

Обсуждение результатов

Низкоскоростной двухфазный режим детонации может объясняться абляционным горением неустойчивого испаряющегося слоя вещества. Этот механизм возможен в пористых зарядах унитарного топлива при больших плотности газа и относительной скорости. Область малых скоростей обдува, когда эрозионное воздействие отсутствует, изложенная теория не описывает. По-видимому, должны существовать критические условия, при которых включается механизм неустойчивости. Эксперимент и расчет показывают, что толщина зоны реакции порядка $10l \approx 3$ мм. В зарядах большего диаметра можно ожидать искривления фронта волны, которое приводит к ее ускорению.

Следует отметить возможность альтернативного механизма, по которому в области максимального сжатия происходит дробление частиц с увеличением поверхности горения. Отсутствие экспериментальных данных не позволяет пока замкнуть эту модель.

Поступила в редакцию 2/III 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Андреев, П. И. Зубков, Л. А. Лукьянчиков и др.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 10. Новосибирск, ИГ СО АН СССР, 1972.
2. В. В. Андреев, Л. А. Лукьянчиков. ФГВ, 1974, 10, 6, 912.
3. В. В. Андреев, Л. А. Лукьянчиков.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 7, Новосибирск, ИГ СО АН СССР, 1971.
4. В. В. Андреев.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 29. Новосибирск, ИГ СО АН СССР, 1977.
5. В. В. Андреев, Л. А. Лукьянчиков, В. В. Митрофанов, В. С. Тесленко. ФГВ, 1980, 16, 5, 153.
6. А. Ф. Беляев, В. К. Боболев, А. К. Коротков и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
7. М. М. Бойко, В. М. Грамаренко, В. С. Соловьев.— В кн.: Детонация. Черногловка, 1977.
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
9. Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.
10. M. K. Razdan, K. K. Kuo. AIAA J., 1979, 17, 11, 1225.
11. Л. М. Милл-Томсон. Теоретическая гидродинамика. М.: Мир, 1964.
12. В. М. Ерошенко, А. Л. Ермаков, А. А. Климов и др. МЖГ, 1971, 1, 162.
13. Р. И. Нигматулин. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
14. Р. И. Нигматулин, П. Б. Вайнштейн, И. М. Ахатов.— В кн.: Детонация. Черногловка, 1977.

О РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А. Н. Коваленко, Г. В. Иванов, В. Ф. Усов

(Томск)

Известно, что разложение веществ при ударно-волновой обработке специфично, конечные продукты реакции по составу часто иные, чем в случае медленного нагревания. Есть отличия и в характере влияния каталитических добавок на эти процессы [1]. Разложение перхлората калия $KClO_4$ при ударном сжатии ранее не изучалось, тем более — нет данных о влиянии примесей на эту реакцию. Вместе с тем известно [2], что термораспад $KClO_4$ в смесях с добавками может значительно ускоряться.

В настоящей работе изучалось влияние добавок мелкодисперсных металлов — Mg, Al, Fe, Cr, Ni на разложение $KClO_4$ под действием удар-

ных волн. В опытах использовались перхлорат калия марки Ч с заданными размерами частиц (δ) и его смеси с металлами. Для Al, Fe, Cr и Ni δ составило не более 25 мкм, для Mg $\delta = 50 \div 150$ мкм. Массовое содержание металла в смеси g изменялось в широких пределах.

Ударно-волновую обработку образцов проводили по известной методике [3] с использованием плоских стальных ампул. Образцы заданной пористости m прессовали в виде цилиндрических таблеток диаметром 20 и высотой $\sim 2,5$ мм. Давление p на фронте ударной волны (УВ), входящей в образец, определяли при помощи манганинового датчика давления [4, 5]. Среднеквадратичная ошибка при измерении величины p составляла не более $\pm 7,5\%$.

После обжарки ампулы вскрывали, и их содержимое изучали визуально с помощью микроскопа, подвергали рентгенофазовому, рентгеноструктурному и химическому анализам по известным методикам [6, 7]. Степень разложения перхлората (α) оценивалась по содержанию иона ClO_4^- в продуктах до и после опыта потенциометрическим методом при помощи ионселективных электродов [8] с ошибкой не более $\pm 3,3\%$. Рентгенофазовый и химический анализы образцов чистого KClO_4 , обработанного УВ в ампуле давлением до 13,2 ГПа, показали, что после такой обработки на дифрактограммах наблюдается незначительное изменение интенсивности полос поглощения, а в продуктах присутствуют следы Cl^- .

Визуальное изучение этих образцов с помощью микроскопа позволило установить, что данные изменения связаны с процессами плавления и разложения образца в основном в приконтактных зонах: на поверхности образца — в контакте с крышкой и по периметру — в контакте со стенками ампулы.

Вид термограммы KClO_4 , обработанного УВ, как правило соответствовал обычным термограммам, приводимым в литературе для необработанного вещества (см. рис. 1, а). Результаты оценки степени разложения KClO_4 в присутствии металлов (стехиометрические смеси) приведены в табл. 1, где видно, что перхлорат при ударном сжатии ведет себя активно со всеми изученными металлами, кроме никеля.

