

туропроводность пороха взята равной 10^{-3} см²/сек). Полученные здесь значения E и B близки к кинетическим данным Б. С. Самсонова [1], который при медленном разложении пироксилина в вакууме получил $E = 44600$ кал/моль и $B = 10^{17.8}$ сек⁻¹.

Измерение температуры поверхности при беспламенном горении показало, что теплота, выделяющаяся в реакционном слое конденсированной фазы, при повышении начальной температуры пироксилинового пороха от 90 до 140° С уменьшается на 15% (от 84 до 72 кал/г). Теплоемкость продуктов образующейся дымогазовой смеси и пороха считалась равной 0.4 кал/г·град.

Авторы благодарят Н. Н. Михайлова за конструирование и изготовление приспособления для охлаждения образцов.

Поступила 23 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Госэнергоиздат, 1957.
2. Беляев А. Ф. и Лукашенин Г. В. О зависимости температурного коэффициента скорости горения ВВ и порохов от давления. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 6.
3. Коротков А. И., Лейпунский О. И. Зависимость температурного коэффициента скорости горения пороха при атмосферном давлении от температуры. Сб. Физика взрыва, Изд. АН СССР, 1953, № 2.
4. Похил П. Ф., Нефедова О. И., Марголин А. Д. Об аномальной зависимости скорости горения пороха от начальной температуры. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4.
5. Похил П. Ф. О механизме горения бездымных порохов. Сб. Физика взрыва, Изд. АН СССР, 1953, № 2; 1954, № 3.
6. Марголин А. Д. О ведущей стадии горения. Докл. АН СССР, 1961, 141, № 5.
7. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов. Ж. эксперим. и теор. физ., 1942, т. 12, № 12.
8. Марголин А. Д., Похил П. Ф. Влияние давления на скорость процессов в реакционном слое конденсированной фазы горящего пороха. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 6.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГОРЕНИИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. К. Боболев, А. П. Глазкова, А. А. Зенин, О. И. Лейпунский

(Москва)

Изучение закономерностей горения перхлората аммония представляет интерес в связи с аномалиями, обнаруженными при изучении его горения. Фридман, Ньюджент и др. [1] открыли явление верхнего и нижнего предела горения по давлению, а также измерили при помощи термопар (спай ~ 50 м) максимальную температуру пламени, которая оказалась равной 930° С и слабо росла с увеличением давления до 150 атм. Позже Леви и Фридман [2] установили, что применение оболочки из асбеста устраняет верхний предел. Однако опытами одного из авторов настоящей статьи [3] было показано, что горение перхлората очень чувствительно к изменению условий эксперимента и, в частности, оболочки; для небронированных шашек диаметром 7 мм в области давлений выше 150 атм, в отличие от шашек диаметром 4 мм, применявшихся Фридманом, горение имеет место, но оно протекает неустойчиво, с пульсациями, а зависимость скорости горения от давления имеет необычный вид, изображенный на фиг. 1, из которой видно, что повышение давления выше 150 атм влечет за собой падение скорости горения. Падение скорости горения с давлением наблюдалось и для образчиков диаметром 12 мм, что значительно больше критического диаметра горения в этих условиях (см. [3]).

Падение скорости горения с давлением наблюдалось также в опытах А. Ф. Беляева и А. И. Короткова [4] для пикрата калия. Явление это необычно и представляет поэтому особый интерес. Одно из предположительных объяснений этого явления было высказано К. К. Андреевым и Сун Цюань Цаем¹; оно связывалось с фазовым превращением перхлората при 240° С (при этой температуре происходит превращение орто-

¹ Андреев К. К. и Сун Цюань Цай. Исследование термического разложения перхлората аммония и некоторых смесей на его основе. Диссертация, Москва, 1961.

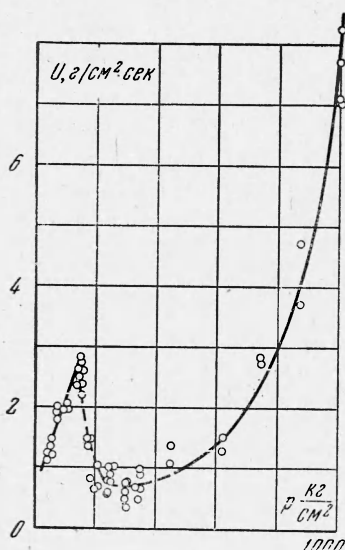
ромбической модификации в кубическую, которая, по данным Биркумшоу [5], распадается со значительно меньшей скоростью).

