

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.46+622.222

ЗАЖИГАНИЕ СМЕСИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ
И КРАХМАЛА НАКАЛЕННЫМИ ПРОВОЛОКАМИ

В. Е. Зарко, С. С. Хлевной
(Новосибирск)

Относительно недавно методами времяпролетной масс-спектрометрии [1] и сканирующей калориметрии [2] были получены доказательства существования экзотермических реакций на поверхности (или в объеме) перхлората аммония (NH_4ClO_4) и смесей на его основе. В настоящей работе сделана попытка определения теплокINETических характеристик твердофазного реагирования прессованной смеси перхлората аммония и крахмала в условиях зажигания накаленным телом. Выбор крахмала в качестве горючей связи обусловлен рядом обстоятельств: его легко получить в виде мелкодисперсного порошка, при нагревании он разлагается без плавления и в смеси с NH_4ClO_4 горит при низких давлениях.

Регистрация температуры реакционной зоны дает при изучении зажигания ценную качественную и количественную информацию. Однако в случае перхлората аммония контактные способы измерения температуры (термопарами и т. п.) зачастую не позволяют получать надежные результаты в связи с высокой реакционной способностью продуктов разложения NH_4ClO_4 и возможным взаимодействием их с материалом датчика и клея. В разработанной нами ранее методике зажигания накаленными проволоками [3] совмещены функции нагревателя и датчика температуры. Условием корректности таких измерений является применение «инертных» по отношению к продуктам разложения NH_4ClO_4 материалов нагревателя.

Образцы изготавливались методом глухого прессования стехиометрической смеси мелкодисперсных (фракция ≤ 40 мк) порошков перхлората аммония марки х. ч. (78%) и технического крахмала (22%). Смешивание исходных компонентов производилось в течение 15 мин небольшими порциями на вибротельнице, затем несколько порций перемешивались шпателем вручную. Ниобиевая проволока диаметром 0,2 мм закладывалась перед прессованием в середину образца. Плотность прессования образцов $1,85-1,90$ г/см³, длина 35 мм, сечение 4×4 мм². Боковая поверхность покрывалась быстротвердеющим составом на основе эпоксидной смолы для защиты от атмосферной влаги и повышения механической прочности образцов.

Принципиальная схема установки и метод измерения характеристик зажигания аналогичны описанным в [3]. Опыты проводились в режиме постоянной мощности выделения джоулева тепла в проводнике. Моменту зажигания соответствовало скачкообразное изменение температуры проволоки. Точность измерения времени и температуры зажигания 2-3%, количества поглощенного веществом тепла — 5-10%.

В предварительных опытах производилось сравнение качественной картины нагрева прессованных образцов перхлората аммония без добавки крахмала ниобиевой, а также медной незащищенной и с тонким стеклянным покрытием проволоками. Было установлено, что характер регистрируемых кривых для ниобиевой и медной с покрытием проволок полностью совпадает, и это является свидетельством отсутствия или незначительного влияния реакций на поверхности ниобия. В случае медной незащищенной проволоки заметно проявляется гетерогенное взаимодействие (дополнительный разогрев) металла с продуктами разложения NH_4ClO_4 .

Опытные данные, полученные при зажигании стехиометрической смеси перхлората аммония с крахмалом, обрабатывались на основе модели квазиобъемной реакции в конденсированной фазе. Доводом в пользу применимости в данном случае этой модели является то, что размеры зерен исходных компонентов исследуемой смеси соизмеримы с эффективной толщиной зоны химической реакции в твердом веществе. На правомер-

ность такого подхода указывает также и вид экспериментальной зависимости температуры проволоки от времени: в полном соответствии с моделью и наблюдаемым в случае зажигания нитроглицеринового пороха [3] имеют место предвзрывной разогрев и скачкообразное изменение температуры.

