

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, В. С. Логачев и др. Тез. 1-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1962.
2. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. Тез. 1-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1962.
3. L. Provinsky, R. Rosenstein. AIAA, 1965, 2, 10.
4. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968.
5. В. С. Логачев. Канд. дис. М., 1967.
6. А. Ф. Беляев, Б. С. Ермолаев и др. ФГВ, 1969, 5, 2, 207.
7. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
8. П. Ф. Похил, В. С. Логачев и др. ФГВ, 1970, 6, 3, 243.
9. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1971, 7, 1, 51.
10. Ю. В. Фролов, П. Ф. Похил, В. С. Логачев. ФГВ, 1972, 8, 2, 213.
11. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
12. Л. Я. Кашпоров, Ю. В. Фролов и др. ФГВ, 1975, 11, 1, 33.
13. В. Д. Глазун, Ю. В. Фролов и др. Тез. 4-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
14. Я. Е. Гегузов. Физика спекания. М., «Наука», 1967.
15. А. И. Беляев. Физическая химия расплавленных солей. М., Metallurgizdat, 1957.
16. M. Centnerschwer. J. Chem. Phys., 1930, 27, 9.
17. R. L. Coble. J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 41, 2.

О СВОЕОБРАЗНОМ ВЛИЯНИИ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ НА ГОРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

А. П. Глазкова, Ю. С. Обухов, Б. С. Самсонов, В. К. Боболев

Влияние окиси кальция на термическое разложение перхлората аммония (ПХА) в вакууме было изучено в [1]. При температуре 230°C наблюдалось торможение распада, по-видимому, в результате образования аммиака. При горении небронированных образцов ПХА диаметром 7 мм добавка 1% СаО приводит к росту нижнего предела горения по давлению до 500 ат [2], однако при более высоких давлениях ПХА с окисью кальция горел в 1,3—1,5 раза быстрее, чем чистый.

В настоящей работе влияние СаО на горение и распад ПХА по методу ДТА исследовано более детально. Изучалось влияние содержания СаО от 0,1 до 5% на характеристики горения и распада. Опыты по горению проводились по методике, описанной в [3]. В качестве оболочки применялись плексигласовые трубки, покрытые перхлорвиниловым лаком, чтобы избежать влияния распространения горения по границе раздела плексиглас — перхлорат при давлениях выше 500 ат [4]. Применялся ПХА, перекристаллизованный из воды с размером частиц <250 мкм; размер частиц окиси кальция (марки ч. д. а.) был менее 100 мкм.

Эффективность действия добавки оценивалась коэффициентом ингибирования I_n , равном отношению скорости горения чистого ПХА к скорости горения ПХА с добавкой. Опыты проводились в интервале давлений от нижнего предела до 1000 ат.

Результаты опытов по влиянию СаО на горение ПХА представлены на рис. 1 (числа у кривых в процентах) и в табл. 1. Из рисунка видно, что в области давлений 50—100 ат наблюдался рост коэффициента ингибирования с увеличением содержания СаО от 0,1 до 3%, при этом скорость горения ПХА с 3% СаО была при 50 ат в 4,3 раза

меньше, чем чистого. Увеличение содержания СаО до 5% привело к уменьшению значения In . Кривые $In(p)$ для ПХА, содержащего 0,1÷1,5% СаО, имеют максимум в области давлений 100—150 ат. При большем содержании СаО (3 и 5%) характер кривых иной — ингибирующее действие падает с ростом давления. В области давлений 100—250 ат наибольшая величина In наблюдалась при добавлении к перхлорату 1,5% СаО. Падение ингибирующего действия СаО с ростом давления, как это видно из рис. 1, имеет место до давлений 200—300 ат, при более высоких давлениях, как это следует из табл. 1, СаО начинает ускорять горение перхлората аммония.

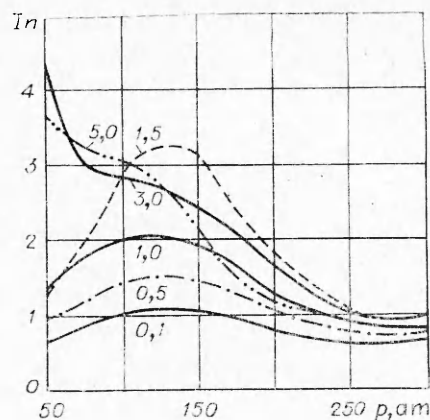


Рис. 1.

