

## МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АГЛОМЕРАЦИИ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

С.А. Рашковский, В.М. Гремячкин

*Институт проблем механики Российской академии наук, Москва*

### Аннотация

Рассмотрены методы моделирования агломерации алюминия при горении смесевых твердых ракетных топлив. Проведен анализ статистической теории агломерации, позволяющей рассчитывать распределение агломератов по размерам в зависимости от распределения по размерам исходных частиц алюминия и окислителей в топливе, от скорости горения топлива и от условий, в которых происходит горение (давление, перегрузки и т.д.). Проведено параметрическое исследование агломерации в рамках статистической теории, выявившее немонотонность зависимостей среднемассовых размеров агломератов от среднемассовых размеров частиц окислителя и от нормальных перегрузок. Проанализирована модель воспламенения частиц алюминия на поверхности горения топлива, предсказывающая немонотонную зависимость температуры окружающей среды, при которой происходит воспламенение, от размера частиц алюминия.

### METHODS FOR SIMULATION OF ALUMINUM AGGLOMERATION IN COMPOSITE SOLID PROPELLANTS COMBUSTION

Methods for simulation of aluminum agglomeration in composite solid propellants combustion are considered. Analysis of statistical theory of aluminum agglomeration is carried out, which allows calculating the agglomerates size distribution vs size distribution of aluminum and oxidizer particles in propellant, propellant burning rate and conditions of propellant combustion (pressure, acceleration etc.). Parametrical investigation of agglomeration within the statistical theory of agglomeration is carried out. This investigation has found out non-monotonic dependencies of mean-mass size of agglomerates on oxidizer particles size and acceleration. A model of aluminum particles ignition on the propellant burning surface is analyzed. The model predicts non-monotonic dependence of the environmental temperature in which aluminum particle ignition occurs on particle size.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Современные смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) представляют собой высоконаполненные композиты, содержащие порошкообразные компоненты (окислители, горючие), соединенные полимерным связующим, которое придает топливу необходимые физико-механические свойства и одновременно играет роль горючего. В качестве порошкообразных окислителей в современных СТРТ используются перхлорат аммония (ПХА), нитрат аммония, конденсированные взрывчатые вещества – нитрамины. В качестве порошкообразного горючего в СТРТ обычно используется алюминий. Его содержание в топливах обычно не превышает 20÷22% по массе. Размеры частиц алюминия в современных СТРТ лежат в пределах 5...50 мкм, однако во многих странах ведутся работы по применению в СТРТ ультрадисперсных (частицы менее 1 мкм) и нанодисперсных (частицы 10÷100 нм) порошков алюминия.

Продукты сгорания алюминизированных СТРТ представляют собой двухфазную смесь газа и конденсированных частиц. Основной составляющей к-фазы является окись алюминия, массовая доля которой в продуктах сгорания современных СТРТ может достигать 40%. Весь диапазон размеров частиц  $Al_2O_3$  в продуктах сгорания СТРТ можно условно разбить на три части: а) высокодисперсную (<1 мкм) – конденсат, образующийся при конденсации капель  $Al_2O_3$  из газовой фазы; б) среднедисперсную – оксид алюминия, образующий при сгорании исходных частиц алюминия; в) грубодисперсную (50÷500 мкм; отдельные частицы – до 1000 мкм и более) – агломераты, образующиеся при слиянии исходных частиц алюминия на поверхности горения.

Размеры агломератов могут в десятки и сотни раз превышать размеры исходных частиц алюминия, содержащихся в топливе. Столь крупные агломераты образуются в результате многостадийного процесса нагрева, плавления и слияния исходных частиц металла, прежде чем они покинут поверхность горения топлива.

Анализ показывает, что любые меры, способствующие уменьшению размеров агломератов, покидающих поверхность горения СТРТ, в конечном счете, повышают баллистическую эффективность РДТТ.

## 2. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АГЛОМЕРАЦИИ

Агломерация связана с наличием в топливе и на его поверхности горения контактирующих частиц алюминия, которые при определенных условиях могут объединяться в крупные капли – агломераты.

Контактирующие частицы алюминия в конденсированной фазе СТРТ образуют кластеры [1-3], размеры которых зависят от размеров частиц дисперсных компонентов (в том числе алюминия) и от их объемной концентрации в топливе.

Если объемная концентрация алюминия в матрице СТРТ превышает перколяционный предел  $v_{cr} = 0.15 \div 0.17$  [2,3], в топливе возникают перколяционные кластеры, размеры которых могут существенно превышать характерные размеры неметаллических дисперсных компонентов топлива. Это характерно для большинства современных высокоэнергетических СТРТ, горение которых сопровождается интенсивной агломерацией алюминия.

Процесс агломерации начинается в конденсированной фазе СТРТ с инертного прогрева исходных частиц алюминия в тепловой волне и заканчивается

горением агломератов в газовом потоке после их отрыва от поверхности горения топлива.

При нагреве  $\kappa$ -фазы топлива происходит термическое разложение связующего и дисперсных неметаллических компонентов. Одновременно с этим происходит спекание контактирующих частиц алюминия, в результате которого кластеры превращаются в относительно прочные кораллоподобные конгломераты, выступающие над поверхностью горения СТРТ. Следует различать конгломераты и агломераты алюминия. Конгломерат представляет собой систему спеченных частиц алюминия, которые не теряют своей индивидуальности, благодаря твердой оксидной пленке, покрывающей частицы алюминия. Агломерат представляет собой монолитную частицу, в которую превращается конгломерат после плавления оксидных пленок входящих в него частиц алюминия и слияния этих частиц; в агломерате исходные частицы теряют свою индивидуальность, образуя единую крупную каплю. Вследствие этих процессов на поверхности горения топлива образуется так называемый каркасный слой, состоящий из спекшихся частиц алюминия, агломератов и конденсированных продуктов неполного разложения связующего.

