

ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ В СЛОЕВОЙ СИСТЕМЕ

Ю. В. Фролов, А. А. Зенин, В. П. Яковлев

(Москва)

Перхлорат аммония (ПХА) является основным компонентом многих горючих конденсированных систем. Поэтому понятны и повышенный интерес, который проявляется к изучению особенностей горения ПХА, и наличие сравнительно большого числа работ, где эти особенности рассматриваются. Однако отсутствие четкой определенности, а иногда и противоречивость полученных данных заставляют вновь вернуться к этому вопросу.

В первых работах, посвященных изучению закономерностей горения ПХА [1, 2], получены пределы его горения по давлению и максимальная температура пламени (термопара \varnothing 50 мк) около 900°C , которая слабо менялась с давлением.

В работе [3] при измерении излучения в инфракрасной области спектра от горящей поверхности смеси ПХА с небольшим количеством легко газифицирующегося горючего температура горячей поверхности T_n оказалась при атмосферном давлении равной $480\text{--}510^\circ\text{C}$ и не зависела от скорости горения.

Позднее тем же методом была измерена T_n чистого подогретого ПХА и смеси ПХА с полистиролом [4, 5]. Сделан вывод о независимости T_n ПХА от соотношения компонентов и природы горючего и о росте ее и градиента $\left. \frac{dT}{dx} \right|_{T=T_n}$ с давлением (при $p=0,07$ ати $T_n=400^\circ\text{C}$, при 21 ати — 650°C , при 70 ати — $\sim 720^\circ\text{C}$).

Другие результаты получены в работе [6] при исследовании горения пористых зарядов ПХА с газообразным и твердым горючим: T_n ПХА меняется в зависимости от природы горючего (500°C при 7,6% CH_4 и 800°C при 15% полистирола; $p=0,074$ ати). Основным источником энергии, определяющей горение ПХА, считается тонкая зона пламени, непосредственно примыкающая к поверхности частиц. Систематическое изучение горения ПХА проводилось в [7—10].

В широком интервале давлений (50—350 ати) изучены особенности горения чистого ПХА, с помощью тонких (3,5—7 мк) П-образных термопар вольфрам — рений [11—13]. Обнаружено падение T_n с ростом давления (430°C при 50 ати, 320°C при 150 ати). Для объяснения этого эффекта была высказана гипотеза о каталитическом влиянии продуктов, диффундирующих из зоны реакции в газовой фазе к поверхности, на газификацию конденсированной фазы (к-фазы). Анализ профилей температуры показал, что имеет место значительное тепловыделение в реакционном слое к-фазы, на порядок превышающее теплоподвод из газовой фазы.

Соотношению между тепловыделением в реакционном слое к-фазы и теплоподводом к поверхности из газовой фазы в последнее время уделяется большое внимание. В связи с этим необходимо отметить определенную эволюцию взглядов в этом вопросе. Если ранее экзотермическая реакция в к-фазе отрицалась или ей отводилась пренебрежимо малая роль, то сейчас уже указывается [14—18], что при определенных условиях экзотермические реакции в к-фазе могут быть существенным источником тепловыделения.

После открытия Мак Гурка, обнаружившего изменение оптических свойств ПХА при фазовом переходе (242°C), появились работы [17, 19], в которых на основании экспериментального определения толщины зо-

ны кубической модификации делается попытка рассчитать T_p горящего при повышенных давлениях ПХА.

Температура поверхностного слоя при горении монокристаллов ПХА [19] при 20—80 атм оказалась равной 520—625°С и, по мнению авторов, принадлежит расплавленному слою (T_p на 50—200°С выше).

В работе [17] дана линейная зависимость T_p от давления (T_p (°С) = $=600 + 3,15 p$, где давление измеряется в атм) и утверждается наличие взаимодействия связки и окислителя по поверхности контакта.

Фотографии поверхности погашенных кристаллов ПХА, приведенные в работе [15], не оставляют сомнения в существовании расплавленного слоя на поверхности горящего ПХА (наличие пузырей и пены). Замечено регулярное изменение структуры поверхности с ростом давления, делается вывод о невозможности применения в волне горения результатов кинетических исследований, полученных при термическом разложении (см. также [11]).

