

кого кислорода в сосуде. В первом случае температура жидкого кислорода в момент эксперимента была равной 90°K , во втором росла с повышением давления, соответствуя равновесной температуре испарения и контролировалась термопарой.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1. Скорости горения всех материалов растут с повышением давления почти по линейному закону. Кроме того, на величину скорости горения заметно влияние оказывает температура жидкого кислорода.

Линейная зависимость скорости горения от давления сохраняется для всех исследованных диаметров образца (рис. 2), однако углы наклона кривых уменьшаются с увеличением диаметра, вследствие чего кривые на графике располагаются расходящимся пучком.

На рис. 3 приведена фотография горящего образца текстолита в жидком кислороде при давлении 1 кг/см^2 . Видно, что горение происходит в газовом пузыре, образующемся при испарении жидкого кислорода. В связи с этим следует ожидать, что некоторые уже изученные закономерности горения твердых неметаллических материалов в газообразном кислороде будут наблюдаться и при горении в жидком кислороде. Подтверждением сказанного может служить параллельность кривых зависимости скорости горения фторопласта-4 от давления и температуры в газообразном и жидком кислороде (рис. 4).

Скорость горения фторопласта-4 в жидком кислороде несколько больше, чем в газообразном. Эта особенность, по-видимому, связана с интенсификацией процессов массообмена за счет кипения и испарения жидкого кислорода на границе жидкость — газовый пузырь, а также пульсаций стенок пузыря. Кроме того, если при горении в газообразном кислороде диффузия кислорода в зону реакции, лимитирующая скорость горения, затрудняется газообразными продуктами реакции, то при горении в жидком кислороде большая часть газообразных продуктов реакции конденсируется при температуре жидкого кислорода, не участвуя во флегматизации процесса горения.

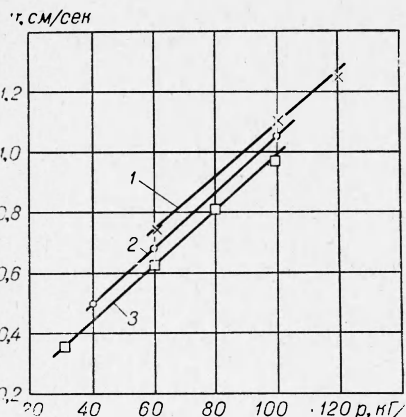


Рис. 4. Зависимость скорости горения фторопласта-4 от давления.

1 — в жидком кислороде при $T \sim 90^{\circ}\text{K}$; 2 — в газообразном кислороде при $T \sim 293^{\circ}\text{K}$; 3 — в газообразном кислороде над поверхностью жидкого кислорода при $T \sim 90^{\circ}\text{K}$.

Поступила в редакцию
15/V 1972

УДК 621.791.1+662.222

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ НА СКОРОСТЬ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

А. Н. Киселев, В. И. Плюснин, А. В. Болдырева, А. А. Дерибас, В. В. Болдырев
(Новосибирск)

Влияние предварительной механической обработки (прессования, растирания) на реакционную способность перхлората аммония уже было показано в работах [1—3]. В связи с этим представляло интерес выяснить, каким образом предварительная обработка ударно-волновым сжатием может повлиять на скорость термического разложения и горения перхлората аммония. Обработку перхлората проводили в вакуумной взрывной камере, давление перед экспериментом в которой устанавливалось равным $0,05\text{ бар}$.

Перхлорат аммония насыпной плотности помещали в стальную ампулу, разрез которой показан на рис. 1. Нагружение производилось плоскими ударными волнами при контактном взрыве заряда аммонита № 6ЖВ диаметром 90 и высотой 200 мм. Толщина верхней пластины, отделяющей заряд ВВ от перхлората аммония, равнялась 25 мм. Согласно оценкам, приведенным с использованием данных по ударной сжимаемости железа [4], а также результатов работы [5], давление в ударной волне на границе сталь — ВВ составляло 125 кбар . Параметры ударной волны, распространяющейся по перхлорату аммония, не измерялись.