На рис. 2 представлена зависимость показателя степени ν в уравнении горения ($u = Bp^\nu$) от содержания СаО в перхлорате в интервале давлений 50—150 ат. Эта зависимость имеет необычный характер: при увеличении СаО от 0,1 до 1,5% ν уменьшается от 0,74 до $\sim 0,5$, а при добавлении 3% СаО наблюдается резкое возрастание ν , которое замедляется при увеличении количества СаО до 5%.

Один из наиболее распространенных методов подбора ингибиторов распада и горения ПХА и топлив на его основе есть метод ДТА [5, 6], в котором за критерий эффективности действия добавок принимается повышение температуры начала первой экзотермической реакции (T_1). Чем больше сдвиг T_1 (ΔT_1) в область более высокой температуры и чем меньше интенсивность первой экзотермической реакции, тем сильнее ингибитор. В табл. 2 приведены результаты опытов по определению влияния различных количеств СаО на значение ΔT_1 и температуру вспышки ПХА.

Из таблицы следует, что при добавлении к ПХА 0,1÷3% СаО температура начала первой экзотермической реакции не только не повышается, но, напротив, падает, причем наиболее резко понижается при добавлении 3% СаО. Одновременно наблюдается и прогрессирующее снижение температуры вспышки. При добавлении к ПХА 5% СаО первая экзотермическая реакция полностью отсутствует, а температура вспышки понижается на 124°C. В этом случае отсутствие первой экзо-

Таблица 1

Содержание СаО, %	In при p , ат				B	ν	p , ат
	300	600	800	1000			
0,1	0,7	0,8	0,9	0,9	1,35	0,0867	50—200
0,5	0,8	0,8	0,9	1,0	0,0034	1,165	300—1000
					$\sim 1,25$	плато	50—100
					0,48	0,244	100—200
					0,0021	1,22	300—1000
1,0	0,8	0,9	1,0	1,0	0,97	плато	50—100
					0,0036	1,148	200—1000
					8,0	—0,532	50—100
1,5	1,0	0,9	1,0	1,1	0,019	0,76	100—300
					0,0016	1,25	300—1000
					0,0052	1,04	50—300
3,0	1,0	0,8	1,0	1,1	0,00145	1,27	200—1000
					0,004	1,11	50—1000
5,0	0,9	0,9	1,0	1,2	0,068	0,74	50—150
					0,0001	1,67	400—1000
ПХА без добавок							

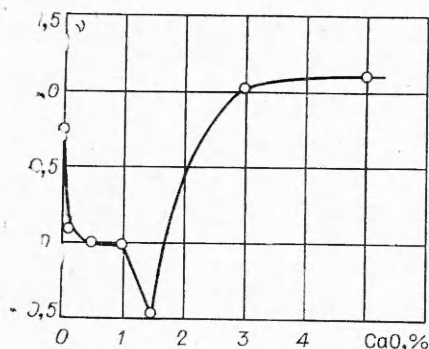


Рис. 2.

Таблица 2

Содержание CaO, %	T_1	T_2	$T_{всп}$	ΔT_1	$\Delta T_{всп}$
0	328	342	480	—	—
0,1	323	328	460	—5	20
0,5	310	320	420	—18	60
1,0	326	336	394	—2	86
3,0	286	324	370	—42	110
5,0	—	—	356	—	124

Примечание. Навеска 50 мг, скорость нагревания 10 град/мин; температуры в °С.

термической реакции связано с ее смещением в область низких температур, близких к температуре начала первой экзотермической реакции распада чистого ПХА.

Таким образом, в отличие от горения при термическом распаде (по методу ДТА) окись кальция оказывала каталитическое действие. Увеличение скорости распада на 20—60% наблюдалось при температуре 300°С и при добавлении 2—5% СаО к нитрату аммония [7].

Необходимо отметить своеобразное влияние содержания окиси кальция на ν при горении перхлората аммония в различных областях давлений и отсутствие корреляции между действием СаО на термическое разложение и горение.

Последнее обусловлено в первую очередь различием условий, в которых протекают химические реакции при горении и распаде. Прежде всего играет роль разница в скоростях нагрева вещества при распаде и в волне горения. Различие в записях термограмм при скоростях нагрева 10 град/мин и 60 град/с, достигаемое с применением дифференциального сканирующего калориметра, убедительно проиллюстрировано в работе [8]. Помимо скорости нагрева определенную роль играют продукты распада, в присутствии которых СаО замедляет процесс [1]. При горении на процесс влияет и давление, при котором оно протекает.