Краткий обзор работ по изучению особенности горения ПХА показывает противоречивость данных по вопросу о T_p и о характере реакций в реакционном слое к-фазы и оправдывает необходимость дальнейших исследований в этой области.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для стабилизации горения чистого ПХА в интервале давлений 5—60 атм в работе использована слоевая система, состоящая из чередующихся плоскопараллельных слоев горючего и окислителя [20]. Эта система позволяет изучать горение чистого ПХА без добавок или подогрева при давлениях, когда он самостоятельно не горит. В этом случае толщина слоев ПХА может варьироваться в широких пределах, начиная с 0,2 мм. Поэтому слои ПХА практически не отличаются по размерам от кристаллов ПХА, используемых обычно в смесевых системах, и условия горения ПХА могут быть максимально приближены к условиям его горения в смеси. Далее, слоевая система позволяет определить параметры горения ПХА при непосредственном контакте с горючим и тем самым выявить его роль.

Распределение температуры в конденсированной и газовой фазах во всем интервале температур измерялось методом тонких термопар [12, 13]. Использовались ленточные П-образные вольфрамрениевые термопары с толщиной спая 10—15 мк.

Изготовление слоевых образцов и заделка в них термопар осуществлялись следующим образом (рис. 1). Навеска определенного компонента засыпалась в прямоугольную пресс-форму, разравнивалась и слегка подпрессовывалась для получения ровной гладкой поверхности; затем сверху на нее насыпался второй компонент, разравнивался и т. д. После набора необходимого числа слоев (от 3 до 10—15) получалась система из слабоуплотненных слоев горючего и окислителя. Термопара закладывалась между крайними слоями ПХА двух таких систем и заряд прессовался как единое целое до относительной плотности $\Delta = 0,96—0,98$. В результате термопара оказывалась строго посередине слоя ПХА. Толщина слоя ПХА варьировалась от 0,5 до 2 мм.

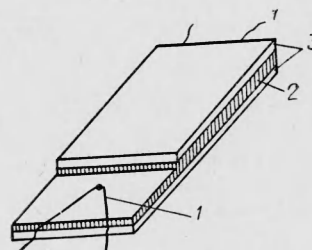


Рис. 1. Заделка термопары в образец

1 — термопара; 2 — горючее;
3 — ПХА.

Сжигание образцов проводилось в атмосфере азота в бомбе постоянного давления. Скорость горения определялась на базе 10—20 мм по показаниям чувствительного пьезодатчика давления. Запись показаний термопар велась (через предусилитель) на шлейфном осциллографе Н-700 (собственная частота шлейфа 1200 гц).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 дана типичная осциллограмма записи температурного профиля, снятого в сечении, проходящем через середину слоя ПХА толщиной в 1,0 мм.

Температурный профиль пламени имеет двухступенчатую структуру. Вблизи поверхности горения расположено буферное первичное пламя продуктов разложения ПХА. На некотором расстоянии от него начинается взаимодействие продуктов разложения горючего и продуктов горения первичного пламени — вторичное диффузионное пламя с температурой, близкой к стехиометрической температуре пламени горючего с окислителем (при $p > 30$ атм).

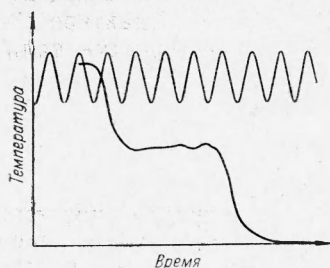


Рис. 2. Осциллограмма записи температурного профиля, снятого в сечении, проходящем через середину слоя ПХА.

Прежде всего следует отметить рост T_n с уменьшением давления (в интервале 60—10 атм T_n изменяется соответственно от 450 до 525° С). Такой характер изменения, а также количественная величина T_n хорошо согласуются с результатами работы [11]: при давлении в 50 атм различие составляет 20° С. В области давлений ниже 10 атм намечается тенденция к замедлению роста T_n .

