

11. Орлов В. Н., Коробейничев О. П., Левина Л. М. // Восьмое Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле.— Черногловка, 1982.
12. Гончаров Е. П., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.
13. Inami S. H., Rosser W. A., Wise H. J. Phys. Chem., 1963, 67, 5, 1077.

Поступила в редакцию 1/IV 1988,
после доработки — 14/XI 1988

УДК 541.124

О ВЛИЯНИИ ВТОРИЧНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ НА СКОРОСТЬ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГЕКСОГЕНА

Б. К. Лаптенков, В. П. Борисов, Ю. М. Григорьев
(Чебоксары)

Большинство реакций высокотемпературного термического разложения конденсированных нитросоединений носят стадийный характер и протекают с участием процессов на границе раздела фаз [1]. Так, в работах [2, 3] показано, что термический распад динитроксиэтиленнитрамина (дины) в условиях затрудненного газоотвода протекает стадийно, о чем свидетельствовали два четко выраженных максимума на термограммах. Полученные результаты авторы объяснили каталитическим воздействием газообразных продуктов распада на общий процесс разложения расплавленной дины. Аналогичные эффекты обнаружены и в [4]. Очевидно, что такое же воздействие газообразных продуктов распада следует ожидать и для других нитросоединений, у которых обнаруживается зависимость скорости реакции от отношения массы навески к объему реакционного сосуда. С этой точки зрения несомненный интерес представляет исследование термического разложения гексогена в широком диапазоне изменения давления инертного газа.

Опыты проводили на быстродействующем сканирующем электротермографе [5] в диапазоне давлений $p = 0,1 \div 4$ МПа в среде азота при скоростях нагрева $T = 10 \div 120$ К/с. Гексоген наносился тонким слоем на поверхность оксидированной алюминиевой фольги размерами $300 \times 1 \times 0,03$ мм из насыщенного раствора в ацетоне и высушивался при температуре 80°C в течение нескольких часов. Лента с нанесенным гексогеном массой $1\text{—}1,5$ мг сворачивалась в спиральное кольцо так, чтобы между витками фольги оставался постоянный воздушный зазор в $0,2\text{—}0,3$ мм. Такая конструкция калориметрической ячейки обеспечивала возможность равномерного разложения вещества по длине ленты и свободного оттока газообразных продуктов разложения от образца. Калориметрическая ячейка помещалась в металлический сосуд постоянного давления, изготовленный на базе самоуплотняющейся калориметрической бомбы типа ЛБС, и подключалась с помощью специальных электрических контактов к блоку управления электротермографа. Методика проведения опытов и расчета скорости тепловыделения описана в работе [5].

Кривые на рис. 1 иллюстрируют изменение скорости тепловыделения гексогена со временем в ходе реакции при различных давлениях газа. Видно, что на начальной стадии нагрева регистрируются два эндоэффекта. Начало первого соответствует $T = 204^\circ\text{C}$, поэтому естественно предположить, что он обусловлен плавлением гексогена. Однако с ростом давления от $0,1$ до $0,4$ МПа величина этого эндоэффекта снижается от 127 до 37 Дж/г. Как показали специально поставленные опыты, это происходит в результате испарения появляющейся жидкой фазы, скорость которого снижается с увеличением давления, и при $p \geq 0,35 \div 0,4$ МПа, $T > T_{\text{пл}} = 204^\circ\text{C}$ гексоген ведет себя как трудно летучее ВВ. Это обстоя-

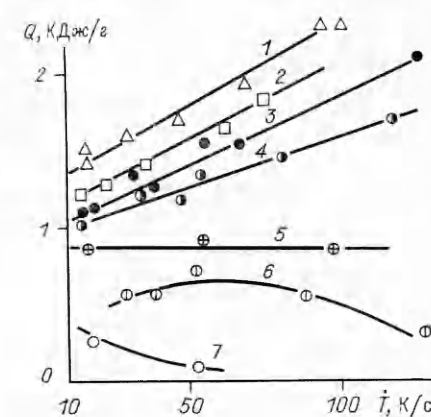
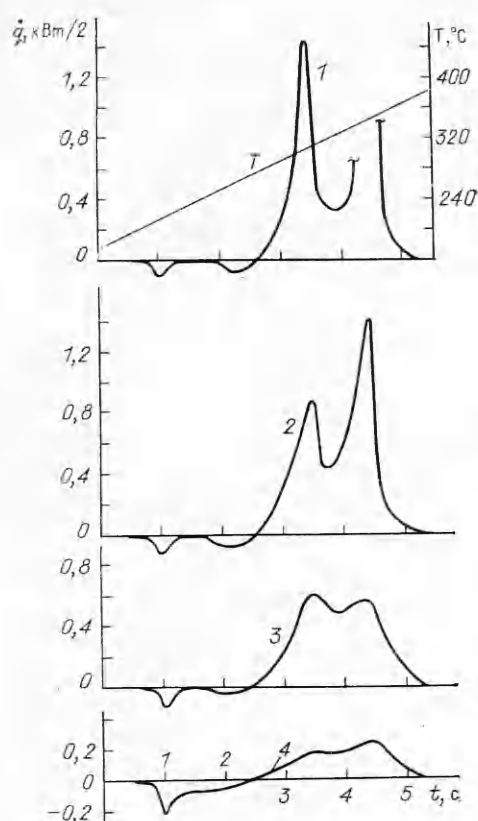


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта реакции термического разложения гексогена от скорости нагрева и давления.
 p , МПа: 1 — 3,5, 2 — 3,0, 3 — 2,0, 4 — 1,0, 5 — 0,5, 6 — 0,1, 7 — 0,05.