Связь конгломератов с поверхностью горения СТРТ обеспечивается благодаря их протяженности, большая часть которых уходит вглубь топлива. Прочность конгломератов определяет адгезионную силу, удерживающую их и связанные с ними агломераты на поверхности горения. По мере разложения связующего над поверхностью горения топлива оказывается все большая часть конгломерата.

При определенных условиях в верхней части каркасного слоя наблюдается плавление оксидных оболочек; это устраняет препятствия для полного слияния контактирующих частиц алюминия в крупные капли – агломераты.

Газообразные продукты разложения неметаллических компонентов топлива фильтруются через каркасный слой, создавая отрывающую аэродинамическую силу, действующую как на выступающие над поверхностью горения части конгломератов, так и на агломераты, находящиеся на поверхности горения. Если отрывающая аэродинамическая сила оказывается больше адгезионной силы, связывающей агломерат с каркасным слоем, происходит отрыв агломерата и унос его с поверхности горения.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по агломерации алюминия и влиянию на этот процесс как параметров СТРТ, так и условий горения.

### 3. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АГЛОМЕРАЦИИ

Можно выделить три основных подхода к моделированию агломерации.

1. Геометрический подход, основным представителем которого является модель карманов [4,5]. Карманы – структурные единицы СТРТ, образованных частицами ПХА, нитраминов и т.д. внутри которых капсулированы частицы алюминия. Размеры карманов определяются дисперсностью частиц ПХА (и других крупнодисперсных компонентов СТРТ) и их содержанием в СТРТ. Согласно этой модели, в единый агло-

мерат объединяются все частицы алюминия, находящиеся внутри кармана.

Эта модель имеет ряд существенных недостатков. Среднемассовые размеры агломератов, предсказываемые моделью карманов, оказываются пропорциональными размерам частиц ПХА. Для традиционных СТРТ, в которых размеры частиц ПХА лежат в диапазоне 100-400 мкм, этот результат хорошо согласуется с экспериментом. Вместе с тем, в работе [6] установлено, что для размеров ПХА, меньших 50 мкм, наблюдается обратная зависимость – среднемассовый размер агломератов увеличивается с уменьшением среднемассового размера частиц ПХА.

Следует также отметить, что само понятие кармана условно. Как показывает анализ структуры реальных СТРТ и структур, полученных математическим моделированием топлив [2,3], в СТРТ отсутствуют изолированные, в строгом смысле, области, ограниченные частицами ПХА, в которых может происходить независимое формирование агломератов.

2. Статистический подход, учитывающий случайный характер взаимодействия различных частиц (алюминия, ПХА и др.) на поверхности горения. Статистическая теория разработана в [7-10]. В этой теории рассматривается баланс сил, действующих на агломерат на поверхности горения. Случайная структура поверхности горения в этой теории моделируется упрощенно методом Монте-Карло. Статистическая теория агломерации позволяет рассчитать функции распределения агломератов по размерам в зависимости от распределения по размерам исходных порошкообразных компонентов (алюминия, ПХА, нитраминов) СТРТ, от их содержания в топливе, от условий, в которых происходит горения (давление, скорость горения, перегрузки и т.д.).

3. Прямое численное моделирование агломерации. Это наиболее общий подход, к моделированию горения СТРТ и агломерации, в частности, основанный на последовательном детальном моделировании структуры СТРТ и различных стадий процесса агломерации алюминия: а) нагрев СТРТ и его компонентов в процессе горения; б) разложение неметаллических компонентов (ПХА, нитраминов, связующего); в) окисление частиц алюминия в газообразных продуктах; г) плавление алюминия и его окисла; д) взаимодействие частиц алюминия и агломератов между собой и с газообразными продуктами горения топлива; е) слияние частиц алюминия и образование агломератов; ж) отрыв агломератов от поверхности горения. Метод и математическая модель прямого численного моделирования агломерации алюминия предложены в работах [11,12].

В настоящей работе описываются моделирование агломерации в рамках статистической теории [7-10].

### 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АГЛОМЕРАЦИИ

Процесс агломерации удобно рассматривать в системе отсчета, связанной с поверхностью горения СТРТ. В этой системе отсчета поверхность горения, вместе с находящимися на ней агломератами, неподвижна, а частицы алюминия и окислителей (ПХА и др.), находящиеся в топливе, движутся к ней со скоростью  $u$ , равной линейной скорости горения СТРТ.

При выходе на поверхность горения частицы алюминия могут «сталкиваться» с находящимися на ней агломератами, что ведет к укрупнению последних.

Отрыв агломерата от поверхности горения происходит в том случае, если отрывающая аэродинамическая сила становится больше сил, удерживающих агломерат на поверхности горения.

Общее условие отрыва агломерата от поверхности горения имеет вид [10]

$$F_a - Ma > F_{ad}, \quad (1)$$

где  $F_{ad}$  и  $F_a$  – адгезионная и отрывающая силы, действующие на агломерат (конгломерат);  $M$  – масса агломерата;  $a$  – нормальная к поверхности горения составляющая ускорения.