Справедливость способа определения T_n по точке перегиба была проверена путем непосредственного измерения температуры поверхности термопарой с грузиками [16], фиксирующими постоянно расположение слоя термопары на поверхности горения (при $p = 1$ атм

Результаты обработки и анализа осциллограмм приведены на рис. 3 и в таблице. Температура поверхности определялась по точке перегиба на кривой температурного профиля.

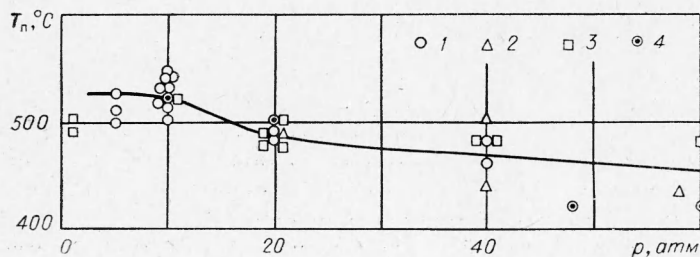


Рис. 3. Температура поверхности ПХА в функции давления. Трехслойная система: 1 — $h_{OK} = 0,5$ мм; 2 — $h_{OK} = 1$ мм; 3 — $h_{OK} = 2,0$ мм; многослойная система: 4 — $h_{OK} = 0,5$ мм.

$T_n = 500 \pm 20^\circ \text{C}$, т. е. находится в хорошем согласии с данными, приведенными выше).

Изменение толщины слоев ПХА в диапазоне 0,5—2,0 мм и увеличение их количества до 10—15 не оказывают заметного влияния на величину температуры поверхности и характер ее изменения с давлением; не отмечено каких-либо заметных изменений в температурном профиле и T_n ПХА и при использовании в слоевой системе горючих, отличающихся по своим физико-химическим свойствам (полиметилме-

Характеристика горения	Единица измерения	Давление, атм					Средне-квadraticная ошибка
		5	10	20	40	60	
u	см/сек	0,14	0,23	0,36	0,65	0,88	—
ρu	г/см ² ·сек	0,26	0,43	0,68	1,26	1,68	—
T_n	°C	525	525	490	465	450	± 10
T_1	°C		800	1000	1050	1050	—
$\bar{c} (T_n - T_0)$	кал/г	192	192	177	165	158	—
$(dT/dx)_n \cdot 10^4$	град/см	8,0	9,5	10,0	10,5	11,0	$\pm 10\%$
$\lambda (dT/dx)_n$	кал/см ² ·сек	15	18	19	20	21	$\pm 10\%$
$q_r = \frac{\lambda}{\rho u} (dT/dx)_n$	кал/г	59	43	28	16	12	$\pm 10\%$
$\frac{q}{\bar{c} (T_n - T_0)}$	кал/г	149	165	164	164	161	± 6
$q_r / \bar{c} (T_n - T_0)$	%	27	19	14	8	7	—

такрилат, полистирол, полиформальдегид). Так как замена горючего приводит к изменению скорости горения слоевой системы, то отсюда следует, что T_n не реагирует и на изменение скорости горения ПХА (при $p = \text{const}$). Отсутствие воздействия всех указанных выше факторов на T_n позволяет сделать вывод, что температура поверхности ПХА определяется исключительно разложением самого ПХА. Поскольку в обычных смесях размеры частиц ПХА могут несильно отличаться от толщины рассмотренных слоев, то их температура поверхности также, по-видимому, должна быть близка к указанной выше.

Первичное пламя ПХА является результатом взаимодействия продуктов его разложения и располагается непосредственно над поверхностью горения. Температура пламени T_1 и расстояние от поверхности горения с ростом давления меняются. При $p = 10 \text{ атм}$ T_1 составляет 800°C и находится на расстоянии менее 0,1 мм. С повышением давления пламя приближается к поверхности горения, а его температура повышается до $1000\text{—}1050^\circ$ (при $p = 25 \text{ атм}$). При этом естественно происходит рост градиента температуры в газовой фазе вблизи поверхности $\left(\frac{dT}{dx}\right)_n$. Такое изменение T_1 может явиться результатом неполноты реагирования продуктов разложения ПХА в области низких давлений (до 25 атм).