Температурные измерения при исследовании горения (температура поверхности T_s , максимальная температура пламени T_{\max} , градиент температуры у поверхности φ_s и др.) являются одним из наиболее эффективных средств при выяснении механизма горения. Арден, Полинг и Смит [6] сделали попытку определить T_s горящего перхлората при помощи инфракрасного пирометра и T_{\max} при помощи термопар (см. [1]). Они установили, что при атмосферном давлении $T_s = 450 \pm 30^\circ \text{C}$ не зависит от скорости горения и природы горючей добавки, а T_{\max} растет с увеличением давления. Основываясь на постоянстве T_s и росте T_{\max} , они высказали гипотезу, что градиент температур у поверхности возрастает с ростом давления, а ведущим механизмом при горении является сублимация. Позднее Полинг и Смит [7], исследуя горение подогретого перхлората аммония (чистого и с небольшими добавками горючего) при давлениях меньше атмосферного при помощи тех же методов, пришли к выводу, что скорость горения лимитируется равновесным эндотермическим разложением NH_4ClO_4 на NH_3 и HClO_4 . Однако обработка приведенных в работе распределений температуры по зоне горения показывает, что на поверхности горящего перхлората идет экзотермический процесс.

В настоящей работе изучалось распределение температур при горении перхлората аммония методом тонких термопар, разработанным А. А. Зениным¹ (см. также [8]).

Для измерений применялись п-образные термопары $W + \text{Re} \div W + \text{Re}$ (5 и 20% Re) круглые диаметром 15 и 30 μ и пластинчатые толщиной 3,5 и 7 μ соответственно. Опыты были поставлены с 7-миллиметровыми образчиками непросеянного перхлората (запрессованного до плотности, близкой к удельному весу $-1,93-1,94 \text{ г/см}^3$), для которых явление падения скорости горения с давлением проявляется наиболее резко. Опыты проводились в интервале давлений 40—350 атм в атмосфере азота.

Метод впрессовывания термопар был разработан в двух вариантах. По первому из них сначала прессовались столбики перхлората высотой 10 мм и в них под углом $\sim 45^\circ$ на расстоянии ~ 5 мм от верхнего торца просверливались отверстия диаметром



Фиг. 1. Зависимость скорости горения от давления для неброшированных 7-миллиметровых образчиков перхлората аммония по опытам Глазковой

250 μ , через которые вставлялась п-образная термопара, после чего образчик помещался в матрицу несколько большего диаметра, куда предварительно была насыпана навеска перхлората, и прессовался при давлении 3000—3500 кг/см^2 . По второму варианту п-образная термопара вставлялась между двумя порциями порошкообразного перхлората и прессование проводилось в один прием. Для получения прозрачных образчиков требовалась выдержка при этом давлении порядка 15—20 мин. Одновременно с записью распределения температуры на шлейфовом осциллографе Н-700 (термопары подключались через предусилитель) записывались скорость и характер горения с помощью фоторегистра. Это позволило изучить характер горения в области падения скорости горения с давлением более детально. В частности, было обнаружено, что наряду с остановками горения имеют место регулярные колебания температуры в газовой фазе с периодом ~ 50 мсек и амплитудой колебания до 500° ($1000-500^\circ$). Колебания в температуре пламени и плато на температурной записи хорошо согласуются с уменьшением яркости свечения и остановками на фотографиях горения. Это дало нам основание назвать область давлений 160—350 атм областью неустойчивого горения.

В соответствии с полученной ранее зависимостью $u_b = f(p)$ [3] (где u_b — массовая скорость горения в $\text{г/см}^2\text{сек}$, p — давление в кг/см^2) осциллограммы температурного распределения имеют различный характер. В области стабильного горения (до 150 атм) они имеют обычный вид, схожий с получившимися ранее, например, для пороха Н. На фиг. 2 представлены наиболее характерные осциллограммы стабильного и неустойчивого горения (160—350 атм). Осциллограммы в области неустойчивого

¹ А. А. Зенин. Изучение распределения температуры при горении конденсированных веществ. Диссертация, Москва, 1962.