Рис. 1. Термограммы термического разложения гексогена, нагреваемого со скоростью 37 К/с в атмосфере азота.
 p , МПа: 1 — 2,0, 2 — 1,0, 3 — 0,5, 4 — 0,1.

тельство дает основание считать, что $Q = 37$ Дж/г соответствует теплоте плавления гексогена, что хорошо согласуется с величиной, определенной в [11]. По этой же причине можно предположить, что второй эндотермический эффект обусловлен не фазовыми превращениями, а химическими (по-видимому, эндотермической реакцией отрыва нитрогруппы NO_2 от молекулы гексогена).

Характерная особенность дальнейшего развития процесса состоит в наличии на кривых $\dot{q} = f(t)$ двух максимумов, соответствующих двум последовательным стадиям процесса, которые с ростом давления разделяются во времени все более четко. Очевидно, что это — независимые реакции, скорость тепловыделения для которых по-разному зависит от внешнего давления. Так, при неизменной величине T максимальная скорость тепловыделения на первой низкотемпературной стадии увеличивается линейно с давлением, а на высокотемпературной $\dot{q}_{\text{max}} \propto p^2$. Таким образом, высокотемпературная стадия процесса более чувствительна к изменению давления и на ней наблюдается резкая смена режима протекания реакции при увеличении p и T от самоускоряющейся реакции без воспламенения типа вырожденного взрыва (см. рис. 1, 2—4) до воспламенения (см. рис. 1, 1). Высокотемпературная стадия по мере роста давления смещается во времени от низкотемпературной, т. е. начинается тогда, когда исходное вещество практически выгорело на низкотемпературной стадии.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые предположения относительно механизма разложения гексогена. В условиях проведенных опытов разложение начинается в жидкой фазе, причем растворенные газообразные продукты разложения способны взаимодействовать как с исходным веществом, так и между собой, увеличивая общую скорость распада [1, 12]. Благодаря малой толщине (40—50 мкм) жидкого реак-

ционного слоя активные газообразные продукты (NO_2 , CH_2O , HCN , HONO) разложения жидкой фазы могут сравнительно легко покидать его и реагировать между собой в газовой фазе с выделением тепла и образованием конечных продуктов (CO , CO_2 , H_2O , NO) [6]. При $p \approx 0,1$ МПа скорость этих газофазных процессов сравнительно невелика, поэтому они не оказывают существенного влияния на регистрируемую скорость тепловыделения гексогена.

Рост давления способствует увеличению концентрации растворенных в расплаве активных газообразных полупродуктов распада (автокатализаторов), что приводит к дополнительному ускорению разложения. При этом уменьшается скорость диффузии активных газообразных продуктов от поверхности расплава гексогена, что способствует их концентрации у границы раздела фаз и, следовательно, увеличению вклада гетерогенных (газ — жидкость) реакций в суммарную скорость распада.

Но более существенно с давлением повышается роль вторичных газофазных реакций, идущих с выделением тепла в тонком слое у поверхности расплава. Это должно выражаться в более полном химическом превращении вещества и в увеличении теплового эффекта реакции (рис. 2). В пользу этого предположения свидетельствуют также результаты исследования концентрационно-временных профилей первичных газообразных продуктов разложения ряда ВВ, нагреваемых со скоростью 110 К/с при различных давлениях инертного газа [7]. В частности, показано, что по мере повышения давления инертного газа от 1 до 1,5 МПа начальная концентрация химически активных продуктов разложения гексогена (NO_2 , CH_2O , HONO) в газовой фазе существенно снижается, а концентрация конечных продуктов распада (CO , CO_2 , H_2O) растет.

Таким образом, можно полагать, что наблюдаемая на опыте низкотемпературная экзотермическая стадия процесса обусловлена химическими реакциями в расплаве гексогена, в ходе которых выделяется в зависимости от давления и скорости нагрева лишь 0,4—0,6 кДж/г тепла. Вторичные реакции в газовой фазе, имеющие, по-видимому, цепочно-тепловую природу [8, 12] и, вероятно, гетерогенные процессы, определяют высокотемпературную стадию и связанную с ней остальную часть теплового эффекта реакции (см. рис. 2).