Расстояние L от поверхности горения ПХА до вторичного, диффузионного, пламени пропорционально квадрату толщины слоя ПХА и скорости горения (в исследуемом интервале изменения указанных параметров), что является характерным для режима смешения, определяемого молекулярной диффузией компонентов (при $h_{\text{ок}} = 0,5 \text{ мм}$ и $p = 30 \text{ атм}$ $L = 0,3 \text{ мм}$; при $h_{\text{ок}} = 1,0 \text{ мм}$ и $p = 30 \text{ атм}$ $L = 0,8 \text{ мм}$). Максимальная температура пламени является функцией давления и свойств горючего; максимальный градиент температуры значительно превышает таковой у поверхности горения. Наличие плато с нулевым гра-

диентом между первичным и диффузионным пламенем подтверждает взгляды об определяющей роли при горении ПХА процессов, связанных с его разложением, и взаимодействием продуктов этого разложения.

Правда, при низких давлениях (менее 10 атм) вторичное высокотемпературное пламя (из-за его близости к поверхности горения и низкого значения T_1) оказывает определенное влияние на расположение ниже зоны горения, так как в этом случае между указанными первичным и диффузионным пламенами существует небольшой градиент температуры. И хотя вклад последнего в общий тепловой поток, поступающий к поверхности горения, по-видимому, сравнительно мал, его воздействие на скорость горения слоевых систем (а следовательно, и ПХА) может быть заметным.

Оценка теплоподвода к поверхности горения за счет теплопроводности из газовой фазы (г-фазы) и тепловыделения q в реакционном слое к-фазы проведена на основе уравнения теплопроводности (первого интеграла) с учетом теплоты фазового перехода ПХА из орторомбической в кубическую модификацию (при 243°С), равной $q^* = 19,4$ кал/г [17]:

$$\bar{C} (T_n - T_0) + q^* = \frac{\lambda}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n + q.$$

Поскольку радиус кривизны поверхности горения (слоя ПХА) на порядок и более превышает характерный размер зоны горения ПХА, то применимость этого уравнения оправдана.

Значения $T_n - T_0$ и $\left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ определены непосредственно из эксперимента. Независимо от природы горючего и толщины слоя величина $\left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ близка к 10^5 град/см и несколько увеличивается с давлением.

Расчет средней теплоемкости \bar{C} (в кал/г·град) чистого ПХА проведен по линейному закону $C = 0,157 + 4,1 \cdot 10^{-4} T$ (T в °К) с экстраполяцией на высокие температуры, т. е. по методу, предложенному в [19]. Для вычисления теплоподвода из газовой фазы $q_g = \frac{\lambda}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ (а следовательно, и q) необходимо точно знать коэффициент теплопроводности λ . Однако имеющиеся в литературе [10, 12, 14, 22] данные по оценке λ (от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град) весьма разноречивы, что является одной из причин существующих разногласий о значимости реакции в к- и г-фазах. Поэтому лучше попытаться оценить величину λ непосредственно из эксперимента. Действительно, если считать, что суммарное тепловыделение в к-фазе (если оно имеет место) слабо меняется с температурой T_n , то в координатах $(T_n - T_0) - \frac{1}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ экспериментальные точки должны ложиться на прямую, наклон которой равен λ/\bar{C} . Построение показывает, что в области давлений 10—60 атм это условие выполняется, а $\lambda = 1,8 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-5}$ кал/см·сек·°С.

Следует отметить, что расчет λ по составу продуктов разложения ПХА с использованием результатов измерения теплоемкости различных газов от температуры (табличные значения, определенные в стационарных условиях) дает при $T = 500^\circ\text{С}$ близкую величину $\lambda = (1,5 \div 1,8) \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·°С (даже в предположении, что весь водород в продуктах горения ПХА находится в виде H_2).