горения характеризуются наличием на большинстве осциллограмм «плато» со стабильной температурой $\sim 270^\circ \text{C}$ и пульсацией температур в пламени. Типичная осциллограмма с колебаниями температуры в газовой фазе с периодом $\sim 50 \text{ мсек}$ представлена на фиг. 2б. В верхней части приведенных осциллограмм видны метки времени с частотой 50 Hz . В настоящее время не представляется возможной окончательная обработка осциллограмм при нестабильном горении, они будут обработаны после проведения добавочных опытов, в которых одновременно с температурой будут более точно регистрироваться колебания в скоростях горения по высоте образчика (например, при помощи скоростной кинокамеры).

Заметим, что в некоторых опытах горение затухало, дойдя до термопары; во всех этих случаях поверхность затухших шашек была строго горизонтальной и ровной, а максимальная записанная температура составляла в среднем $\sim 270^\circ \text{C}$, которая и принималась за температуру поверхности.

В области стабильного горения температура поверхности определялась как по методу, цитированному выше — по максимуму интенсивности тепловыделения в конденсированной фазе при обработке осциллограмм, так и непосредственными измерениями по методу, предложенному П. Ф. Похилом [9]. Для этого в цилиндрическом столбике перхлората на расстоянии $2\text{--}3 \text{ мм}$ просверливались продольные отверстия диаметром $250\text{--}300 \text{ мк}$ для термопары, к концам которой были подвешены грузики весом $4\text{--}6 \text{ г}$; столбик поджигался таблеткой перхлората, когда горение доходило до термопары она под тяжестью грузиков перемещалась за поверхность и писала ее температуру.

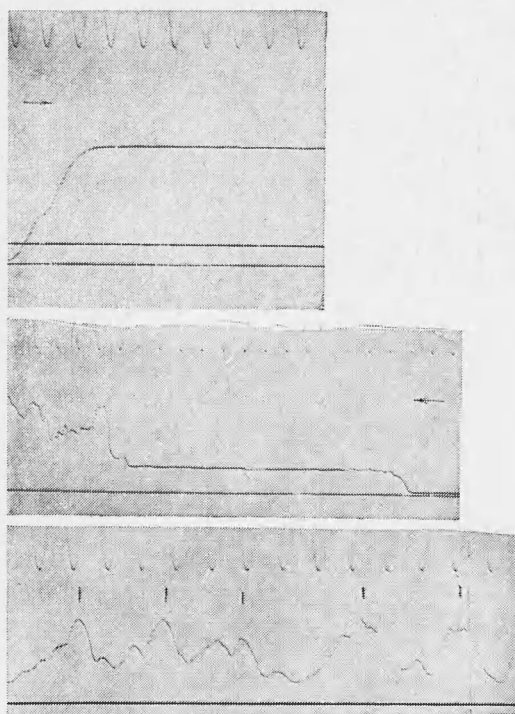
Обработка осциллограмм в области стабильного горения позволила получить распределения температуры по зоне горения ($l > 0$ — газовая фаза, $l < 0$ — конденсированная), а обработка профилей температуры — распределения по зоне интенсивности тепловыделения Ф. Эти результаты приведены на фиг. 3. На графике фиг. 4 показаны зависимости от давления суммарного тепловыделения, тепловыделения в конденсированной и газовой фазах, а также теплоприхода из газовой фазы (q).

В интервале давлений $40\text{--}150 \text{ атм}$ (стабильный режим) наблюдается рост суммарного тепловыделения 1, что связано с сильным ростом его в газовой фазе 2, тогда как тепловыделение в конденсированной фазе 3 падает с увеличением давления. Однако было бы неправильно считать, что рост скорости горения вызывается ростом только тепловыделения в газовой фазе, так как теплоподвод из газовой фазы 4 мал и слабо изменяется с давлением, а тепловыделение в конденсированной фазе, хотя и выше на порядок, но резко падает с давлением, и поэтому не может объяснить наблюдающегося роста скорости горения с давлением по обычному тепловому механизму.

