

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

А. П. Глазкова

(Москва)

Изучению процесса самораспространяющегося внутримолекулярного окисления перхлората аммония посвящен ряд исследований.

Фридман, Ньюджент и др. [1] изучали горение перхлората аммония (образцы квадратного сечения 4×4 мм, небронированные) в диапазоне давлений до 340 атм; при этих условиях они установили первоначально верхний и нижний пределы способности к горению по давлению: перхлорат способен гореть, начиная с ~ 40 атм; горение затухает, если давление превышает ~ 270 атм.

Ниже исследуется зависимость скорости горения от давления в более широком диапазоне (до 1000 атм). В работе применялся фотографический метод изучения процесса горения, подробно описанный ранее [2]. Опыты ставились в бомбах постоянного давления на 350 и 1000 атм в атмосфере азота. Для усиления свечения небронированных образцов перхлората аммония в области неустойчивого горения (160—350 атм) применялся светопровод: прямоугольник из отшлифованного плексигласа, касающийся одной стороной окна бомбы, другой (защищенной тонкой стеклянной пластинкой) — образчика перхлората. Применялся непросеянный перхлорат (ч. д. а.), высушенный до постоянного веса и спрессованный до плотности, близкой к удельному весу ($1.93\text{--}1.94$ г/см³), диаметр, оболочка и форма образчиков менялись в различных сериях опытов.

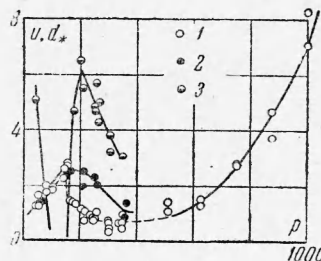
1. Об усилении теплопотерь при повышении давления как возможной причине верхнего предела. Можно полагать, что затухание горения на верхнем пределе у американских исследователей было обусловлено теплопотерями, тем более, чем применялись образцы малого поперечного размера. Действительно, опыты с небронированными цилиндрами перхлората показали, что при диаметре 5 мм горение затухает при 270 атм, а при 7 мм затухания горения при этом давлении уже не наблюдается. Еще более убедительны опыты с шашками в виде усеченного конуса (верхний диаметр которого составлял 7 мм, нижний — 1—2 мм), воспламенявшимся с большего торца. Горение во всех опытах при 250 атм затухало, дойдя до диаметра 4.7—5 мм¹. Осмотр песгоревшей части образца показал, что фронт горения имел вогнутую форму, часть внешней боковой поверхности шашки не успевала сгорать и оставалась после горения в виде тонкого бортика.

Нижний предел, как и следовало ожидать по тем же тепловым соображениям, также зависит от диаметра: при диаметре 5 мм образец не горел при 50 атм, при 7 мм устойчивое горение наблюдалось уже при 30 атм.

Таким образом как нижний предел горения по давлению, так и верхний определяются тем, что вследствие уменьшения скорости горения, иначе говоря его длительности, теплоприход не в состоянии компенсировать теплопотери.

При объяснении верхнего предела способности к горению по давлению предполагалось, что уменьшение скорости горения при повышении давления будет происходить и в условиях, когда теплопотери не играют существенной роли. На фиг. 1 приведены зависимости скорости горения u (здесь и в дальнейшем u — массовая скорость горения в г/см² сек, давление p в кг/см²) перхлората от давления p . Точки 1 и 2 для диаметров 7 и 12 мм небронированных образцов, точки 3 дают значения критического диаметра горения. Из фигуры видно, что в интервале давлений до 150 атм скорость горения одинакова для тонких и толстых шашек, от 200 до 400 атм последние горят быстрее, но скорость их горения также падает, как и шашек малого диаметра. На фиг. 1 представлены также ориентировочные данные о зависимости критического диаметра горения (определенного методом затухания голых конических шашек) перхлората от давления. Эта зависимость до давления 200 атм в общем хорошо согласуется с кривой $u = f(p)$, уменьшение критического диаметра при давлениях от 200 до 350 атм, в области, где скорость горения остается постоянной, не понятно.