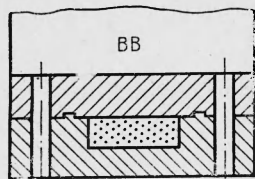


Рис. 1. Схема ампулы для обработки перхлората аммония ударной волной.

Дифференциально-термический анализ обработанных таким образом образцов был проведен с использованием дериватографа системы Эрдей—Пуалик. Величина навески перхлората 1 г, скорость нагрева 1 град/мин. Полученные кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрические кривые (ТГ) для обработанного ударной волной порошка перхлората аммония показаны на рис. 2. На этом же рисунке для сравнения приведены термограмма и термогравиметрическая кривая необработанного перхлората.

Вид термограммы необработанного перхлората соответствует обычным термограммам перхлората аммония, приводимым в литературе. При 240°С виден четкий эндоэффект, соответствующий фазовому превращению в перхлорате аммония. Два экзоэффекта после фазового превращения относятся к низкотемпературному и высокотемпературному разложению перхлората аммония. Этим областям разложения соответствуют две точки перегиба на термогравиметрической кривой (рис. 2, а).

Обработка перхлората ударной волной приводит к значительному смещению первого экзопика в область более низких температур. Низкотемпературное разложение в этом случае начинается до фазового перехода, в области 200—210°С. На кривой ДТА (рис. 2, б) видно наложение экзопика, соответствующего термическому разложению перхлората, и эндоэффекта, соответствующего фазовому превращению ромбической модификации перхлората в кубическую.

Никаких аномалий в протекании фазового превращения перхлората аммония, которые обычно имеют место при высоких статических давлениях [6] в обработанных ударной волной образцах, не наблюдалось.

Гораздо меньшие изменения происходят в результате обработки ударной волной с экзопиком на кривой ДТА и точкой перегиба на кривой ТГ, соответствующим высокотемпературному разложению перхлората. Результаты сопоставления скоростей горения модельных смесей полистирола с обработанным и необработанным ударной волной перхлоратом аммония показали, что обработка не оказывает существенного влияния на скорость горения. Эти данные находятся в соответствии с существующими представлениями о ведущем влиянии процессов высокотемпературного разложения перхлората аммония на его горение [7] (см. таблицу).

Для того, чтобы выяснить, не связано ли изменение термической устойчивости обработанного ударной волной перхлората аммония с изменением его химического состава, в частности с появлением хлорат иона в результате частичного разложения, как это имеет место, например, при предварительной радиационной обработке, образцы перхлората аммония после обработки подвергали химическому анализу и снимали их ИК-спектр. Однако никаких изменений ни в химическом составе обработанного перхлората, ни в характере ИК-спектров по сравнению с необработанным обнаружено не было. На основании этого был сделан вывод, что изменения, происходящие в перхлорате аммония и приводящие к повышению его реакционной способности, носят в основном физический характер.

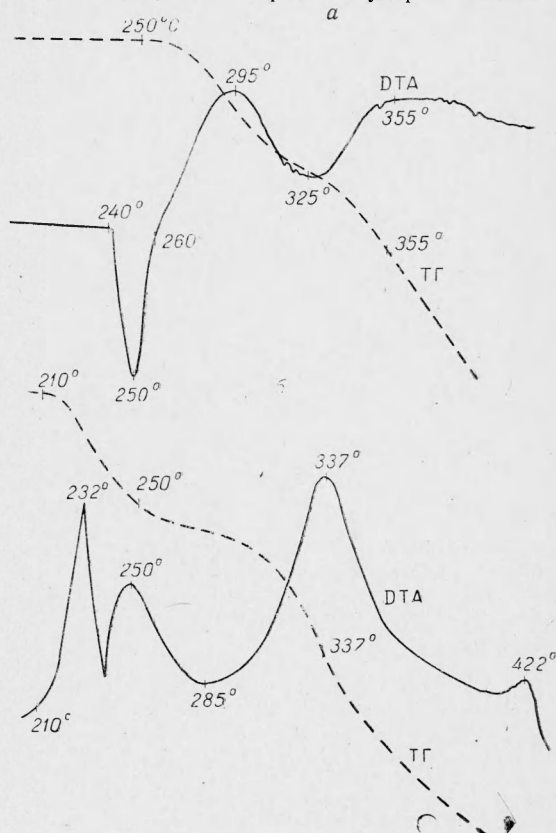


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ для необработанного (а) и обработанного (б) ударной волной перхлората аммония.