Причину увеличения скорости горения с давлением следует искать, вероятно, в природе протекающих при этом химических реакций, механизм которых может изменяться с давлением (о другой гипотезе одного из авторов см. ниже).

Принципиально возможно также резкое увеличение диспергирования, которое может вызвать увеличение скорости горения. Это предположение требует экспериментальной проверки. Диспергирование, несомненно, имеет место при горении перхлората аммония¹, однако количество несгоревших частичек, вынесенных в зону пламе-

¹ П. Ф. Похил в связи с этим отметил, что, по-видимому, на горение перхлората аммония можно распространить механизм горения баллистических порохов, т. е. горение с участием диспергирования и образованием дымогазовой фазы и значительным тепловыделением в конденсированной фазе.



Фиг. 2. Типичные осциллограммы горения: а — в стабильной области, $p = 50 \text{ атм}$, б — в нестабильной области, $p = 250 \text{ атм}$, в — осциллограмма, иллюстрирующая колебания температуры в газовой фазе при $p = 250 \text{ атм}$.

ни и осаждающихся на стенках защитного стекла на высоте, превосходящей иногда высоту образчика в 2—3 раза, было больше при меньшей скорости горения (при 50, 250—350 атм).

Возможен также рост скорости горения за счет изменения структуры поверхности и это требует экспериментальной проверки. Однако в настоящее время трудно представить причину, по которой поверхность перхлората была бы менее рыхлой при большей температуре поверхности, например 425° С при 50 атм и более рыхлой при меньшей температуре поверхности (325° С при 150 атм), которая меньше отличается от температуры фазового перехода, возможно и сопровождающегося рыхлением.

Ряд авторов [6, 7] считают, что при горении перхлората аммония на его поверхности происходит либо сублимация, либо эндотермическое разложение перхлората, Леви и Фридман [2] рассчитали ширину зоны реакции в газовой фазе, исходя из эндотермического характера процесса на поверхности. Она оказалась равной 0,1 м при 100 атм.

Полученные нами профили показывают, что ширина зоны реакции в газовой фазе в 1000 раз больше, чем это рассчитано Фридманом и Леви. К тому же из наших результатов следует, что в конденсированной фазе при горении перхлората аммония выде-



Фиг. 3. Профили температуры и распределение скорости выделения тепла при горении перхлората аммония в стабильной области

ляется значительное количество тепла (80—120 ккал/г) (фиг. 4). Кроме того, при сублимации или равновесном разложении T_s должна была бы расти с давлением, а не наоборот, как это следует из наших опытов, представленных на графике фиг. 5.

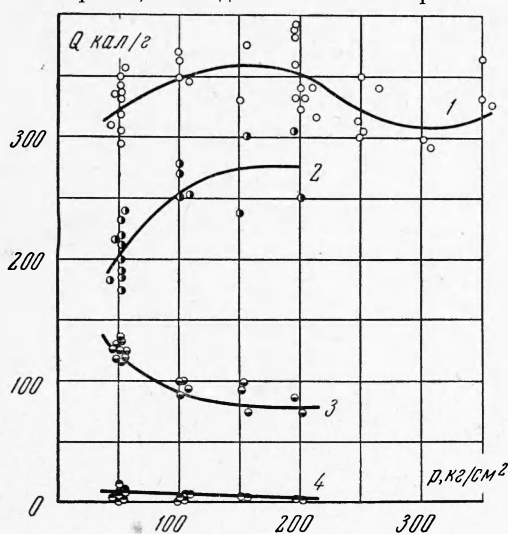
Следует напомнить также, что Биркумшоу и Ньюман [5] не смогли обнаружить заметного количества сублимированного перхлората при нагревании его в течение 4,5 час при 260° С и атмосферном давлении. В наших опытах давления были значительно выше.

Приведенные факты заставляют усомниться в справедливости гипотез работ [6, 7], по крайней мере для изученного интервала давлений.

Как видно из графика фиг. 5, температура поверхности горящего перхлората аммония падает с ростом давления и в области неустойчивого горения приближается к температуре фазового перехода. Попутно следует заметить, что на некоторых осциллограммах в области температур порядка 250° С наблюдался небольшой излом с практически термонейтральным эффектом, который, возможно, связан с температурой фазового перехода и слабо зависит от давления, как это следует из графика фиг. 5.