Ускорение  $a$  считается положительным, если оно направлено к поверхности горения (прижимающее).

Обе силы  $F_{ad}$  и  $F_a$  носят случайный характер, связанный с гетерогенностью СТРТ.

#### 4.1. Аэродинамическая сила

Сила, действующая на агломерат со стороны газообразных продуктов разложения компонентов, оттекающих от поверхности горения, может быть записана в виде [9]

$$F_a = (\pi C_0/8) \frac{\rho_g V_m^2 D^2}{(\rho_g V_m D/\mu_g)^\alpha}, \quad (2)$$

где  $C_a = C_0/Re^\alpha$  – коэффициент аэродинамического сопротивления агломерата;  $C_0, \alpha$  – постоянные;  $Re = \rho_g V_m D/\mu_g$ ;  $D$  – диаметр агломерата;  $\mu_g, \rho_g$  – динамическая вязкость и плотность газообразных продуктов разложения топлива у поверхности горения;  $V_m = \psi u\gamma/\rho_g$  – характерная скорость газообразных продуктов, обтекающих агломерат;

$$\psi = z_{AP}\mu_{AP} \frac{\zeta_{AP}}{v_{AP}} + z_b\mu_b \frac{(1-\zeta_{AP})}{(1-v_{AP})};$$

$\mu_{AP} = v_{AP}(\rho_{AP}/\gamma)$ ,  $\mu_b = (1-v_{AP}-v_{Al})(\rho_b/\gamma)$  – массовые доли, соответственно, ПХА и связующего в топливе;  $\rho_{AP}, \rho_b, \gamma$  – плотность ПХА, связующего и топлива, соответственно;  $v_{Al}, v_{AP}$  – объемные доли алюминия и ПХА в топливе, соответственно;  $z_b < 1$  – коэффициент, учитывающий, что не вся масса связующего при разложении переходит в газообразные продукты: часть массы связующего остается на поверхности горения топлива, формируя углеродистый каркас, а часть уносится в виде конденсированных продуктов;  $z_{AP} < 1$  – коэффициент, учитывающий искривленную поверхность горения частиц ПХА, а также возможность неполного сгорания частиц ПХА на поверхности горения за счет их уноса;  $\zeta_{AP}$  – случайная величина, принимающая значения в диапазоне  $[0, 1]$ , с математическим ожиданием  $v_{AP}$ . Случайная величина  $\zeta_{AP}$  характеризует структуру поверхности горения СТРТ [9]. Она зависит от диаметра агломерата; при  $D \rightarrow \infty$   $\zeta_{AP} \rightarrow v_{AP}$  и, соответственно,  $\psi \rightarrow \psi_\infty = z_{AP}\mu_{AP} + z_b\mu_b$ .

#### 4.2. Адгезионная сила

Агломерат удерживается на поверхности горения благодаря связям с каркасным слоем горящего СТРТ. Другими словами, агломерат удерживается на поверх-

ности горения лишь той ее частью, которая принадлежит матрице. Чем большую долю поверхности горения СТРТ непосредственно под агломератом занимает поверхность матрицы, тем больше (в среднем) удерживающая сила  $F_{ad}$ .

Для удерживающей силы  $F_{ad}$  можно записать соотношение [9]

$$F_{ad} = F_{ad}^0 \theta, \quad (3)$$

$$\theta = 1 - \zeta_{AP}(D) \quad (4)$$

– случайная величина, определяющая, какую часть поверхности горения СТРТ непосредственно под агломератом занимает матрица;  $F_{ad}^0$  – адгезионная сила, которая действовала бы на частицу, если бы под ней находилась только матрица СТРТ.

В работе [9] показано, что среднее значение адгезионной силы  $F_{ad}^0$  можно описать степенной зависимостью

$$F_{ad}^0 = F_0 D^\varepsilon, \quad (5)$$

где  $F_0$  и  $\varepsilon$  – параметры, зависящие от концентрации и размеров частиц алюминия в СТРТ, от свойств связующего и т.д.

Приведем оценку показателя  $\varepsilon$ , исходя из представлений о структуре каркасного слоя на поверхности горения топлива [9,10]. Контактующие частицы алюминия в топливе образуют кластеры, имеющие фракталоподобную структуру [2,3]: число частиц в кластере  $N$  связано с характерным размером кластера  $L$  соотношением  $N \sim L^d$ , где  $d$  – фрактальная размерность кластера, для которой получены оценки  $1.5 < d < 2$  [2,3]. В волне горения происходит спекание контактирующих частиц алюминия и на поверхность горения кластер выходит в виде относительно прочного конгломерата («коралла»), который в дальнейшем плавится и превращается в агломерат. Такой «коралл» простирается вглубь топлива, обеспечивая связь выступающей его части с поверхностью горения. Размер агломерата, который получится из данного конгломерата при его плавлении  $D \sim N^{1/3} \sim L^{d/3}$ . Адгезионная сила, связывающая конгломерат (агломерат) с поверхностью горения, пропорциональна числу частиц алюминия, находящихся на границе конгломерата, т.е. пропорциональна  $(\partial N/\partial L) D_{Al} \sim L^{d-1}$ , где  $D_{Al}$  – средний размер частиц алюминия в топливе. Таким образом, для адгезионной силы имеем оценку  $F_{ad} \sim L^{d-1} = D^{3(d-1)/d}$ , показывающую, что адгезионная сила имеет фрактальную природу. Отсюда следует, что  $\varepsilon = 3(d-1)/d$  и определяется структурой топлива. Учитывая допустимый диапазон фрактальной размерности кластеров  $1.5 < d < 2$  [2,3], для параметра  $\varepsilon$  получим оценку  $1 < \varepsilon < 1.5$ .