При повышенном давлении с увеличением скорости реакции в жидкой фазе создаются условия для пространственно-временного разделения стадий этого сложного процесса. Аналогичными явлениями, очевидно, можно объяснить и результаты опытов, описанных в [2, 3]. При невысоких p и T тепловое ускорение, вызванное этими реакциями на высокотемпературной стадии, компенсируется их кинетическим торможением, обусловленным выгоранием вещества, и процесс на этой стадии протекает без воспламенения.

С этих позиций становится понятным большой разброс в значениях теплового эффекта реакции разложения гексогена в конденсированной фазе: $Q = 2625$ [9], 2100 [10] и 570 Дж/г [11]. По-видимому, при определении скорости тепловыделения классическими методами термического анализа (ДТА, ДСК, микрокалориметрия) вклад газофазных реакций в результирующий тепловой эффект велик, поэтому в зависимости от условий газоотвода вблизи образца результаты измерений, зависящие от суммарного тепловыделения, могут существенно отличаться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовицкий Ф. И. Хим. физика, 1982, 1, 127.
2. Самойленко Н. Г., Винокуров А. А., Абрамов В. Г. и др. ЖФХ, 1970, 44, 1, 39.
3. Андрианова З. С., Вольперт А. И., Гончаров Е. П. и др. ФГВ, 1973, 9, 3, 409.
4. Штейнберг А. С., Слуцкер Б. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1970, 5, 4, 464.
5. Борисов В. П., Лаптенков Б. К., Григорьев Ю. Г. ФГВ, 1987, 23, 4, 56.
6. Oyumi Y., Brill T. V. Comb. Flames, 1985, 62, 3, 213.
7. Oyumi Y., Brill T. V. Ibid., 1987, 68, 2, 209.
8. Коробейничев О. П. ФГВ, 1987, 23, 5, 64.

9. Андреев К. К., Плясунов М. С. Теория взрывчатых веществ.— М.: Высш. шк., 1967.— Вып. 53.
10. Страковский Л. Г., Уляков П. П., Фролов Е. И. Горение конденсированных систем.— Черногловка, 1977.
11. Hall P. G. Trans. Farad. Soc., 1971, 67, 2.
12. Fifer R. A. Fundamentals of Solid Propellant Combust., 1984, Ch. 4.

Поступила в редакцию 1/IV 1988

УДК 536.46

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В ВОЛНЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

А. И. Кирдяшкин, О. К. Лепакова, Ю. М. Максимов, А. Т. Пак
(Томск)

Принципиальной особенностью гетерогенных реакций является зависимость скорости взаимодействия как от кинетических, так и от структурных факторов. К первым можно отнести параметры переноса и химических реакций, происходящих на межфазных границах, ко вторым — параметры, определяющие геометрические свойства реагирующих фаз: удельную реакционную поверхность, размер, форму частиц и др. При исследовании безгазового горения смесей порошков основное внимание обычно уделяется кинетическим факторам, которые в случае достаточно мелкодисперсных компонентов определяют наиболее существенные характеристики процесса. Расширение гранулометрического состава смеси ведет к заметному проявлению специфики гетерогенного взаимодействия в волне горения. Например, в результате капиллярного растекания крупных частиц легкоплавкого компонента между частицами тугоплавкого скорость горения и полнота превращения приобретают слабую чувствительность к изменению температуры [1, 2]; последовательное выгорание мелких, а затем крупных фракций реагентов обеспечивает своеобразную стадиюность химического превращения [3]. Для правильной оценки роли структурных факторов необходим учет не только морфологии исходных частиц, но и возможных структурных изменений смеси в волне горения. Последние применительно к безгазовому горению изучены недостаточно.

Цель настоящей работы — исследование связи закономерностей безгазового горения с меняющейся в ходе взаимодействия структурой реакционной смеси на примере системы Ti—В.

Для экспериментов использовались смеси порошков титана электролитического марок ПТЭМ-2, ПТЭС-0, ПТЭК-1 (в зависимости от необходимой дисперсности), бора аморфного (B_a) и кристаллического (B_k). Горение смесей проводилось в кварцевых оболочках с внутренним диаметром 15, толщиной стенок 1,5 мм в атмосфере аргона при избыточном давлении 6 атм. Скорость горения определялась методом фоторегистрации. Продукты сгорания изучали с использованием металлографического, микрорентгеноспектрального анализов на светооптическом микроскопе МИМ-8М, микроанализаторе Камебакс.

Капиллярное перераспределение легкоплавкого компонента. Ранее, при горении смеси титана с аморфным бором, установлено плавление частиц титана и капиллярное растекание расплава между частицами B_a [2, 4]. Последнее вследствие большого различия дисперсностей исходных компонентов приводит к существенной гомогенизации системы и интенсификации взаимодействия. Для прогнозирования реакционной способности системы в широком интервале соотношения дисперсности исходных частиц представляет интерес количественный анализ изменений однородности смеси после плавления металла.

Характер перераспределения легкоплавкого компонента под действием поверхностных сил моделировался на смеси B_k с алюминием.