Как видно из фотографий (фиг. 2а), при давлении 140 атм горение небронированных образцов перхлората аммония устойчиво и отличается от горения вторичных ВВ лишь наличием отдельных локальных вспышек во фронте пламени; при давлениях же 200—350 атм характер горения резко меняется: свечение становится более слабым и горение

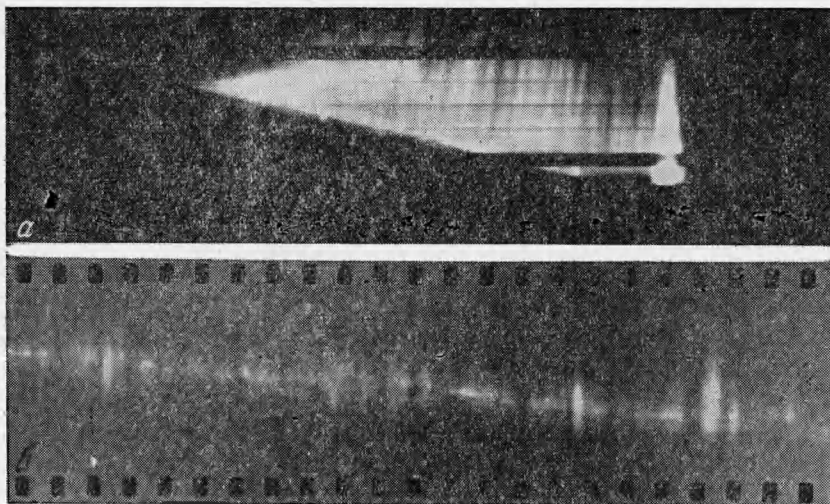


Фиг. 1

¹ В трех аналогичных опытах, когда воздух из бомбы перед опытом не эвакуировался, горение шашек доходило до конца. Это следует связать с влиянием кислорода, оставшегося в бомбе.

приобретает пульсирующий характер — во фронте горения имеются остановки, когда горение как бы затухает, а затем начинается снова, и, как правило, с той же скоростью, что и до остановки.

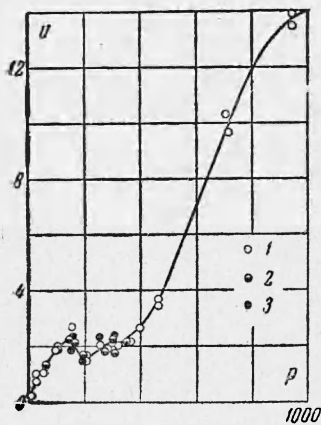
Из фотографий горения следует также, что в области неустойчивого горения перхлората (см., например, фиг. 2б, горение при 267 атм) фронт пламени имеет полосатую структуру и состоит из чередующихся светлых и темных полос. При давлениях



Фиг. 2

200—500 атм наблюдались случаи, когда 7-миллиметровые образцы не догорали до конца. На кривой фиг. 1 область неустойчивого горения обозначена пунктирной линией.

Влияние теплотерь при горении уменьшалось также, помимо увеличения диаметра образца, применением оболочки малой теплопроводности (плексиглас). На фиг. 3