#### 4.3. Условие отрыва агломерата

Объединяя соотношения (2)-(5) условие отрыва агломерата (1) запишем в виде [9,10]

$$\frac{\pi C_0}{8} \frac{\rho_g V_m^2 D^2}{(\rho_g V_m D/\mu_g)^\alpha} - \frac{\pi}{6} a \rho_a D^3 > F_0 D^\varepsilon \theta(D). \quad (6)$$

В отсутствие перегрузок ( $a = 0$ ) условие отрыва агломерата от поверхности горения может быть записано в виде  $D > D_a \sigma_D(D)$  [9], где

$$D_a = \left[ \frac{8F_0}{\pi C_0} \frac{\rho_g}{(u\gamma)^{2-\alpha}} \frac{(1-v_{AP})}{\mu_g^\alpha} \frac{1}{\psi_\infty^{2-\alpha}} \right]^{1/(2-\alpha-\varepsilon)} \quad (7)$$

– некоторый коэффициент, имеющий размерность длины, который назван аэродинамическим диаметром агломератов для данного топлива [9];

$$\sigma_D(D) = \left[ \frac{\theta}{1-v_{AP}} \left( \frac{\psi_\infty}{\psi} \right)^{2-\alpha} \right]^{1/(2-\alpha-\varepsilon)}$$

– случайная функция, имеющая регулярный предел  $\lim_{D \rightarrow \infty} \sigma_D(D) = 1$ .

Условие (6) можно представить в безразмерном виде

$$\xi^{2-\alpha-\varepsilon} - \lambda \xi^{3-\varepsilon} > \eta, \quad (8)$$

где  $\xi = D/D_a$  – безразмерный диаметр агломерата;

$$\lambda = (a/a_0) (\psi_\infty/\psi)^{2-\alpha}$$

– безразмерное нормальное ускорение;

$$a_0 = \frac{6F_0(1-v_{AP})}{\pi \rho_a D_a^{3-\varepsilon}}$$

– характерное ускорение, являющееся константой топлива;

$$\eta = \sigma_D^{2-\alpha-\varepsilon}$$

– случайная величина, характеризующая структуру поверхности горения под агломератом.

Так как параметры  $\theta$  и  $\psi$  являются случайными, параметры  $\lambda$  и  $\eta$ , входящие в условие (8), также будут случайными.

Отметим, что в этой модели не учитывается изменение скорости горения с ростом перегрузок. Строго говоря, в условии отрыва (6) нужно использовать скорость горения, соответствующую действующим перегрузкам. Она может быть рассчитана, например, по модели [13], однако, следует иметь в виду, что для расчета зависимости  $u(a)$  необходимо знать размеры агломератов, находящихся на поверхности горения. Такой расчет может быть проведен только при совместном использовании модели горения [13] и модели агломерации в условиях перегрузок. Расчет скорости горения и агломерации алюминия в рамках такой самосогласованной модели представляет несомненный интерес. Вместе с тем, в условии (6) можно использовать экспериментально определенную скорость горения данного топлива при заданной перегрузке, которая уже учитывает агломерацию алюминия.

Как показано в работе [13], для составов, содержащих до 45% алюминия, влияние нормальных перегрузок при  $n = a/g \leq 50$  ( $g = 9.81 \text{ м/с}^2$ ) незначительно: увеличение скорости горения под действием нормальных перегрузок не превышает 10%, поэтому пренебрежение зависимостью  $u(a)$  для  $n \leq 50$  при расчете агломерации алюминия можно считать оправданным.

## 5. МЕТОД РАСЧЕТА

Рассмотрим метод расчета агломерации по модели [8–10] с учетом условия отрыва агломератов (6).

В рассматриваемой постановке задачи можно говорить о столкновении частиц алюминия, выходящих на поверхность горения, с находящимися на ней агломератами. Если такое столкновение происходит, то с определенной вероятностью частица алюминия будет захвачена агломератом и произойдет укрупнение агломерата.

Механизм отрыва агломератов связан с балансом между аэродинамической силой и удерживающими силами (адгезионной и инерционной). Если непосредственно под агломератом оказывается крупная горячая частица ПХА, адгезионная связь этого агломерата с поверхностью горения отсутствует. Напротив, если под агломератом находится матрица, адгезионная связь агломерата с поверхностью будет максимальной при прочих равных условиях. Отрывающая аэродинамическая сила, действующая на агломерат, также будет существенно зависеть от того, что находится непосредственно под агломератом. Если под агломератом находится только связующее, то отрывающая сила будет минимальной, т.к. поток газов от связующего существенно меньше, чем средний поток газообразных продуктов с поверхности топлива; в это случае отрывающая аэродинамическая сила будет минимальной. Сочетание малой аэродинамической силы и большой адгезионной силы в этом случае приводит к малой вероятности отрыва агломерата. Если же под агломератом находится крупная горячая частица ПХА, с которой поток газообразных продуктов существенно выше, чем в среднем с поверхности горения топлива, то и отрывающая аэродинамическая сила будет большой. Сочетание в этом случае большой отрывающей аэродинамической силы и малой адгезионной силы создают благоприятные условия для отрыва агломератов и делают его более вероятным. Таким образом, наиболее вероятным является отрыв агломератов, когда под ним оказывается крупная горячая частица ПХА. В этом случае можно говорить о столкновении агломерата, находящегося на поверхности горения, с частицей ПХА, выходящей на поверхность горения. Если такое столкновение происходит, отрыв агломерата становится тем вероятнее, чем крупнее частица ПХА.

