

**ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА
АММОНИЯ С ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДОМ**

*А. А. Зенин,
А. П. Глазкова, О. И. Лейпунский, В. К. Боболев
(Москва)*

Большинство работ по горению металлов посвящено изучению горения одиночных частиц и, как правило, фотографическим методом [1—6]. Предпринимались также попытки изучить горение металлов в составе твердых ракетных топлив [7—8].

Дэвис [9] изучил при высоких давлениях горение пороха с очень небольшим содержанием частиц алюминия (чтобы избежать их слияния) и установил, что полноте горения частиц благоприятствует уменьшение их размера и увеличение давления. В настоящей работе изучалось влияние содержания алюминия и размера его частиц на зависимость скорости горения от давления, распределение температуры в зоне горения и тепловой поток излучением от пламени в конденсированную фазу (к-фазу) для стехиометрической смеси перхлората аммония с полиформальдегидом (76-:24). Измерения позволили оценить тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы.

Введение алюминия в состав топлива существенно повышает температуру и излучательную способность пламени. Это приводит к значительному увеличению теплового потока излучением, идущего к горячей поверхности. При анализе баланса тепла в к-фазе этот поток необходимо знать.

Имеющиеся в литературе данные по излучательной способности Al_2O_3 настолько противоречивы (см., например, [1, 10—14]), что считать излучение пламени практически невозможно. Поэтому в данной работе применен разработанный нами метод непосредственного определения лучистого потока, идущего от пламени, с помощью микрокалориметров. Микрокалориметр представлял собой медный диск диаметром 2 мм, верхняя поверхность которого была зачернена, а к нижней приваривалась термopара диаметром 30 мк. Диск помещался в плексигласовую оболочку, а верхняя (рабочая) поверхность диска закрывалась кварцевым стеклом. Калориметр вставлялся в нижнюю часть шашки (диаметром 12 мм, высотой 10 мм), имеющей цилиндрический канал диаметром и высотой 3 мм. Когда горение доходило до канала, на калориметр начинал падать лучистый поток от пламени. (Подробнее об этом методе см. [15].) Величину лучистого потока определили по скорости нагрева калориметра. опыты проводили в бомбе постоянного давления, в атмосфере азота, при комнатной температуре.

Распределение температур в зоне горения получалось с помощью тонких (3,5 мк) вольфрам-рениевых термopар [16, 17], одновременно фотографическим методом [18] измерялась скорость горения. Применялся перхлорат аммония с диаметром частиц меньше 250 мк, полифор-

мальдегид с молекулярным весом $2 \cdot 10^5$ и алюминий со средним размером частиц ~ 10 мк и тонкодисперсный (0,2 мк), полученный конденсацией паров алюминия в вакууме. В опытах применяли образчики диаметром 7 мм, высотой 30 мм, запрессованные до плотности, близкой к теоретической.

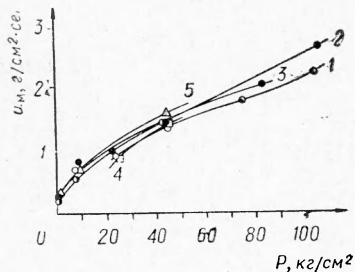


Рис. 1. Влияние алюминия на зависимость скорости горения стехиометрической смеси перхлората аммония с полиформальдегидом от давления.

1 — чистая смесь; с добавками алюминия: 2 — 10%; 3 — 20%; 4 — 30%; 5 — 10% Al тонкодисперсного.

Характер зависимости массовой скорости горения изученных смесей от давления (рис. 1) при добавлении алюминия в интервале давлений 1—50 ат не изменяется, а величина скорости с введением 10 и 20% алюминия возрастает \sim на 20%, при введении 30% Al она падает и становится равной скорости горения смеси без алюминия. Массовая скорость горения для смеси с тонкодисперсным алюминием¹ примерно на 20% выше, чем для смеси с обычным алюминием (10% добавки). Согласно термодинамическому расчету, максимальная температура пламени монотонно растет с увеличением содержания алюминия и составляет для чистой смеси 2800° К, при 10 процентах алюминия — 3280, а при 20% — 3630 и 30% — 3830° К.

