — обычное анионное поверхностно-активное вещество — сыграл важную роль в изменении состояния поверхности AP и привел к облегченному высвобождению адсорбированного NH₃ с поверхности AP. Реакция адсорбции и газовая реакция на поверхности AP или вблизи нее переходят в реакцию в газе, что приводит к уменьшению тепловыделения вблизи поверхности AP. Другой результат, обусловленный этими процессами, заключается в том, что скорость разложения AP контролируется скоростью диффузии NH₃ и продуктами его реакции с ClO₄, возникшими вследствие кинетики реакции. Это предположение объясняет явление, согласно которому горение состава AP/PVT с СТАС является диффузионно-контролируемой реакцией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования характеристик горения и термического разложения твердых ракетных топлив, в которых в качестве окислителя применяется AP, а в качестве горючего-связки — PVT, можно сделать следующие выводы.

(1) Скорость горения твердого топлива AP/PBT возрастает с повышением давления в широком диапазоне (1.0 ÷ 20.0 МПа), а четвертичная аммонийная соль и оксалат кальция могут эффективно снизить скорость горения.

(2) Давление, при котором резко меняется показатель степени давления для топлива AP/PBT с оксалатом и без него, а также давление гашения пламени составили 13.8 МПа. Это значение является критическим для перехода от горения, контролируемого кинетикой, к диффузионно-контролируемой реакции, что предполагает потенциальную связь между механизмами замедления горения с помощью модификаторов и процессами горения.

(3) Пламя в форме луча, наблюдаемое при низком давлении, и сгустки пламени, наблюдаемые при высоком давлении, подтвердили различие процессов горения в зависимости от диапазона давления. Статистические результаты по скорости горения и теоретические характеристики показали, что переход от кинетического контроля горения к диффузионно-контролируемому горению происходил в точке резкого изменения показателя степени давления для исходного топлива AP/PBT.

(4) Статистический анализ теоретического расчета рабочих характеристик и результаты измерения скорости горения показали, что оксалат кальция не может изменить ограничивающее условие (кинетически-контролируемая или диффузионно-контролируемая реакция) для процесса горения топлива AP/PBT, однако он может снизить скорость горения за счет понижения температуры пламени. В то же время четвертичная аммонийная соль изменила кинетически-контролируемое горение на диффузионно-контролируемое, что привело к снижению показателя степени давления.

(5) Термический анализ топлива AP/PBT с различной концентрацией окислителя дал впечатляющие данные с ожидаемым одним эндотермическим пиком и тремя экзотермическими пиками. Эндотермический пик, обусловленный фазовым переходом AP, появился при 245 ± 3 °C, а экзотермический пик разложения PBT — примерно при 257 °C. Экзотермические пики, которые наблюдались при 300 и 392 °C, соответствовали низко- и высокотемпературному разложению.

(6) Результаты работы показали, что на разложение AP повлияли модификаторы горения, а не разложение PBT. Температура вы-

сокотемпературного разложения AP снижалась примерно на 10 °C при добавлении оксалата, что свидетельствует о катализировании первичного процесса разложения AP. Добавление же четвертичной аммонийной соли приводило к тому, что пики низко- и высокотемпературного разложения AP сливались в один, видимому при низкой температуре.

Работа выполнена при поддержке проекта Basic Research Project (XXXX-2019-083).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Guo C., Wei Z., Xie K., Wang N.** Thrust control by fluidic injection in solid rocket motors // *J. Propul. Power.* — 2017. — V. 33, N 4. — P. 815–829. — DOI: 10.2514/1.B36264.
2. **Sabourin J. L., Dabbs D. M., Yetter R. A., Dryer F. L., Aksay I. A.** Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion // *ACS Nano.* — 2009. — V. 3, N 12. — P. 3945–3954. — DOI: 10.1021/nn901006w.
3. **Trache D., Maggi F., Palmucci I., DeLuca L. T., Khimeche K., Fassina M., Dossi S., Colombo G.** Effect of amide-based compounds on the combustion characteristics of composite solid rocket propellants // *Arab. J. Chem.* — 2019. — V. 12, N 8. — P. 3639–3651. — DOI: 10.1016/j.arabj.2015.11.016.
4. **Jarosz T., Stolarczyk A., Wawrzkiwicz-Jalowiecka A., Pawlus K., Mischyszyn K.** Glycidyl azide polymer and its derivatives- versatile binders for explosives and pyrotechnics: Tutorial review of recent progress // *Molecules.* — 2019. — V. 24, N 24. — P. 4475. — DOI: 10.3390/molecules24244475.
5. **Dong S. Y., Zhang Z. L.** Principle of Solid Rocket Motor. — Beijing: Beijing Inst. of Technol. Press, 1995.
6. **Dennis C., Bojko B.** On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review // *Fuel.* — 2019. — V. 254. — P. 115646. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115646.
7. **Chaturvedi S., Dave P. N.** Solid propellants: AP/HTPB composite propellants // *Arab. J. Chem.* — 2019. — V. 12, N 8. — P. 2061–2068. — DOI: 10.1016/j.arabj.2014.12.033.
8. **Juknelevicius D., Alenfelt P., Ramanavicius A.** The performance of red flare pyrotechnic compositions modified with gas generating additives // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2020. — V. 45, N 4. — P. 671–679. — DOI: 10.1002/prop.201900322.
9. **Dubey R., Chawla M., Siril P. F., Singh G.** Bi-metallic nanocomposites of Mn with very high catalytic activity for burning rate enhancement of composite solid propellants // *Thermochim. Acta.* — 2013. — V. 572. — P. 30–38. — DOI: 10.1016/j.tca.2013.09.005.

