

**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.

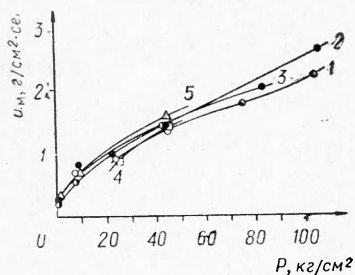


Рис. 1. Влияние алюминия на зависимость скорости горения стехиометрической смеси перхлората аммония с полиформальдегидом от давления.

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) термомпар. 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 термомпары. 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 термомпары 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

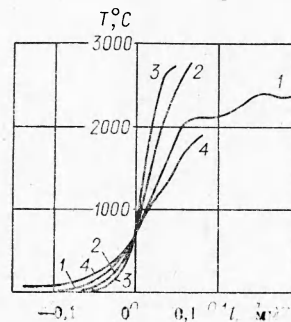


Рис. 2. Профили температур при горении смеси перхлората аммония с полиформальдегидом (1) и при добавлении к ней алюминия: 2 — 10%; 3 — 10% алюминия тонкодисперсного; 4 — 20%.

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)	
ρu , г/см ² · сек	0,91	1,06	1,36	1,43	1,43	1,40	1,57	
$\varphi_n \cdot 10^{-5}$, °С/см	1,5	~3,0	2,5	5,0	2,2	—	6,1	± 0,5°/см
T_n , °С	630	630	680	700	700	—	700	+ 30°С
q_1 , кал/см ² · сек	3,0	22	5,0	30,0	37,5	24,0	17	= 1,5 кал/см ² · сек
q_2 , кал/г	1,4	13	1,5	15,6	19,0	14,5	7,0	
Q , кал/г	190	~125	210	165	185	—	160	= 10 кал/г
δ_1 , %	13	25	14	26	11	—	30	
δ_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.

ВЫВОДЫ

Изучено влияние содержания алюминия и его дисперсности на горение стехиометрической смеси перхлората аммония с полиформальдегидом и установлено:

1. Температура поверхности горящей смеси увеличивается с ростом давления и не изменяется при введении алюминия.

2. Градиент температуры в газовой фазе у поверхности и, следовательно, поток тепла теплопроводностью увеличиваются с ростом давления и с увеличением скорости горения.

3. Тепловыделение в к-фазе растет с увеличением давления и падает при введении алюминия. Предложено объяснение этих явлений.

4. С помощью микрокалориметров измерены плотности лучистых потоков, идущих от пламени горящей смеси в к-фазу. Излучением подводится не более 10% тепла от общего его количества.

5. Количество тепла, подводимого в к-фазу теплопроводностью и излучением от пламени, не превышает 50% общего количества тепла, приходящегося на 1 г к-фазы.

Поступила в редакцию
1/VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Glassman. Solid Propellant Rocket Research. Edited by M. Summerfield. Princeton University. Princeton, New Jersey. Academic Press, N. Y.—London, 1960.
2. W. M. Fassel, C. A. Papp, D. L. Hildenbrand, R. P. Serinka., *ibid.*
3. D. A. Gordon, *ibid.*
4. R. W. Bartlett, J. N. Ong, W. M. Fassel Jr. and C. Papp. *Combustion and Flame*, 1963, 7, 3, 227.
5. J. L. Prentice, *ibid.* 1965, 9, 2, 208.
6. C. M. Drew, *ibid.* 1965, 9, 2, 205.
7. W. A. Wood. См. ссылки [1—3].
8. R. Friedman, А. Масек. 9-th Symposium on Combustion, 1963, p. 703—712.
9. A. Devis. *Combustion and Flame*, 1963, 7, 4, 359.
10. G. Liebmann. *Z. Physik*, 1930, 63, 404.
11. G. Ritzow. *Ann. Phys. Lpz.* 1934, (5) 19, 769.
12. A. H. Sully a. o. *Brit. J. Appl. Phys.* 1952, 3, 97.
13. René de Salins. *Compt. Rend.* 1952, 2437—39.
14. Donald J. Carlson. 10-th Symposium on Combustion, 1965, p. 1413—1424.
15. А. А. Зенин, А. П. Глазкова и др. *ФГВ*, 1968, 4, 2.
16. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., 1962.
17. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. *ПМТФ*, 1964, № 3, 153.
18. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. *ЖФХ*, 35, 7, 1622, 1961.
19. К. К. Андреев, В. М. Рогожников. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., «Высшая школа». См. также К. К. Андреев. «Термическое разложение и горение взрывчатых веществ», стр. 216—218. М., «Наука», 1966.
20. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», 1955, № 3.
21. А. Ф. Чудновский. Теплофизические характеристики дисперсных материалов., М., 1962, стр. 81.
22. L. A. Watermeier, W. P. Aungst, S. P. Pfaff. IX-th Symposium on Combustion, 1962.
23. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова. *ЖФХ*, 1965, 39, 2757.