Измерение профилей температуры у смесей с алюминием представляет значительные трудности из-за двухфазности газовой зоны и неоднородности температурных полей, что приводит к слишком быстрому обрыву (или перегоранию) термопар. Поэтому получить представление об истинном температурном распределении можно только на основе большого статистического материала. Характерные профили температур при 45 ат представлены на рис. 2: температуры в к-фазе распределяются обычным образом, приближаясь к михельсоновскому. Коэффициенты температуропроводности к-фазы изученных систем были определены в интервале температур 0—150° С методом, описанным в работе [16], и равны для чистой смеси $1,2 \cdot 10^{-3}$, для смеси с 10% Al (10 мк) — $1,7 \cdot 10^{-3}$, для смеси с 20% Al — $1,9 \cdot 10^{-3}$ см²/сек.

В газовой фазе распределение температуры удается записать лишь до момента выхода из строя термопары. Следует отметить появление небольших пульсаций температуры начиная с 2000° С. В некоторых опытах осциллограммы имели необычный вид; после небольшого подъема температуры наблюдалось плато, которое связано, по-видимому, с задерживанием термопары жидкой каплей алюминия, находящегося на поверхности.

Добавление к составу алюминия приводит прежде всего к тому, что ухудшается повторяемость профилей температур, что свидетельствует, вероятно, об исчезновении равномерного, послойного, горения; фронт

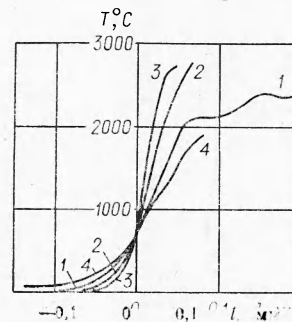


Рис. 2. Профили температур при горении смеси перхлората аммония с полиформальдегидом (1) и при добавлении к ней алюминия: 2 — 10%; 3 — 10% алюминия тонкодисперсного; 4 — 20%.

¹ Заметим, кстати, что в одном из опытов с тонкодисперсным алюминием при давлении 14 ат наблюдался переход горения во взрыв. Так же, согласно работе [19], наблюдался переход горения перхлората аммония во взрыв при добавлении к нему небольшого количества тонкодисперсного алюминия.

горения движется неравномерно, с замедлениями и ускорениями, в соответствии с местной температуропроводностью к-фазы. Это, в свою очередь, связано с тем, что алюминий вводится в виде относительно крупнодисперсных частиц (в среднем 10 мк). Действительно, при введении тонкодисперсного алюминия (10%, 0,2 мк) повторяемость профилей становится столь же хорошей, как и у смеси без алюминия.

Градиент температуры в газовой фазе (φ_n) у поверхности возрастает при введении алюминия (10%), особенно тонкодисперсного. Одна из причин этого явления может заключаться в увеличении тепловыделения в газовой фазе за счет горения алюминия.

Таблица 1

Параметры	$P = 25 \text{ ат}$		$P = 45 \text{ ат}$					Стандартная ошибка (средняя)
	Al, %		Al, %					
	0	10	0	10	20	30	10 (0,2 мк)	
$\rho_i, \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$	0,91	1,06	1,36	1,43	1,43	1,40	1,57	
$\varphi_n \cdot 10^{-5}, \text{ }^\circ\text{С/см}$	1,5	~3,0	2,5	5,0	2,2	—	6,1	$\pm 0,5^\circ/\text{см}$
$T_n, \text{ }^\circ\text{С}$	630	630	680	700	700	—	700	+ 30° С
$q_1, \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$	3,0	22	5,0	30,0	37,5	24,0	17	= 1,5 кал/см ² ·сек
$q_2, \text{ кал/г}$	1,4	13	1,5	15,6	19,0	14,5	7,0	
$Q, \text{ кал/г}$	190	~125	210	165	185	—	160	= 10 кал/г
$\delta_1, \%$	13	25	14	26	11	—	30	
$\delta_2, \%$	1	7	0,6	7	8	—	4	