10. **Singh G., Kapoor I. P. S., Dubey S., Siril P. F.** Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of binary transition metal ferrites // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2009. — V. 34, N 1. — P. 72–77. — DOI: 10.1002/prop.200900017.
11. **Liang Y., Li G.** Catalytic activities of two different morphological Co_3O_4 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Mater. Res. Express.* — 2019. — V. 6, N 8. — 0850e8. — DOI: 10.1088/2053-1591/ab27af.
12. **Manash A., Kumar P.** Comparison of burn rate and thermal decomposition of AP as oxidizer and PVC and HTPB as fuel binder based composite solid propellants // *Defence Technol.* — 2019. — V. 15, N 2. — P. 227–232. — DOI: 10.1016/j.dt.2018.08.010.
13. **Beckstead M. W.** An overview of combustion mechanisms and flame structures for advanced solid propellants // 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propul. Conf. and Exhibit, 24–28 July 2000, Las Vegas, USA. — DOI: 10.2514/6.2000-3325.
14. **Zhang W., Zhou X., Bao T., Deng L., Dong G.** Calculation Principle of Solid Propellant Properties. — Beijing: Sci. Press, 2019.
15. **Gordon S., McBride B. J.** Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman–Jouguet detonations // NASA-SP-273. — 1976.
16. **Pat. US8114229B1.** Self-extinguishable solid propellant // Petersen E. L., Seal S., Stephens M., Reid D. L., Carro R., Sammet T., Lepage A. — Publ. 12 Feb. 2012.
17. **Schroeder M. A., Fifer R. A., Miller M. S., Pesce-Rodriguez R. A., Widder J. M.** Condensed-phase processes during solid propellant combustion. V. Further observations on depth profiling of burned surfaces of XM39 and M43 propellants // ARL-TR-1143. — US, Army Res. Lab., 1996.
18. **Zaseck C. R., Son S. F., Pourpoint T. L.** Combustion of micron-aluminum and hydrogen peroxide propellants // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 1. — P. 184–190. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.10.001.
19. **Wang J., Li Y., Wang H. H., Tian T., Zhu S. X., Zhou J., Wu X. H., Qin W.** Atomic-layer-deposited ZnO on carbon black as high-performance catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2017. — V. 2017, N 25. — P. 3154–3160. — DOI: 10.1002/ejic.201700146.
20. **Zu Y. Q., Zhao Y. Q., Xu K. Z., Tong Y., Zhao F. Q.** Preparation and comparison of catalytic performance for nano MgFe_2O_4 , GO-loaded MgFe_2O_4 and GO-coated MgFe_2O_4 nanocomposites // *Ceram. Int.* — 2016. — V. 42, N 16. — P. 18844–18850. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.030.
21. **Yan Y. X., Liu Q., Wang J., Ji L. Y., Jing X. Y., Li R. M., Liu L. H.** Synthesis of ZnO hollow microspheres via an in-situ gas growth method // *Powder Technol.* — 2012. — V. 232. — P. 134–140. — DOI: 10.1016/j.powtec.2012.08.010.
22. **Han A. J., Liao J. J., Ye M. Q., Li Y., Peng X. H.** Preparation of nano- MnFe_2O_4 and its catalytic performance of thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Chin. J. Chem. Eng.* — 2011. — V. 19, N 6. — P. 1047–1051. — DOI: 10.1016/S1004-9541(11)60090-6.
23. **Hosseini S. G., Ahmadi R., Ghavi A., Kashi A.** Synthesis and characterization of α - Fe_2O_3 mesoporous using SBA-15 silica as template and investigation of its catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles // *Powder Technol.* — 2015. — V. 278. — P. 316–322. — DOI: 10.1016/j.powtec.2015.03.032.

Поступила в редакцию 25.10.2022.

После доработки 29.11.2022.

Принята к публикации 01.02.2023.