Расчет агломерации производится методом Монте-Карло (МК) [8–10] и заключается в следующем.

До начала расчетов формируются выборки частиц алюминия и ПХА, в которых распределение частиц по размерам соответствует их распределению в топливе. Далее на каждом шаге расчета задается перемещение поверхности горения и методом МК определяется количество и размеры частиц алюминия и ПХА, попавших в элементарный сгоревший слой. Это – те частицы, которые на данном шаге расчета выйдут на поверхность горения. Для моделирования выхода частиц на поверхность горения, производится случайное «бросание» частиц на поверхность; в результате определяется вероятность их столкновения с агломератами, уже находящимися на поверхности [8–10]. Если частицы алюминия столкнутся с агломератами, то с заданной вероятностью они захватываются агломератом, что ведет к укрупнению агломерата; в противном случае частицы алюминия остаются на поверхности и рассматриваются как новые агломераты.

Чтобы определить, оторвется агломерат от поверхности горения или нет, используется условие (8), где  $\eta$  – величина, принимающая значения 0 или  $(1 - \nu_{AP})^{-1}$  в зависимости от того, находится ли под агломератом: горящая частица ПХА (адгезия отсутствует) или только матрица (максимальная адгезия). Здесь используется приближение  $\psi = \psi_\infty$ , т.к. изменения функции  $\psi$  при вариациях структуры поверхности горения существенно меньше вариаций случайного параметра  $\theta$ .

Расчет параметра  $\eta$  в данной работе проводится по смешанному механизму [9,10]. Для этого рассчитывается столкновение данного агломерата на поверхности горения со всеми частицами ПХА, выходящими на поверхность горения (попавшими на данном шаге в элементарный слой). Если для какой-либо из них выполняется условие

$$D_{AP} > k_s D \quad (9)$$

то с заданной вероятностью принимается  $\eta=0$ ; во всех остальных случаях считается  $\eta=(1-\nu_{AP})^{-1}$ . Это означает, что крупная (для данного агломерата) частица ПХА (9), оказавшись под агломератом, разрывает адгезионные связи агломерата с поверхностью горения ( $\theta=0$ ), в то время, как мелкая оставляет связи целыми ( $\theta=1$ ).

После этого для данного агломерата проверяется условие (6). Если оно выполняется, то агломерат отрывается от поверхности горения, в противном случае он остается на поверхности горения.

Если для какого-либо агломерата выполняется условие

$$\xi^{2-\alpha-\varepsilon} - \lambda \xi^{3-\varepsilon} < 0, \quad (10)$$

то даже в отсутствие адгезии такой агломерат никогда не сможет оторваться от поверхности горения; такие агломераты накапливаются на поверхности горения и остаются в камере сгорания после выгорания заряда твердого топлива. Так как для обеспечения приемлемого времени счета поверхность расчетного образца обычно выбирается небольшой (4...10 мм<sup>2</sup>), чтобы исключить «зашлаковку» этой поверхности крупными агломератами, удовлетворяющими условию (10), они в процессе расчета принудительно «удаляются» с поверхности и в дальнейшем не рассматриваются. В реальных условиях накопление агломератов на поверхности горения будет приводить к более вероятному захвату ими частиц алюминия и к некоторому искажению функции распределения оторвавшихся агломератов по размерам. По этой причине рассматриваемая модель применима к умеренным перегрузкам, когда лишь небольшая доля поверхности горения покрыта неуносимым шлаком. По данным работы [13] это соответствует нормальным ускорениям, не менее 50g.

Каждый расчет заканчивался после отрыва от поверхности горения определенного числа агломератов; в данной работе это количество равнялось 5000.

После проведения расчета все оторвавшиеся агломераты рассматриваются как аналог пробы агломератов, отбираемых экспериментально у поверхности горящего топлива. Для этой выборки проводятся те же виды анализа, что и для реальной пробы: определяются массовая функции плотности распределения (ФПР), сред-

немассовый диаметр агломератов  $D_{43}^a$  и другие статистические характеристики выборки.

## 6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отметим, что, несмотря на большое число параметров, входящих в модель (1)–(6), и не поддающихся прямому расчету или экспериментальному определению, в действительности данная модель характеризуется лишь несколькими «интегральными» параметрами:  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $D_a$ ,  $a_0$ .

Наибольшая неопределенность в модели связана с адгезионной силой (параметр  $F_0$ ), теория которой, в настоящее время отсутствует. Остальные параметры модели либо изменяются в относительно узких пределах, либо могут быть определены (хотя бы приближенно), исходя из различных физических соображений.

Параметр  $F_0$  влияет на основные интегральные параметры модели  $D_a$  и  $a_0$ . Для практических целей можно предложить упрощенный метод определения  $F_0$ . Как показано в [9], при нулевых перегрузках среднемассовый размер агломератов зависит от заданного значения  $D_a$  и по порядку величины  $D_{43}^a(a=0) \sim D_a$ . Поэтому, при известном  $D_{43}^a(a=0)$  для данного топлива можно подобрать соответствующее значение постоянной  $F_0$  и уже по нему рассчитать характерное ускорение  $a_0$ .