Температура поверхности изученных смесей (T_n) измерялась с помощью термопар с грузиками [20] в интервале давлений 10—50 ат. У всех изученных смесей T_n в этом интервале давлений растет от ~ 400 до ~ 700° С. Введение алюминия практически не отражается на этом значении T_n . Температуры поверхности, полученные при обработке осциллограмм температурных профилей (по излому), имеют большой разброс. При этом при давлении 45 ат наблюдается тенденция к образованию двух групп значений T_n (особенно заметно это для смеси без алюминия), причем нижняя группа точек близка к T_n чистого перхлората аммония [17]. Естественно при этом предположить, что это температура разложения перхлората аммония в волне горения. Остальные точки располагаются в промежутке между T_n , измеренными термопарой с грузиками, и нижней группой. Большой разброс значений T_n не является неожиданным, если иметь в виду сложность структуры поверхности. При измерении T_n с помощью термопар с грузиками термоспай, естественно, попадает на наиболее выступающие части поверхности и записывает поэтому максимальные значения T_n , соответствующие, по-видимому, температуре разложения полиформальдегида.

В процессе записи температурного профиля заделанной в образчик термопарой она может выйти на поверхность или вблизи кристаллов перхлората и в этом случае запишет температуру разложения последнего или вблизи частиц полиформальдегида (или алюминия) и в этом случае она покажет более высокую температуру поверхности (но не выше T_n , записанной термопарами с грузиками). При 10 ат T_n , записанные обоими методами, совпадают и составляют 400–500° С. Результаты измерений T_n и φ_n приведены в табл. 1.

Для расчета количества тепла, выделяющегося при горении в к-фазе, кроме потока тепла излучением от пламени, необходимо знать

коэффициенты поглощения (K) поверхности образчиков с различным содержанием алюминия. Эти коэффициенты были измерены на погашенных образчиках чистой смеси и с 10% алюминия и оказались равными соответственно 0,43 и 0,72.

Отметим попутно, что индикатриса рассеяния погашенных поверхностей имеет чисто диффузный характер. Значения потоков тепла от пламени излучением (q_1 , кал/см² · сек), измеренные вышеуказанными микрокалориметрами, приведены также в табл. 1. В этой же таблице приведено количество тепла (q_2), реально приходящее в к-фазу на грамм сгоревшего вещества излучением, т. е. с учетом коэффициента поглощения K ($q_2 = K \frac{q_1}{\rho u}$, где ρu — массовая скорость горения). Результаты измерения потока тепла излучением для чистой смеси хорошо соответствуют расчетной величине и составляют 5 кал/см² · сек. Введение алюминия приводит к резкому (в 6 раз при 10% Al) возрастанию лучистого потока от пламени в конденсированную фазу. Поток тепла излучением возрастает также с увеличением количества (до 20%) вводимого алюминия, однако наблюдается некоторое уменьшение его для тонкодисперсного алюминия и для 30% алюминия.

Количество тепла, выделяемое при горении в к-фазе (Q , кал/г), рассчитывалось по формуле:

$$Q = C_{p_1} (T_{п} - T_0) - \frac{\lambda_1}{\rho u} \varphi_{п} - K \frac{q_1}{\rho u}.$$

Значения Q приведены в табл. 1, Q растет с увеличением давления. Заметим, что полученный результат не зависит от прозрачности состава, т. е. от того, поглощается ли приходящее в к-фазу излучение в ее реакционном слое или в основном в более глубоких слоях.

Необходимые для определения тепловых потоков теплопроводностью в к-фазу термические коэффициенты газовой фазы при 700°C рассчитывались из состава продуктов, получаемого параллельно при расчете термодинамической температуры, и приведены в табл. 2. Влияние частиц алюминия на коэффициенты теплоемкости C_{p_1} и теплопроводности λ_1 газовой фазы оценивалось по схеме Русселя [21].

