

**МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗА
ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ**

О. П. Коробейников, И. А. Рыжак, П. Н. Кузнецов
(Новосибирск)

В работах [1,2] опубликованы результаты исследований, полученные главным образом с помощью сканирующей электронной микроскопии, по структуре затушенной поверхности горения перхлората аммония (ПХА) и топлив на его основе. В литературе отсутствуют данные по дисперсности и структуре катализаторов в образцах ПХА, а также на поверхности горения затушенных образцов. Такие сведения могли бы пролить свет на механизм действия катализаторов при горении ПХА. В настоящей работе излагаются результаты микроскопических и электронномикроскопических исследований структуры и дисперсности катализаторов Fe_2O_3 и CuO в образцах ПХА и на поверхности горения затушенных образцов.

При исследовании применялся метод реплик. На поверхность образца напылялся тонкий слой (несколько сотен ангстрем) углерода, который прилипал к частицам катализатора, находящимся на поверхности. После растворения образца в воде оставалась пленка углерода с находящимися на ней частицами катализатора, которая затем исследовалась под электронным микроскопом при увеличении 3000–10 000. Структура поверхности исследовалась также под микроскопом МБИ с увеличением ~ 100 .

Тушение горящих образцов ПХА с катализаторами производилось тепловым методом (за счет теплоотвода в месте контакта боковой поверхности образца с металлическими пластинами). Окись железа с поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$ получалась прокаливанием гидроокиси. Окись меди имела удельную поверхность $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Катализатор в количестве 2% и ПХА фракции 50–100 $\mu\text{м}$ тщательно перемешивались и прессовались под давлением $3000 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Для изучения изменения структуры и активности катализатора в процессе горения производился отбор частиц катализатора, побывавших в зоне горения (продукты горения попадали на холодную влажную поверхность, на которой твердые частицы задерживались).

На рис. 1, а, б представлены электронномикроскопические снимки поверхности скола образца ПХА+2% Fe_2O_3 . Как показали измерения, имеется широкое и неравномерное в объеме ПХА распределение частиц катализатора (размер от 100 до 0,01 μ). Крупные частицы являются результатом слипания мелких. На рис. 1 четко видна блочная структура строения поверхности скола образца ПХА. Размер блоков составляет несколько микрон. На рис. 2 представлены электронномикроскопические снимки катализатора Fe_2O_3 исходного (а), а также принимавшего участие в горении и отобранного из зоны горения (б). Как видно из рисунка, в процессе горения частицы катализатора принимают форму сферы со средним диаметром около 0,05 $\mu\text{м}$, видимо, в результате спекания (поскольку температура горения ПХА $\sim 1000^\circ\text{C}$ меньше температуры плавления $Fe_2O_3 \sim 1500^\circ\text{C}$). При этом удельная поверхность принимавшего участие в горении катализатора, определенная методом тепловой десорбции аргона, уменьшается в 4 раза (до $30 \text{ м}^2/\text{г}$).

На рис. 3, а, б представлены электронномикроскопические снимки поверхности скола исходного образца ПХА+2% CuO и затушенной поверхности горения того же образца при 1 атм соответственно. Рис. 3 дает представление о дисперсности и равномерности распределения частиц катализатора CuO в объеме образца ПХА. В отличие от Fe_2O_3 в случае CuO в исходном образце нет слипания частиц и имеется более равномерное их распределение по поверхности частиц ПХА. Форма и структура частиц катализатора на затушенной поверхности образца сильно отличаются от исходных. На поверхности горения имеют место плавления, которое происходило также под электронным пучком при большой его интенсивности, и агломерация мелких капель в крупные — до нескольких десятков микрон, что было видно из микроскопических снимков при увеличении ~ 100 . Катализатор CuO вступает в химическую реакцию с продуктами разложения ПХА с образованием хлористых соединений меди [3] (это следует из данных термодинамического и химического анализа), которые плавятся и испаряются уже при $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

Таким образом, из полученных данных следует, что возможны по крайней мере две модели горения для катализаторов Fe_2O_3 и CuO . В первом случае — это гетерогенный катализ твердыми частицами, во втором — катализ жидкими частицами и гомогенный в газовой фазе. Во втором случае при построении модели катализа горения необходимо учитывать процессы агломерации частиц катализатора на поверхности горения, а в первом — неоднородность в распределении частиц катализатора в объеме образцов ПХА, возникающую в процессе приготовления образцов, и изменение удельной поверхности и формы частиц катализатора в процессе горения.