Таким образом, предварительная обработка ударной волной приводит к сильным изменениям температуры начала низкотемпературного термического разложения и не отражается существенным образом ни на протекании фазового превращения, ни на высокотемпературном разложении перхлората аммония.

Такой характер полученных экспериментальных данных может быть понят, если предположить, что обработка ударной волной приводит к изменению плотности дислокаций в перхлорате аммония и такой перегруппировке их, которая увеличивает число пор. Согласно [8], механизм низкотемпературного разложения перхлората аммония обусловлен накоплением в порах хлорной кислоты, ее распадом и взаимодействием продуктов распада с еще непрореагировавшим перхлоратом аммония. Поэтому увеличение числа пор должно приводить к увеличению скорости низкотемпературного распада перхлората и сдвигу температуры начала реакции в область низких температур.

Поскольку основным процессом, ответственным за высокотемпературное разложение, является сублимация со всей поверхности перхлората и последующее взаимодействие продуктов сублимации в газовой фазе и в адсорбированном на поверхности слое, а в результате обработки ударной волной существенного изменения поверхности кристаллов перхлората не происходит, влияние ударной волны на высокотемпературные разложения не наблюдается. С этих же позиций, по-видимому, могут быть объяснены и полученные результаты по отсутствию влияния обработки ударной волной и на скорость горения смесей на основе перхлората аммония.

ПХА + ПС*	p, кг/см ²			60
	10	20	40	
Необработанный ПХА	4,56	6,64	9,84	12,16
Обработанный ПХА	4,16	6,25	9,53	11,6

* Образцы размером 4×4×40 мм готовились из стехиометрической смеси перхлората аммония с полистиролом (размер частиц 100—200 мк) глухим прессованием. Сжигание проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере азота.

Поступила в редакцию
2/VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Galwey, P. W. Jacobs. Proc. Roy. Soc., 1960, A, 254, 454.
2. H. Osada, R. Sakamoto. Kogyo, Kagaku Kyokasishi, 1963, 24, 236.
3. В. И. Ерочкин, В. И. Плюснин. Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. по механизму и кинетике химических реакций в твердой фазе. Свердловск, 1971, стр. 51.
4. Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М., «Мир», 1965.
5. А. А. Дерибас. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск, СО изд-ва «Наука», 1972.
6. P. W. Richter, C. W. Ristorsins. J. Solid. state chemistry, 1971, 3, 435.
7. M. L. Vergard. Entropie, 1971, 40, 4.
8. В. В. Болдырев, Ю. П. Савинцев и др. Кинетика и катализ, 1970, 11, 1131.

УДК 662.215.1

О КОНВЕКТИВНОМ МЕХАНИЗМЕ ГАШЕНИЯ ПЛАМЕНИ ЛЕТУЧИХ ВВ В ПОЛЕ МАССОВЫХ СИЛ

В. С. Бабкин, С. С. Хлевной
(Новосибирск)

Известно, что при горении газов свободная конвекция в значительной мере влияет на устойчивость пламени вблизи пределов его распространения [1]. Она приводит к сужению области воспламенения при перегрузках [2] и является одной из основных причин появления верхнего предела по давлению в ограниченном объеме [3]. Наконец, конвекция может играть определяющую роль в механизме гашения пламени в неограниченном пространстве [4].

При горении конденсированных веществ характер и эффективность влияния поля массовых сил зависят как от величины и направления поля, так и от физико-химических