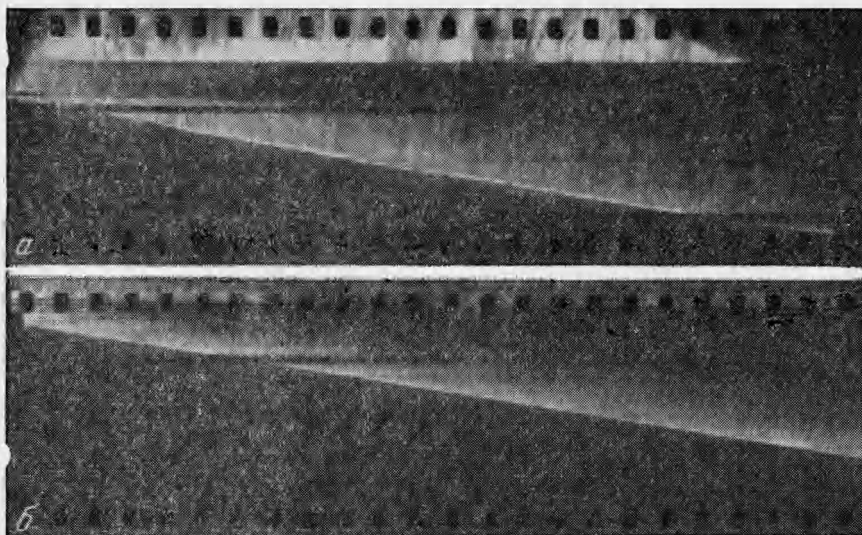
Фиг. 3

дана зависимость скорости горения от давления для образцов перхлората, запрессованного в плексигласовые трубки диаметром 5, 7 и 10 мм, с толщиной стенки 1 мм (точки 1, 2, и 3 соответствуют значениям диаметра $d = 7, 5, 10$ мм). Как видно из фиг. 3, $u = f(p)$ имеет в основном тот же характер, что и для неброшированных шашек, и скорость горения не зависит от диаметра образца. Отсюда следует, что падение скорости не может быть объяснено теплотерями вонне. Действительное подтверждение этого вывода дает следующий опыт: плексигласовый стаканчик с перхлоратом (диаметром 5 или 7 мм) ставился на половину своей высоты в воду. Если бы теплотерии имели существенное влияние, то скорость горения в той части трубки, которая помещена в воду, должна была бы уменьшиться. Опыты, проведенные при 200 атм, показали, что скорость горения в обеих частях трубки практически одинакова (1.44—1.39 для 7-миллиметровой трубки и 1.38—1.40 г / см² сек для 5-миллиметровых трубок).

Результаты описанных опытов можно поставить под сомнение в связи с тем, что горение проходило в трубках из органического материала — плексигласа, участие которого в горении могло ускорить его. Это обстоятельство можно выяснить двумя путями: определить влияние плексигласа на скорость горения перхлората или взять в качестве материала оболочки малореакционноспособное вещество. В работе были реализованы оба варианта.

Смесь с нулевым кислородным балансом перхлората и плексигласа (размер частиц компонентов $> 1 \mu < 250 \mu$) горит в значительном диапазоне давлений с меньшей скоростью, чем сам перхлорат; при 50 атм скорость горения перхлората в плексигла-

совых трубках составила в среднем 1.20, а скорость горения смеси — $0.78 \text{ г / см}^2 \text{ сек.}$ Таким образом, плексиглас не ускоряет, а даже замедляет горение перхлората в области умеренно-повышенных давлений и применение его в качестве оболочки при этих условиях не вызывает сомнений. Кстати следует отметить, что и характер горения перхлората несколько изменяется в зависимости от условий проведения эксперимен-



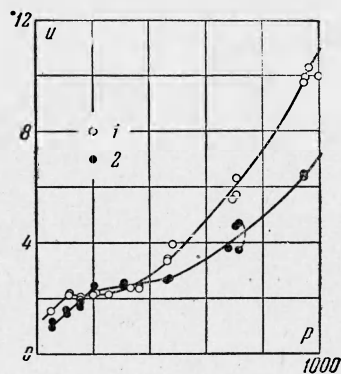
Фиг. 4

тов. На снимке фиг. 4а при горении перхлората в трубке диаметром 10 мм при 156 атм видна прилегающая к фронту узкая светящаяся полоска зернистой структуры, как если бы фронт горения состоял из отдельных микровспышек. Зернистости фронта, по-видимому, соответствуют отдельные струйки горящих газов, вероятно, сопутствующие частицами, придающими пламени косматый, с полосами вид. При давлении 276 атм (фиг. 4б) скорость движения газов составляла приблизительно 30 см / сек.

В стеклянных трубках горение перхлората протекает иначе. Оно идет параллельными слоями, но свечение на поверхности горения слабое, а в отдельных точках наблюдаются более яркие вспышки. На стенках нижней части трубочек на высоте 2—3 см после опытов остается слой соли заметной толщины, по внешнему виду спекшийся и неравномерный, с отдельными «прогарами», доходящими до стенки трубки. Сопоставляя эту картину с фотоснимками опытов, можно заключить, что горение идет весьма неравномерно; оно замедленно на периферии; светлые точки и пятна на снимках соответствуют подходу горения в отдельных точках к стенкам той части трубки, которой она обращена к объективу. Описанный процесс горения напоминает в этом отношении горение катализированной аммиачной селитры.