Чтобы выяснить влияние параметра  $F_0$  на результаты моделирования, в работе [10] проведено параметрическое исследование: расчеты проводились при нескольких значениях  $F_0$  (для одного и того же выбранного топлива), которые однозначно определяли параметры модели  $D_a$  и  $a_0$ . Были рассчитаны следующие варианты:

1.  $D_a = 200$  мкм;  $a_0 = 55$  м/с<sup>2</sup> ( $F_0 = 0.027$  Н/м<sup>6</sup>);
2.  $D_a = 100$  мкм;  $a_0 = 173$  м/с<sup>2</sup> ( $F_0 = 0.022$  Н/м<sup>6</sup>);
3.  $D_a = 70$  мкм;  $a_0 = 307$  м/с<sup>2</sup> ( $F_0 = 0.019$  Н/м<sup>6</sup>).

В расчетах использовались следующие параметры топлива:  $\mu_{AP} = 0.65$ ;  $\mu_{Al} = 0.2$ ; распределения частиц алюминия и ПХА брались одномодальными [8–9]; среднемассовый размер частиц алюминия равнялся 28 мкм, частиц ПХА – 205 мкм;  $\alpha = 0.6$ ;  $\varepsilon = 1.1$ ;  $k_s = 0.5$ . Кроме того, приближенно принималось  $z_{AP} = z_b = 1$ , что соответствует  $\psi_\infty = 1 - \mu_{Al}$ .

На рис.1 показана зависимость среднемассового диаметра агломератов от величины нормального ускорения при тех же значениях параметров модели и разных значениях параметра  $F_0$ .

Анализ данных рис.1 показывает, что зависимость  $D_{43}^a(a)$  является немонотонной: в области относительно небольших нормальных ускорений среднемассовый диаметр агломератов увеличивается, в то время, как в области больших ускорений, напротив, наблюдается убывающая зависимость  $D_{43}^a(a)$ .

При больших нормальных ускорениях зависимости  $D_{43}^a(a)$  стремятся к одной и той же функции при любых значениях  $F_0$ .

Теория предсказывает максимальный размер агломератов, которые еще могут оторваться от поверхности горения (им соответствует  $\eta = 0$ ):

$$D_{\max}(a) = (aK)^{-1/(1+\alpha)}, \quad (11)$$

где

$$K = \frac{4}{3} \frac{\rho_a \rho_g}{C_0 \mu_g^\alpha (\psi_\infty u \gamma)^{2-\alpha}}$$

– параметр, не зависящий от  $F_0$ .

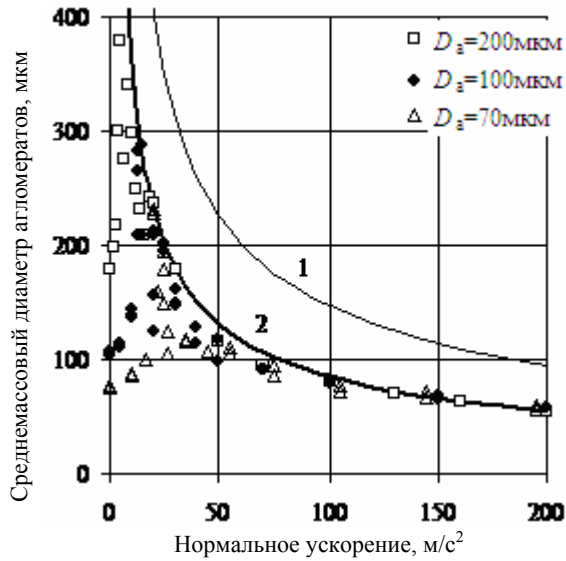


Рис. 1. Зависимость среднемассового диаметра агломератов, покидающих поверхность горения, от величины нормально ускорения для разных значений  $D_a$ ; значки – расчет; линия 1 – зависимость  $D_{max}(a)$ ; линия 2 – зависимость  $0.58D_{max}(a)$

Для параметров топлива, использованных в расчетах,  $K = 13603 \text{ м}^{-2-\alpha} \text{ с}^2$ .

Предсказываемая теорией немонотонная зависимость  $D_{43}(a)$  является новым эффектом, ранее не описанным в литературе. В работе [10] объясняется физическая природа этого явления.

Предложенная модель агломерации применима не только к топливам на основе ПХА, но и к топливам с другими окислителями и даже к топливам, содержащим несколько различных по химическому составу дисперсных окислителей.

Одним из преимуществ данной модели и метода расчета является то, что в них рассматривается эволюция каждой отдельной частицы алюминия, ПХА и агломерата во времени. Это позволяет легко включить в модель новые физико-химические процессы и учесть химическое взаимодействие агломератов с продуктами разложения связующего и дисперсных окислителей.

### 7. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ АГЛОМЕРАЦИИ

Одним из ключевых событий в процессе агломерации алюминия является плавление оксидной пленки, которая в твердом состоянии препятствует слиянию частиц алюминия. Температура плавления оксидной пленки одновременно является температурой воспламенения частицы алюминия. Здесь под температурой воспламенения понимается температура частицы, при которой происходит ее воспламенение, а не температура окружающей среды. Модель воспламенения частиц алюминия должна быть составной частью любой полной теории агломерации.

Температура поверхности горения и зоны газового пламени, в которой формируются агломераты, лежит в

пределах (1000...1700) К, что существенно ниже температуры плавления оксида алюминия. Плавление оксидной пленки возможно только в результате саморазогрева частиц алюминия за счет экзотермической реакции окисления алюминия в кислородсодержащих газообразных продуктах разложения неметаллических компонентов СТРТ.