Ранее было показано [2], что понятие катализатор при горении условно, так как одна и та же добавка может ускорять горение в одном интервале давлений, не влиять на него в другом и тормозить — в третьем. Аналогичная картина установлена и в настоящей работе. Наибольшее торможение процесса горения наблюдалось в интервале давлений 50—150 ат, когда реакции, определяющие скорость горения, протекают в конденсированной фазе [9]. Механизм действия окиси кальция аналогичен уже обсуждавшемуся ранее [10], ингибирование процесса горения¹ обусловлено образованием в результате обменной реакции менее реакционноспособного перхлората кальция. Однако перхлорат кальция может образоваться как непосредственно за счет взаимодействия с перхлоратом аммония, так и за счет взаимодействия с продуктом диссоциации перхлората — хлорной кислотой. По-видимому, при распаде имеет место первый случай, но образующийся в результате взаимодействия аммиак² удаляется из зоны реакции и поэтому не оказывает тормозящего действия. При горении же удаления избытка аммиака не происходит, и процесс тормозится. Основную роль играет тот

¹ Ингибирующее влияние СаО на процесс горения смесевых топлив отмечено в работе [11].

² Когда распад изучается по методу ДТА.

факт, что образующийся в результате связывания хлорной кислоты избыток аммиака сдвигает равновесие диссоциации влево.

Как следует из сопоставления рис. 1 и 2, максимальное значение I_n и минимальное значение γ наблюдались для ПХА с 1,5% СаО. Падение γ с ростом содержания СаО свидетельствует о том, что ведущая реакция в этом случае все в большей и большей степени протекает в конденсированной фазе, а доля газофазных реакций уменьшается. Таким образом, ингибирующее влияние СаО обусловлено торможением реакций, протекающих в конденсированной фазе. В области давлений выше 500 ат, в которой ведущими являются газофазные реакции [9], добавление к ПХА СаО приводило к увеличению скорости горения. Положительное каталитическое влияние СаО на распад гидразина, например, отмечено в работе [12].

В заключение следует подчеркнуть, что отсутствие корреляции между действием добавок на термический распад и горение показывает, что метод подбора ингибиторов горения, предложенный в работах [5, 6], не обоснован. Значительно более плодотворен подбор ингибиторов горения на основании гипотез о замедлении химических реакций при горении ВВ [13], а также нитрата и перхлората аммония и смесей на их основе [10].

*Институт химической
физики АН СССР, Москва*

*Поступила в редакцию
15/XI 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. L. L. Bircumshaw, B. Newman. J. Chem. Soc., 1957, 4741.
2. А. П. Глазкова. ФГВ, 1968, 4, 3, 314.
3. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
4. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
5. E. W. Meyer, E. K. Weinberg, L. Shieler. AIAA J., 1970, 8, 7, 171.
6. W. O. Munson, R. Reed, Jr. AIAA paper, № 69—502.
7. A. J. B. Robertson. J. Soc. Chem. Ind., 1948, 67, 6, 221.
8. G. D. Summons. AIAA paper, № 69—54.
9. А. Р. Глазкова. Explosivstoffe, 1970, 4, 89.
10. А. П. Глазкова, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1967, 177, 6, 1341.
11. R. C. Musso, A. F. Grigor. AIAA paper, № 68—495.
12. О. В. Крылов. Проблемы кинетики и катализа. Физика и физико-химия катализа. Под ред. С. З. Рогинского, О. В. Крылова. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 273.
13. А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 181, 2, 383.

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ГАЗАМИ

*Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, З. С. Андрианова,
А. Н. Иванова, А. Г. Мержанов*

При взаимодействии металлов с газообразными или твердыми компонентами процесс роста пленки продуктов сопровождается ее растворением в исходном металле, в результате чего поверхности раздела фаз пленка — металл предшествует диффузионная зона твердых растворов внедрения. Такая зона существует при взаимодействии переходных металлов IV и V групп с H_2 , N_2 , O_2 . В этом случае области гомогенности твердых растворов внедрения могут достигать 50% ат [1].

Влияние растворимости реагента в металле на величину скорости роста пленки было учтено в [2] в рамках модели полуограниченного пространства. В данной работе проведен анализ растворимости пленки на кинетику роста диффузионных слоев, а также кинетику тепловыделения для тел конечного размера.