Поступила в редакцию
30/IX 1971

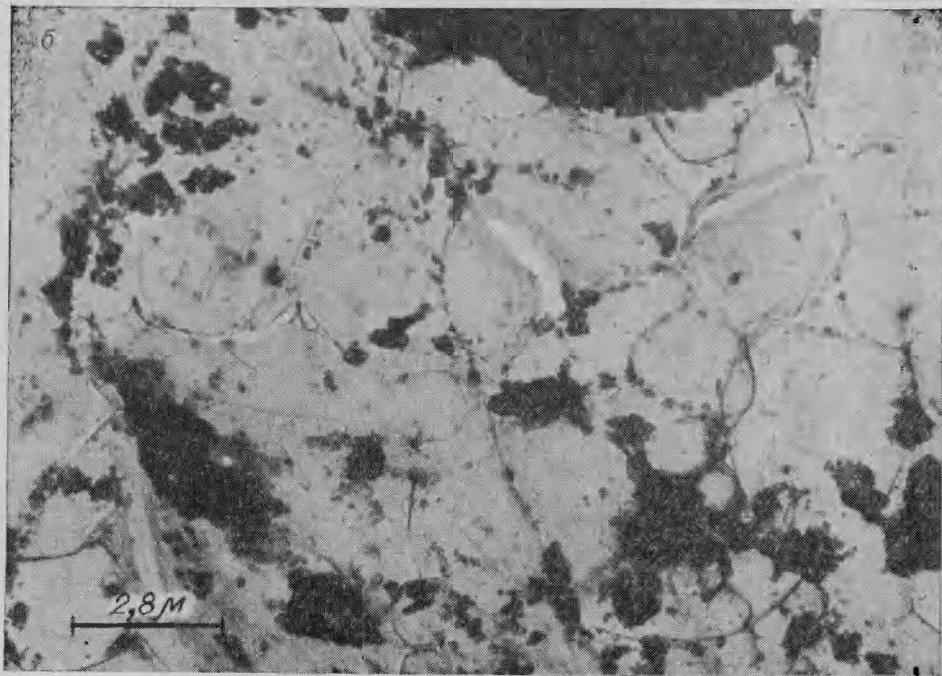
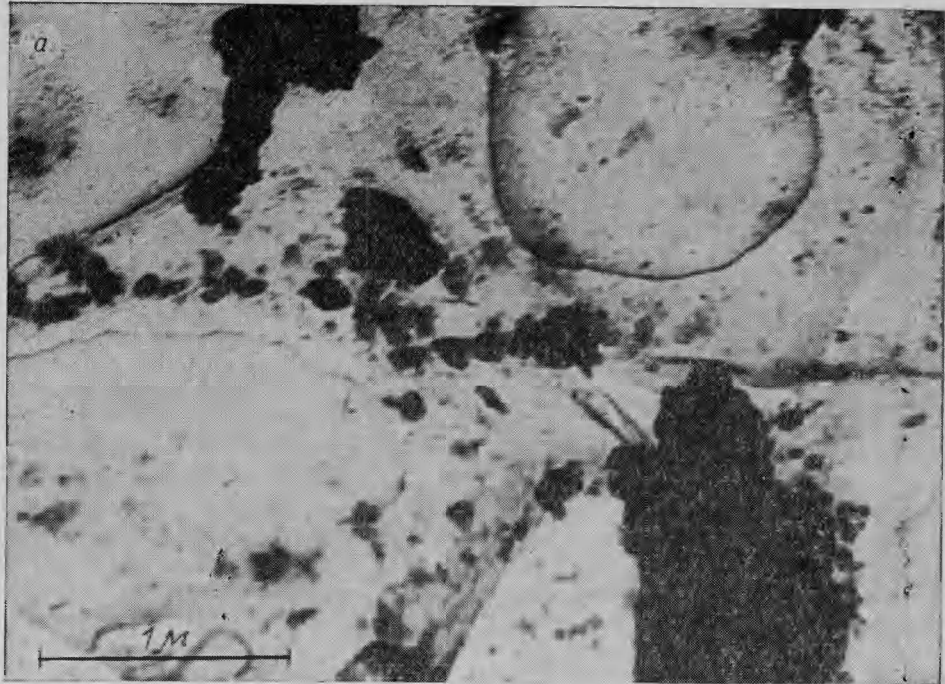


Рис. 1.