Отсутствие этих особенностей на снимках горения в плексигласовых трубках, вероятно, объясняется меньшими теплопотерями через стенки трубки и со ответственно большей температурой горения. В общем эти снимки наглядно демонстрируют неравномерный, локальный характер горения перхлората аммония

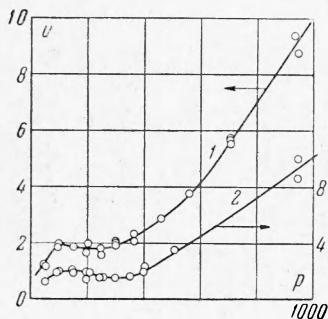
Опыты в малореакционноспособной оболочке были поставлены следующим образом. Образчики диаметром 15.3 мм покрывались лаком из перхлорвинилового смолы (содержание Cl 60—65%), растворенной в дихлорэтано. Толщина слоя лака составляла 0.1 мм. Чтобы обеспечить равномерность поджигания при таком диаметре, воспламенение осуществлялось при высоких давлениях таблеткой черного пороха, что привело к резкому уменьшению разброса скоростей в параллельных опытах при 750 и



Фиг. 5

1000 атм. Кроме того, чтобы выяснить влияние толщины оболочки, была поставлена серия опытов, в которой 7-миллиметровые образцы перхлората покрывались слоем лака толщиной 1 мм так, что образовывалась трубка из перхлорвинилового лака.

Наконец, в качестве оболочки была изучена фторированная смазка. На фиг. 5 и 6 представлены полученные результаты.



Фиг. 6

2. Зависимость скорости горения перхлората аммония от наличия и материала оболочки при высоких (500—1000 атм) давлениях. На фиг. 7 суммированы полученные в этой работе данные по горению образцов перхлората диаметром 7 мм и показаны зависимости скорости горения перхлората в различных оболочках: 1 — без оболочки, 2 — в перхлорвиниловом лаке (0.1 мм), 3 — в перхлорвиниловом лаке (1 мм), 4 — в плексигласовых трубках, 5 — во фторированной смазке.

Рассмотрение графиков показывает, что для перхлората наблюдаются две области давлений: первая — до давлений приблизительно 400 атм, где скорости горения перхлората в различных оболочках близки, а падение скорости горения с давлением наиболее резко выражено для небронированных образцов и для перхлората, запрессованного в плексигласовые трубки; вторая область от 500 до 1000 атм, где величина скорости горения получается различной в зависимости от оболочки.

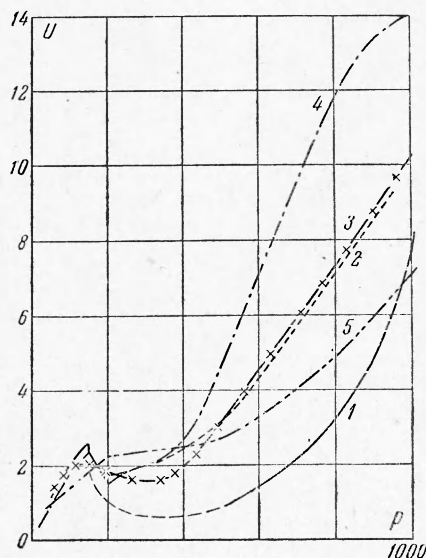
Естественно возникает вопрос о физическом смысле этого различия и о том, какая же из кривых в наибольшей степени отображает горение самого перхлората? Наибольшую скорость горения при 1000 атм показывает перхлорат в плексигласовых трубках — $14 \text{ г/см}^2 \text{ сек}$, в трубках из перхлорвинила (0.1 мм) перхлорат горит со значительно меньшей скоростью $9 \text{ г/см}^2 \text{ сек}$.

При горении в толстой оболочке из малотеплопроводного материала — плексигласа теплопотери могли быть меньше, чем в тонкой оболочке из перхлорвинила. Такое объяснение, однако, могло быть проверено. Если теплопотери существенно влияют на скорость, то последняя должна зависеть от диаметра. Поэтому при давлении 950 атм были поставлены опыты в перхлорвиниловой тонкой оболочке при различных диаметрах; приводим полученные средние скорости горения u для различных значений диаметра образца d в мм:

$d =$	15	7	5	3
$u =$	10.0	9.06	8.98	8.33

Эти данные показывают, что влияние теплопотерь мало, чтобы им можно было объяснить наблюдавшиеся различия в скоростях горения.