Так как температура частиц до момента их слияния в агломерат меньше температуры кипения алюминия (2793 К), реакция окисления алюминия протекает, главным образом, в гетерогенном режиме за счет диффузии кислорода через оксидную пленку, покрывающую частицу, и через трещины, образующиеся в оксидной пленке после ее разрыва.

Как показывают эксперименты, непосредственно за плавлением оксидной пленки следует воспламенение частиц алюминия.

В процессе воспламенения температура частицы алюминия значительно ниже температуры кипения алюминия, поэтому, при рассмотрении процесса воспламенения, можно пренебречь испарением алюминия, а также явлениями, связанными с взаимодействием паров алюминия с окислителем в газовой фазе. Если время воспламенения частицы алюминия и характерное время прогрева частицы больше характерного времени установления распределения температуры вокруг частицы, то процесс в газе вокруг частицы можно рассматривать, как квазистационарный. Процесс воспламенения частицы алюминия, при указанных предположениях, будет описываться нестационарным уравнением теплопроводности внутри частицы:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (12)$$

с начальными и граничными условиями

$$t = 0 : T = T_\infty; \quad r = 0 : \frac{\partial T}{\partial r} = 0;$$

$$r = R : \lambda \frac{\partial T}{\partial r} + \alpha (T - T_\infty) = q \beta \rho z_{ox}^\infty$$

и квазистационарными уравнениями тепло- и массопереноса в газовой фазе

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho u_0 R^2 c_p T + \lambda_g r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0, \quad (13)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho u_0 R^2 z_j + \rho D_g r^2 \frac{\partial z_j}{\partial r} \right) = 0, \quad (14)$$

где  $z_j$  – относительные массовые концентрации окислителя и инертного газа;  $D_g$  – коэффициент молекулярной диффузии окислителя. Здесь также учтено, что скорость стефановского потока направлена к поверхности частицы и величина этой скорости обратно пропорциональна квадрату радиуса-вектора, в соответствии с уравнением неразрывности, и принимает на поверхности частицы величину  $u_0$ .

Образование окиси алюминия на поверхности частицы алюминия при ее окислении описывается уравнением

$$\frac{d\delta}{dt} = 3\beta \frac{\rho}{\rho_c} \gamma z_{ox}^\infty. \quad (15)$$

Здесь учтено, что частица получает тепло в результате реакции алюминия с окислителем. Данная реакция протекает на поверхности частицы в диффузионном режиме. Скорость этой реакции определяется потоком окислителя на поверхность частицы с коэффициентом массообмена  $\beta$ . С другой стороны частица может терять тепло, поток которого определяется коэффициентом теплоотдачи  $\alpha$ . Потери тепла излучением не рассматриваются, так как частица алюминия обычно окружена другими частицами алюминия, имеющими примерно одинаковую температуру. Другими обозначениями в уравнениях являются:  $\lambda$  и  $\chi$  – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности алюминия;  $q$  – тепловой эффект реакции алюминия с окислителем;  $T_\infty$  и  $z_{ox}^\infty$  – температура и содержание кислорода в окружающей среде;  $\delta$  – толщина пленки окиси на поверхности частицы алюминия;  $\rho_c$  – плотность окиси алюминия;  $\gamma = 2\mu_c/2\mu_{ox}$ .

Интегрирование уравнений (12)-(15) с начальными условиями  $t=0$ ,  $T=T_\infty$ ,  $\delta=0$  позволяет определить время прогрева поверхности частицы до температуры плавления окиси алюминия и время образования критической толщины пленки окиси  $\delta^*$  на поверхности частицы, при которой процесс окисления частицы прекращается. Для воспламенения частицы необходимо, чтобы время прогрева частицы было меньше или равно времени накопления критической массы окиси алюминия.

В работе [14] рассматривается аналитическое решение полученной системы уравнений в виде ряда Фурье. Для практических расчетов используется галеркинское приближение, соответствующее 500 членам ряда.

На рис. 2 кривая 1 показывает зависимость температуры воспламенения частицы алюминия от ее размера, при концентрации окислителя  $z_{ox} = 0.1$ ,  $Bi = 0.2$  и  $Bi Sh Le / Nu = 1.7 \times 10^{-2}$ . Температура окружающей среды, при которой происходит воспламенение частиц алюминия, падает при уменьшении размеров частиц алюминия, достигая, при соответствующем выборе параметров тепло- и массообмена, довольно низкой величины.

Однако, в [15] было установлено, что частицы алюминия, размер которых меньше 1.19 мкм, не могут воспламениться ни при каких температурах окружающей среды, ниже температуры плавления окиси алюминия. Критерий воспламенения частицы алюминия предполагает, что воспламенение частицы алюминия происходит в том случае, если в окисной пленке на ее поверхности частицы появляются трещины под действием внутренних напряжений. Можно предположить, что для малых размеров частиц алюминия напряжений, возникающих в пленке окиси алюминия, недостаточно для появления в ней трещин.

Напряжение, возникающее в сферической оболочке под действием внутреннего давления, определяется выражением  $\sigma = pR/2\delta$ , где  $p$  – давление внутри сферы.