Выше отмечалось (см. фиг. 4), что тепловыделение в конденсированной фазе падает с повышением давления. Это явление не наблюдалось ранее ни для одного из изученных веществ.

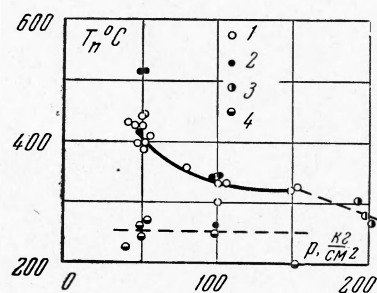
При приближении T_s к температуре фазового перехода при росте давления тепловыделение в конденсированной фазе должно падать сильнее, так как фазовый переход происходит с поглощением тепла. Это обстоятельство может быть причиной падения скорости, а в отдельных неблагоприятных случаях причиной затухания горения.



Фиг. 4

Фиг. 4. Зависимость суммарного тепловыделения 1, тепловыделения в газовой 2 и конденсированной 3 фазах, а также теплоприхода из газовой фазы 4 при горении перхлората аммония от давления

Попутно следует заметить, что одной из возможных причин, поддерживающих горение при пульсирующем режиме, может быть тепловыделение при обратном фазовом переходе кубической модификации в орторомбическую при уменьшении температуры поверхности до температуры фазового перехода.



Фиг. 5

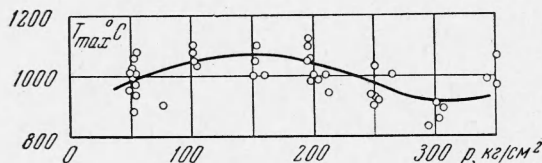
Фиг. 5. Зависимость температуры на поверхности горящего перхлората аммония от давления: 1 — температуры поверхности, определенные по всплеску на осциллограмме, 2 — температуры поверхности, определенные при помощи термопары с грузиками, 3 — температуры поверхности при 200 атм получены при стабильном горении предварительно подогретых (до 40—50°) образчиков, 4 — температуры излома в распределении температур в конденсированной фазе в некоторых опытах при горении перхлората аммония

Результаты фиг. 5 в интервале 50—150 атм удивительны не только падением температуры поверхности с увеличением давления (т. е. согласно фиг. 1, с увеличением скорости горения), но и низким значением температуры. Известные данные о кинетике разложения перхлората, полученные при температуре до 280° С и экстраполированные до 420° С, дают скорость газификации перхлората на несколько порядков меньшую, чем измеренная скорость убывания количества перхлората при горении. По-видимому, кинетика и механизм газификации при относительно низкой температуре в опытах по разложению перхлората отличаются от кинетики и механизма газификации перхлората, происходящей при той же или более высокой температуре на поверхности горящего перхлората. Один из авторов высказал предположение, что, быть может, при горении имеет место катализ разложения перхлората на поверхности продуктами реакции и активными центрами, идущими из зоны пламени к поверхности конденсированной фазы. Дело в том, что наличие потока тепла из зоны пламени к поверхности конденсированной фазы автоматически означает наличие диффузии молекул (в том числе и радикалов) из зоны пламени к поверхности. Эти активные продукты реакции могут оказать эффективное каталитическое действие.

Это предположение относится, естественно, не только к горению перхлората, но и к горению любой конденсированной системы, в которой существует поток тепла от зоны реакции в газовой фазе к поверхности конденсированной фазы, так как теплопроводность в газе осуществляется путем диффузии «горячих» молекул (в том числе и активных). Это предположение, очевидно, содержит в себе и возможный механизм, которым газовая фаза управляет разложением конденсированной фазы. Значение этого механизма было бы особенно существенным в тех случаях, когда теплоприход из газовой фазы мал, а тепловыделение в конденсированной фазе велико и почти обеспечивает поддержание температуры поверхности.

На графике фиг. 6 показана зависимость T_{max} от давления; она проходит через максимальное значение — 1060° С — при 100—150 атм, а затем начинает падать, хотя давление повышается.