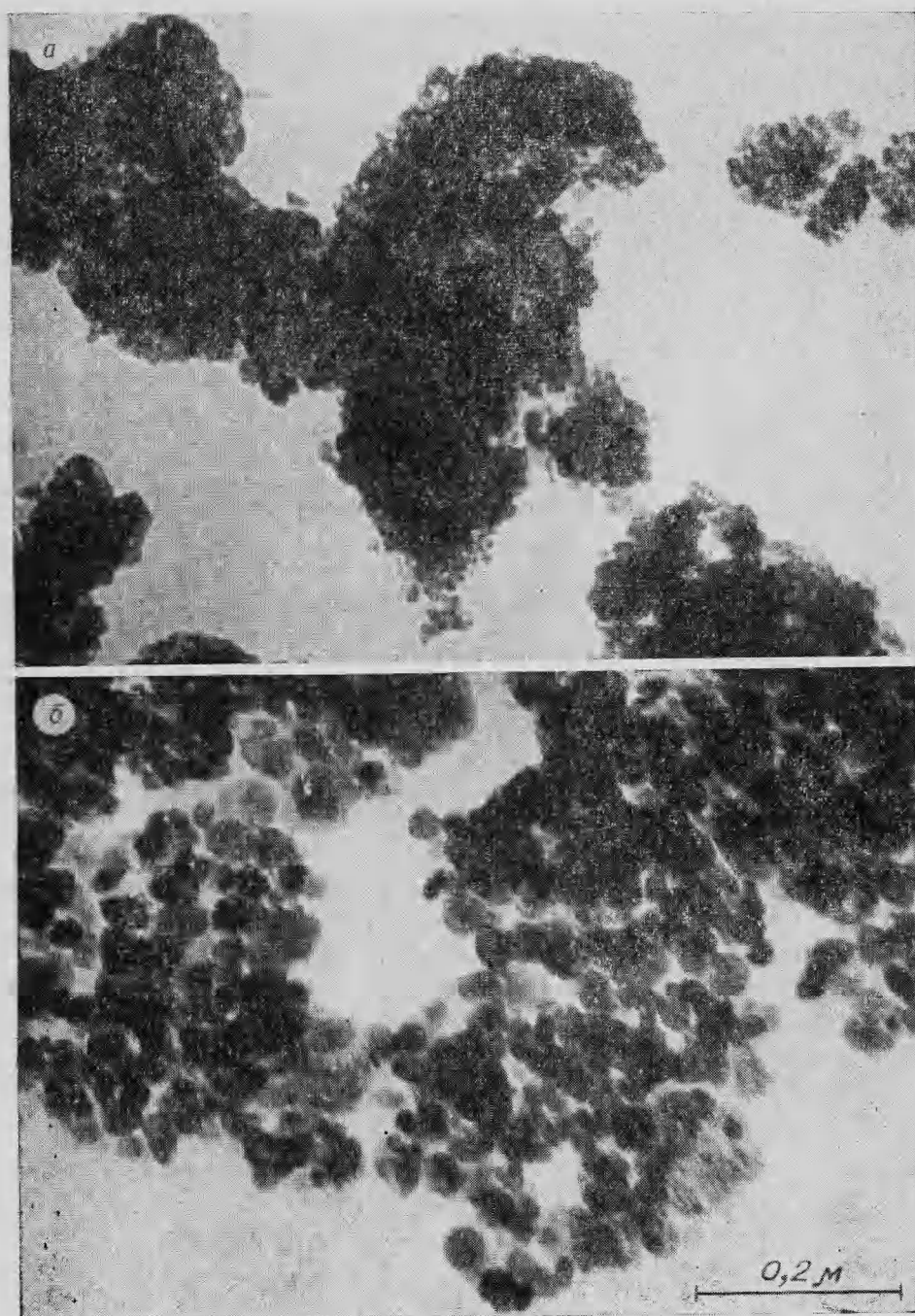


Рис. 2.