Давление внутри сферической частицы алюминия возникает вследствие теплового расширения жидкого алюминия при нагревании частицы, так как коэффициент теплового расширения у алюминия существенно выше, чем у окиси алюминия. Полагая, что увеличение давления внутри частицы пропорционально увеличе-

нию объема жидкого алюминия при его тепловом расширении до температуры плавления окиси алюминия и что критическая толщина окисной пленки равна 0.2 мкм, найдем величину предельного напряжения в пленке окиси  $\sigma^{пред} \approx 10^2$  кг/мм<sup>2</sup>, что, по порядку величины, соответствует предельному напряжению для разрушения стали.

Используя найденное таким образом предельное напряжение в окисной пленке, можно построить зависимость температуры воспламенения от размера частицы, которая показана на рис. 2 (кривая 2).

Таким образом, существуют разные механизмы воспламенения крупных и мелких частиц: если для крупных частиц воспламенение связано с достижением температуры плавления окиси алюминия на поверхности частицы, то для мелких частиц алюминия это связано с возможностью появления трещин в пленке окиси алюминия на поверхности частицы.

Видно, что частицы алюминия могут воспламеняться при температурах окружающей среды, существенно ниже температуры плавления окиси алюминия.

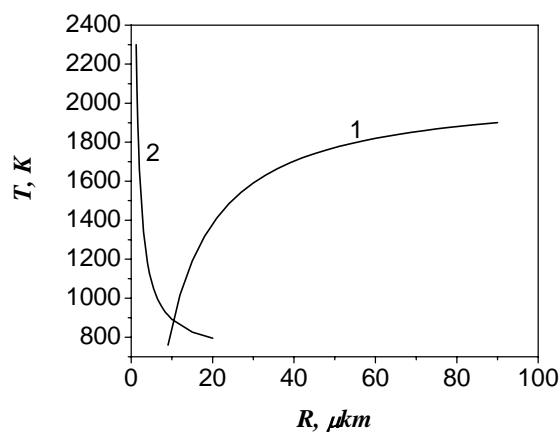


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения частицы алюминия от ее радиуса

Расчетные кривые на рис. 2 удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена статистическая теория агломерации алюминия, позволяющая рассчитывать функции распределения агломератов по размерам в зависимости от распределения по размерам исходных частиц алюминия, от скорости горения топлива и от условий, в которых происходит горение (давление, перегрузки и т.д.). Проведенные параметрические исследования выявили немонотонные зависимости среднемассовых размеров агломератов, покидающих поверхность горения, от величины нормальных перегрузок и от среднемассовых размеров частиц окислителя. Предсказываемая теорией немонотонная зависимость среднемассовых размеров агломератов от величины нормальных перегрузок является новым, неизвестным ранее, эффектом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев В.Г., Куценогий К.Г., Зарко В.Е. Модель агломерации алюминия при горении смесевых композиций // ФГВ. Т.17. № 4. 1981. С.9–17.

2. Рашковский С.А. Структура гетерогенных конденсированных смесей // ФГВ. Т.35. №5. 1999. С. 65–74.
3. Рашковский С.А. Роль структуры гетерогенных конденсированных смесей в формировании агломератов // ФГВ. Т.38. №4. 2002. С. 65–76.
4. Cohen N.S. A Pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants // AIAA Journal. V.21, № 5. 1983. pp.720 - 725.
5. Моделирование процессов горения твердых топлив/Гусаченко Л.К., Зарко В.Е. Зырянов В.Я., Бобрышев В.П. Новосибирск: Наука, 1985. 181 с.
6. Babuk V.A., Vasilyev V.A., Malakhov M.S. Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // Journal of Propulsion and Power. V.15. № 6. 1999. pp.783–793.
7. Rashkovsky S.A. Metal Agglomeration in Solid Propellants Combustion: Part 1. Dynamical Model of Process // Combustion Science and Technology. v.139. 1998. pp. 125–148.
8. Rashkovsky S.A. Metal Agglomeration in Solid Propellants Combustion: Part 2. Numerical Experiments //Combustion Science and Technology. v.139. 1998. pp. 149–169.
9. Рашковский С.А. Статистическое моделирование агломерации алюминия при горении гетерогенных конденсированных смесей // ФГВ. Т.41. №2. 2005. С. 62–74.
10. Рашковский С.А. Влияние перегрузок на агломерацию частиц алюминия при горении смесевых твердых топлив // ФГВ., Т.43. №6. 2007. С. 40–50.
11. Rashkovsky, S.A., Iannetti, A., and DeLuca, L.T. Direct Numerical Simulation of Aluminum Agglomeration in Composite Solid Propellant Combustion // Proceedings of European Conference for Aerospace Sciences (UCASS). Moscow. 2005. pp.1–7
12. Rashkovsky S.A. Direct numerical simulation of nano and conventional aluminum agglomeration in composite solid propellant combustion // Proceedings of 7th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion (7-ISICP): Advancements in Energetic Materials & Chemical Propulsion, Kyoto, Japan, 2007, P.1-16.
13. Марголин А.Д., Крупкин В.Г. Влияние перегрузок на скорость горения составов, содержащих до 80% алюминия //ФГВ, 1978, №3, С.42–49.
14. Гремячкин В.М., Рашковский С.А. Агломерация алюминия при горении смесевых твердых ракетных топлив / Глава 10 в кн.: «Законы горения» под общей ред. членкорр. РАН Ю.В. Полежаева, М.: УНПЦ «Энергомаш», 2006, С. 207–235.
15. Гуревич М.А., Лапкина К.И., Озеров Е.С. Предельные условия воспламенения частиц алюминия // ФГВ. № 2. 1970. С. 172.