Еще более резко влияние теплопотерь должно было бы сказаться в этих условиях для небронированных образцов. Однако опыты показали, что скорость горения 3-миллиметровых образцов перхлората даже несколько больше ($7.4 \text{ г/см}^2 \text{ сек}$), чем для 15-миллиметровых ($6.0 \text{ г/см}^2 \text{ сек}$). Вероятно, здесь сказывается влияние горения по боковой поверхности за счет кислорода, содержащегося в техническом азоте.



Фиг. 7

Второе возможное объяснение заключалось в том, что при высоких давлениях плексиглас стенки горит с перхлоратом и это горение в зоне контакта идет быстрее, чем вдали от нее, и ведет процесс. Проверить это можно было, сопоставив скорости горения смесей нулевого кислородного баланса в плексигласовых трубках и без оболочки. Парафиновые смеси дают в плексигласовых и перхлорвиниловых оболочках одинаковую скорость — $17 \text{ г} / \text{см}^2 \text{ сек}$. Эту же скорость дает и горение голой шашки перхлората с парафином. Это говорит о том, что такие побочные факторы, как охлаждение, теплоотвод в оболочку, омывание плотным азотом, не играют существенной роли, а различие в скоростях для перхлората обусловлено действительно взаимодействием вещества со стенкой. Это взаимодействие нельзя считать полностью исключенным и при горении в перхлорвиниловой оболочке. Заметим, что опыты с голой шашкой дали значительно меньшую скорость — $7-8 \text{ г} / \text{см}^2 \text{ сек}$, которую можно считать скоростью горения самого перхлората.

Опыты с шашечками, покрытыми фторированной смазкой, дали скорость еще меньшую. Можно предположить, что эта последняя оболочка, ожигаясь и частично испаряясь по мере хода горения и смешиваясь с продуктами горения, несколько уменьшает его скорость по сравнению со скоростью горения перхлората без оболочки.

Таким образом, зависимость скорости горения от давления для перхлората аммония, изученная в широком диапазоне давлений, существенно отличается от таковой для других изученных веществ [2]. Наиболее интересным из экспериментальных фактов является падение скорости горения с давлением в определенном его диапазоне, а также пульсирующий, неустойчивый характер горения в этих условиях. Падение скорости горения с давлением К. К. Андреевым связывается с наличием фазового перехода, имеющего место при термическом разложении перхлората при 240°C , однако это предположение требует экспериментальной проверки.

Автор благодарит К. К. Андреева за ценные советы по работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила 7 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedman R., Nugeut R. G., Rumbel K. E. and Scurlock. Deflagration of Ammonium Perchlorate, VI Symposium (International) on Combustion, 1957, 612.
2. Глазкова А. П. и Терешкин И. А. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления. Ж. физ. хим., 1961, 35, № 7, 1622

О ТЕПЛОБМЕНЕ МИКРОТЕРМОПАР В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Зенин

(Москва)

Для получения распределения температуры при стабильном горении конденсированных веществ можно применять тонкие термопары. Заделанные в шашки горящего конденсированного вещества, термопары со скоростью его горения проходят через зону переменной температуры, показывая (при идеальном теплообмене термопары со средой) распределение температуры. Подобной методикой широко пользуются для изучения горения порохов (см. [1, 2]), причем заделка термопар в шашки производится «углом». Применение термопар такой формы можно объяснить только недостаточным вниманием к вопросу теплообмена термопары с газовой и конденсированной средой в процессе горения. Естественно ожидать значительного понижения температуры термоспая у термопар такой формы за счет тепловых потерь в концы, из-за того, что коэффициент теплопроводности металлической термопары (λ_2) на 2—3 порядка превышает коэффициент теплопроводности пороха (λ_3) и продуктов его разложения (λ_1). Возможно также искажение профиля температуры из-за тепловой инерционности термопар.

В настоящей работе рассматриваются требования, которым должны удовлетворять параметры термопар (форма, толщина и др.), чтобы обеспечить минимум искажения получаемого температурного профиля. Для этого предварительно изучен теплообмен термопары с конденсированной и газовой средой в условиях, близких к условиям измерений температуры в волне горения, затем оцениваются ошибки термопарных