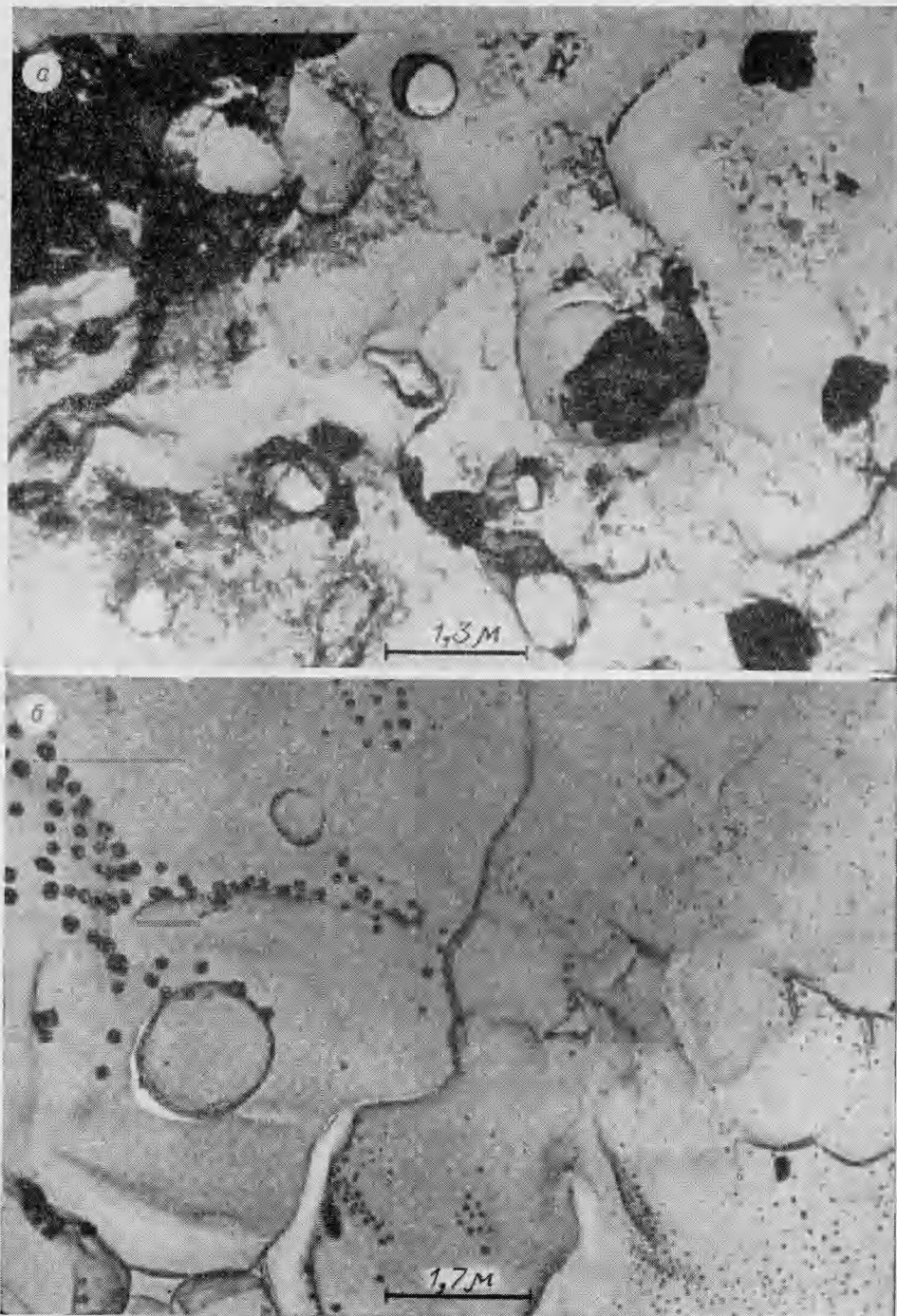


Рис. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Boggs. AIAA — paper, 1969, № 69—142.
2. I. D. Hightower, E. W. Price. Astronautica Acta, 1968, 14; 11—21.
3. О. П. Коробейничев, А. В. Шкарин, А. С. Шмелев. Третий всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 1971.

ДОБАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ В. Н. КАРНЮШИНА, Р. И. СОЛОУХИНА «ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ В ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКЕ».

В дополнение к результатам исследований, рассмотренных в данном обзоре, следует указать на ряд совсем недавно появившихся публикаций, в которых уточняются некоторые принципиальные вопросы механизма получения инверсии и генерации в газодинамических лазерах. Теоретический анализ кинетических процессов, свойственных рассмотренному в параграфе 1.2 типу CO_2 -лазеров с раздельным возбуждением молекул азота электрическим разрядом, содержится в работе [1*]. Для малых скоростей потока CO_2 , результаты численного интегрирования исходных уравнений одномерной модели хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В обобщающем докладе Андерсона и Харриса [2*] отмечается, что в системах $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ лазеров с высотой критического сечения сопла 0,3 мм и отношением выходного сечения к критическому, равном 50, по данным численного «эксперимента», коэффициент усиления может превышать $1\% \text{ см}^{-1}$, а система становится менее чувствительной к повышению концентрации паров воды. В этой же работе приводятся расчетные данные о зависимости коэффициента усиления и снимаемой с единицы массы рабочей смеси энергии излучения от величины $P_0 d^*$. Экспериментальному исследованию течения газа в окрестности критического сечения сопла газодинамического лазера с применением оптической интерферометрии посвящен доклад Гринберга и др. [3*]. Показано, что как при плавном контуре перехода через критическое сечение, так и при переходе с точкой излома, течение газа в сопле остается регулярным и безотрывным. Серия интересных экспериментов, выполненных на 2-киловаттной газодинамической лазерной установке с дуговым подогревом, описана в работе Ли, Говена и Хагена [4*]. Приведены данные о влиянии концентрации CO_2 , воды, гелия, а также температуры и давления в форкамере на коэффициент усиления и мощность выходящего пучка. Более подробное по сравнению с [58] теоретическое исследование вопроса о предельной величине к. п. д. замкнутого ГДЛ содержится в статье Герцберга и др. [5*]. Найденное значение η_Z для идеального контура составляет $\approx 20\%$. Качественный анализ основных проблем, стоящих на пути реализации химических лазеров с высокими значениями выходной мощности и лазерного к. п. д., приведен в статье Честера [6*]. В работах Спенсера и др. [7*, 8*] дано более подробное, чем в [128], описание процессов в проточном химическом лазере на HF (DF). Более детальное по сравнению с [113] исследование параметров CO -лазера на свободном пламени $\text{CS}_2 - \text{O}_2$ выполнено в работе Сирлеса и Дью [9*]. Выходная мощность генерации в этих экспериментах достигала $\sim 0,6$ вт при размерах поперечного сечения струи пламени $\sim 30 \times 1 \text{ см}^2$. Наконец, в дополнение к работам [118—121] следует добавить публикацию Сюарта и др. [10*], посвященную описанию работы химического лазера ана смеси $\text{CS}_2 - \text{O}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1*. H. A. Hassan, J. W. Bordeaux. AIAA J., 1972, 10, 414.
- 2*. J. D. Anderson, E. L. Harris. AIAA 10-th Aerospace Sciences Meeting. Paper No. 72—143, San Diego, 1972.
- 3*. R. A. Greenberg, A. M. Schneiderman a. o. AIAA 10-th Aerospace Meeting, Paper No. 72—148, San Diego, 1972.
- 4*. G. Lee, F. E. Gowen, J. R. Hagen. AIAA J., 1972, 10, 1972.
- 5*. A. Hertzberg, W. H. Christiansen a. o. AIAA J., 1972, 10, 394.
- 6*. A. N. Chester. Laser Focus, 1971, 11, 25.
- 7*. D. J. Spencer, D. A. Durran, H. A. Bixier. Appl. Phys. Lett., 1972, 20, 164.
- 8*. D. J. Spencer, H. Mirels, D. A. Durran. J. Appl. Phys., 1972, 43, 1151.
- 9*. S. K. Searles, N. D. Jew. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 53.
- 10*. R. D. Suart, P. H. Dawson, G. H. Kimbell. J. Appl. Phys., 1972, 43, 1022.