Согласно [3], в момент зажигания t_3 , когда сравниваются по величине теплоприход от химических реакций в конденсированной фазе и теплоотвод теплопроводностью в глубь вещества, должно выполняться соотношение

$$\frac{t_3}{T_3 - T_H} \cdot \frac{\delta^2(2 + \delta)}{Fo_3} \geq \frac{2c(1 - \gamma)}{Qk_0} \exp \frac{E}{RT_3}. \quad (1)$$

Здесь $\delta = \delta(Fo_3)$ — относительная ширина зоны химической реакции, $Fo_3 = \frac{\chi t_3}{r^2}$ — критерий Фурье; γ — отношение избыточных температур на границах зоны химической ре-

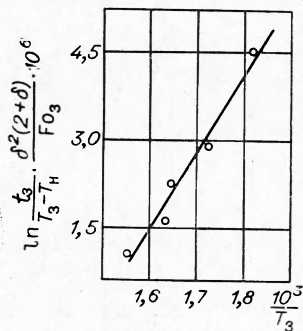


Рис. 1.

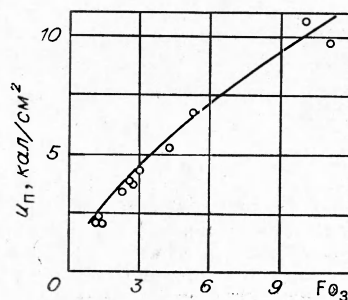


Рис. 2.

акции; r — радиус проволоки, $см$; χ и c — температуропроводность, $см^2/сек$ и теплоемкость, $кал/г \cdot град$ зажигаемого вещества; T_H и T_3 — начальная и температура зажигания, $^{\circ}K$; Q — тепловой эффект реакции, $кал/г$; k_0 — предэкспонент, $сек^{-1}$.

Из (1) следует, что прямая в координатах $\ln \frac{t_3 \delta^2(2 + \delta)}{(T_3 - T_H) Fo_3}$; $\frac{1}{Fo_3}$ имеет угловой коэффициент наклона, равный E/R , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, определяет величину $\ln \frac{2c(1 - \gamma)}{Qk_0}$. На рис. 1 в указанных координатах представлены экспериментальные данные по зажиганию смеси NH_4ClO_4 с крахмалом ниобиевой проволокой $\varnothing 0,2$ мм (точка на графике — среднее из 4–5 измерений). Обработка по методу наименьших квадратов дает следующие величины: $E = (26 \pm 1)$ ккал/моль, $Qk_0 = 10^{13,4 \pm 0,4}$ кал/г·сек. На рис. 2 нанесены экспериментальные значения импульса зажигания u_p (количество поглощенного веществом тепла) от безразмерного времени. Расчетная кривая построена по формулам [3] с использованием определенных на рис. 1 величин E и Qk_0 .

В аналогичной постановке (но без регистрации кривой разогрева проволоки) в работе [4] изучалось зажигание катализированного топлива на основе NH_4ClO_4 . Величины теплопроизводительности твердофазных реакций, рассчитанные по определенным нами и в [4] данным, различаются в диапазоне температур 300–450 $^{\circ}C$ не более, чем в 1,5–2 раза.

Можно полагать, что значение энергии активации, определенной в описанных выше условиях эксперимента, характеризует лимитирующую стадию разложения перхлората аммония (например, диссоциацию его на аммиак и хлорную кислоту), а величина произведения Qk_0 найдена с учетом вклада от последующих быстротекающих реакций. Эффективная теплопроизводительность конденсированной фазы в этом случае, вероятно, близко соответствует максимальной скорости генерации тепла при данной температуре.

Поступила в редакцию
17/VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гилори, М. Кинг. Рак. техн. и косм., 1970, 8, 6.
2. R. H. W. Waesche, J. Wenograd. AIAA Paper, 1969, 145.
3. В. Е. Зарко, С. С. Хлевной. ФГВ, 1968, 4, 2.
4. A. D. Vaег, N. W. Ryan. Comb. Fl., 1970, 15, 1.