Таблица 2

Параметры	Al. %			
	0	10	20	30
C_{p_1} , кал/г°С	0,358	0,340	0,330	0,310
λ_1 , кал/см · сек°С	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$

Введение алюминия понижает тепловой эффект к-фазы, притом тем сильнее, чем ниже давление; дальнейшее увеличение содержания алюминия несколько повышает его, оставляя, однако, меньшим, чем для смеси без алюминия. Дисперсность алюминия практически не влияет на выделение тепла в к-фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность полученных результатов приводит к предположению, что добавление алюминия к смеси перхлората аммония с полиформальдегидом не изменяет механизма разложения конденсированной фазы при горении. В пользу этого предположения свидетельствует прежде

всего неизменность максимальной температуры поверхности при фиксированном давлении и с изменением содержания алюминия — 630° при 25 ат и 700°C при 45 ат .

Наблюдавшееся падение теплового эффекта в к-фазе с введением алюминия может быть объяснено тем, что алюминий в реакционном слое данной смеси играет, по-видимому (по крайней мере для 10% добавки), роль инертного балласта, а его реакция в к-фазе при малом времени жизни последней не приносит много тепла. Действительно, при этом предположении 10% реакционного слоя к-фазы не только не участвуют в тепловыделении, но и забирают часть тепла на собственный прогрев и плавление. Расчет с таким предположением показывает, что при 45 ат добавление 10% алюминия приводит к понижению тепловыделения в к-фазе с 210 кал/г для чистой смеси до $\sim 167 \text{ кал/г}$, что находится в удовлетворительном согласии с экспериментально полученной величиной, составляющей 165 кал/г .

Аналогичная картина наблюдается и при других давлениях. Если алюминий является инертным балластом, становится понятным отсутствие влияния его дисперсности на Q .

Некоторое увеличение тепловыделения в к-фазе при добавлении 20% Al по сравнению с 10% не обязательно следует рассматривать как противоречащее вышеизложенному предположению по следующим соображениям. С увеличением содержания алюминия до 20%, как это отмечалось некоторыми авторами (см., например, [22]), происходит образование и рост на поверхности жидких частиц алюминия. Это приводит к увеличению теплопроводности поверхностного слоя. В этом случае некоторое тепло, полученное экспериментально как Q , может быть другого происхождения, а именно, оно может быть подведено из газовой фазы. Конечно, предлагаемое объяснение не есть единственно возможное. Не исключено, что при добавлении 20% Al часть его, находящаяся в к-фазе (особенно это касается наиболее далеко выступающих в пламя частиц), может начать реагировать уже в реакционном слое к-фазы, как это было отмечено для других металлов [23].

Влияние давления на Q можно объяснить, как это делалось раньше [16], тем, что, по крайней мере, часть тепла выделяется в пузырьках и порах к-фазы.

Согласно результатам, приведенным в табл. 1, скорость горения растет с увеличением градиента температуры у поверхности. Однако при анализе баланса тепла установлено, что даже для смесей с алюминием доля тепла, подводимого в к-фазу из газовой фазы посредством теплопроводности, по сравнению с теплом, содержащимся в к-фазе, т. е. δ_1 (см. табл. 1), не превышает 50%. Следует считать поэтому, что скорость горения определяется совместным действием рассмотренных факторов. Интересно при этом отметить, что, несмотря на резкое возрастание потока тепла излучением при введении алюминия, доля тепла, подводимого в к-фазу излучением, по сравнению с теплом, содержащимся в к-фазе, т. е. δ_2 (см. также табл. 1) не превышает 10%. Введение алюминия приводит в большей степени к увеличению потока тепла в к-фазу посредством теплопроводности.

Особое место занимают смеси, содержащие 30% Al. Для них не удалось записать распределение температуры, по-видимому, из-за наличия сплошного жидкого слоя металла на горячей поверхности. Уменьшение скорости горения при введении 30% алюминия (по сравнению с 10 и 20%) связано, вероятно, с тем, что при таком количестве добавки часть ее не успевает прореагировать. Возможно, тепловой поток излучением на поверхность в этом случае все-таки возрастает.