При помощи разработанного ранее метода по распределению температуры в газовой фазе были рассчитаны кривые зависимости скорости тепловыделения по зоне горения. Расчет велся методом конечных разностей с интервалом 10μ . По кривым интенсивности тепловыделения были рассчитаны суммарные энергии активации и порядки реакций в газовой фазе. Полученные величины E и n , хотя и носят формальный характер, однако, могут представить несомненный интерес для установления механизма горения.



Фиг. 6. Зависимость максимальной температуры горения перхлората аммония от давления

Порядок реакции рассчитывался по зависимости интенсивности тепловыделения от давления при фиксированной температуре по формуле $\lg \Phi^* = B + n \lg p$, где Φ^* интенсивность тепловыделения при фиксированной температуре, B — константа (равная $\lg Ae^{-E/RT}$), n — порядок реакции, p — давление.

Для температур $500-600^\circ$, соответствующих области максимума интенсивности тепловыделения в газовой фазе, порядок реакции равен ~ 1 . Энергия активации рассчитывалась по формуле $u \sim p^{n/2} e^{-E/2RT_m}$, где u — скорость горения, E — энергия активации, T_m — температура, соответствующая максимуму интенсивности тепловыделения. Эффективная энергия активации в интервале давлений $30-150 \text{ атм}$ оказалась равной $10-15 \text{ ккал/моль}$. Расчет энергии активации реакций в конденсированной фазе в будущем планируется провести по экспериментам, когда при фиксированном давлении будет изменяться начальная температура образчика и, как следствие этого, скорость горения и температура поверхности.

Небольшие изменения начальной температуры образчиков, имевшие иногда место в наших опытах, приводили к изменению скорости горения, а с нею и температуры поверхности. Они позволили грубо оценить суммарную энергию активации реакций, протекающих в конденсированной фазе при 50 атм , которая оказалась порядка $20-30 \text{ ккал/моль}$.

Выводы. 1. Получены профили температур в области давлений $40-350 \text{ атм}$, которые показывают наличие двух режимов горения перхлората аммония: стабильного ($40-150 \text{ атм}$) и нестабильного ($160-350 \text{ атм}$).

2. Установлены аномальные зависимости температуры поверхности и тепловыделения в конденсированной фазе от давления — падение с ростом последнего.

3. Высказаны предположения об изменении механизма горения перхлората аммония с ростом давления и о каталитическом влиянии продуктов, диффундирующих из зоны реакции в газовой фазе к поверхности, на реакцию газификации конденсированной фазы.

4. Высказана гипотеза о причине падения скорости горения перхлората аммония с ростом давления при $p > 150 \text{ атм}$.

5. Констатирован факт значительного расхождения между кинетикой термического разложения и кинетикой газификации перхлората при горении.

Поступила 15 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedman R., Nugent R. G., Rumbel K. E. and Scurlok A. C. Deflagration of Ammonium Perchlorate. VI Symposium on Combustion, 1957, 612.
2. Levey G. B. and Friedman R. Further Studies of pure Ammonium Perchlorate Deflagration. VIII Symposium on Combustion, 1960, 663.
3. Глазкова А. П. О зависимости скорости горения перхлората аммония от давления. ПМТФ, 1963, № 5, стр. 121.
4. Беляев А. Ф. и Коротков А. И. Горение гремучей ртути и пикрата калия при повышенных давлениях. Физика взрыва, 1952, № 1.
5. Vircumshaw L. L. and Newman B. H. The thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. Proc. Roy. Soc., 1954, A 227, 115, 228.
6. Arden E. A., Pwlling I. and Smith W. A. W. Observations on the Burning of Ammonium Perchlorate. Combustion and Flame, 1963, vol. 6, № 1, 21.
7. Pwlling I., Smith W. A. W. The Surface Temperature of Burning Ammonium Perchlorate. Combustion and Flame, 1963, vol. 7, № 3.
8. Зенин А. А. О теплообмене микротермопар в условиях горения конденсированных веществ. ПМТФ, 1963, № 5.
9. Похил П. Ф., Ромоданова Л. Д., Белов М. М. О механизме горения бездымных порохов. Физика взрыва, 1955, № 3.