В смесях с Mg, Al, Fe ($\delta < 150$ мкм, $m = 0,11 \div 0,13$) процесс сопровождается окислением металла, причем, как показали результаты химического анализа, Mg, Fe почти полностью переходят в оксиды. Качественно картина этого процесса хорошо прослеживается визуально на при-

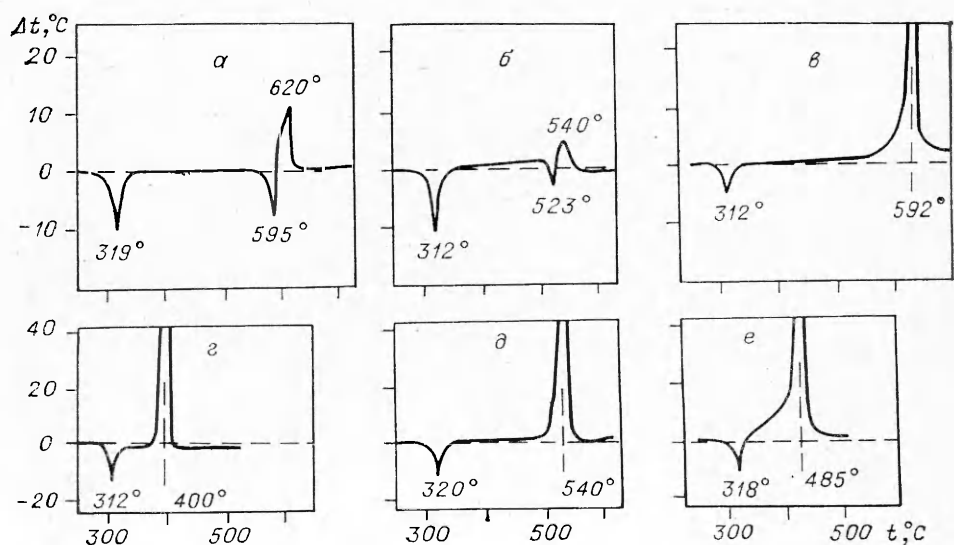


Рис. 1. Термограммы нагрева KClO_4 (а) и его смесей с никелем (б), алюминием (в), хромом (д), магнием (е) и железом (е).

мере образования в ампуле оксидов металлов при ударном сжатии смесей с магнием и железом (рис. 2). В первом случае ($p = 8,6$ ГПа) продукты реакции смеси $KClO_4 + Mg$ (рис. 2, *a*) представляли собой белый плотный осадок оксида магния, на поверхности которого легко просматривались отдельные расплавленные зерна хлористого калия. Во втором ($p = 13,2$ ГПа) — оксиды железа (рис. 2, *б*) в виде пористых окатышей черного цвета (размером до 2—3 мм) распределены по всему объему ампулы среди расплава KCl , окрашенного местами в красновато-бурый цвет. Результаты рентгеноструктурного и химического анализов показывают, что в данном случае имеет место образование вюститита и закиси окиси железа.

Реакции в смесях с Al возбуждаются труднее и наиболее интенсивно протекают при давлении $\sim 13,2$ ГПа и содержании металла более 20%. При меньших нагрузках и меньшем содержании Al реакций либо нет совсем, либо они носят локальный характер, ограничены узкой зоной контакта крышка ампулы — образец и сопровождаются интенсивной эрозией материала ампулы [9]. В последнем случае химический анализ показывает наличие значительного количества железа в остатках образца.

Влияние хрома на разложение $KClO_4$ при ударном сжатии специфично. После ударного сжатия в ампуле (рис. 3, *a*) среди расплава желто-оранжевых продуктов обнаруживается неокисленный хром в виде спекшихся гранул размером до 2 мм. Одновременно на крышке ампулы обнаруживаются следы пылевидного оксида хрома III, а также часть зерен хрома, окаймленных ореолами темно-зеленого оксида (рис. 3, *б*). Наиболее полное разложение перхлората в смеси с хромом (50%) при ударном сжатии $p = 13,2$ ГПа достигается при пористости образца $m = 0,13$ (табл. 2). Следует при этом отметить, что на полноту разложения $KClO_4$ влияет не только пористость образца, но и дисперсность (δ) порошков. Химический анализ ударно-сжатых образцов подтверждает микроскопические наблюдения: в образцах присутствуют металлический хром (до 17%) и оксид хрома III. Кроме этого в продуктах установлено наличие соединений хрома VI, что говорит о сложности протекающих процессов.

Добавка порошка никеля, согласно визуальным наблюдениям и данным химического анализа, на разложение $KClO_4$ при ударно-волновой обработке влияния не оказывает. Однако термограмма и визуальные наблюдения в микроскоп за поведением смеси $KClO_4 + Ni$ при мед-

Таблица 1

Степень разложения $KClO_4$ в смесях с мелкодисперсными металлами при ударном сжатии ($\delta < 150$ мкм, $m = 0,11 \div 0,13$)

Металл	p , ГПа	α , %
Магний	8,6	83,2
Алюминий	8,6	65,3
Хром	13,2	99,8
Железо	13,2	96,1
Никель	13,2	Нет разложения

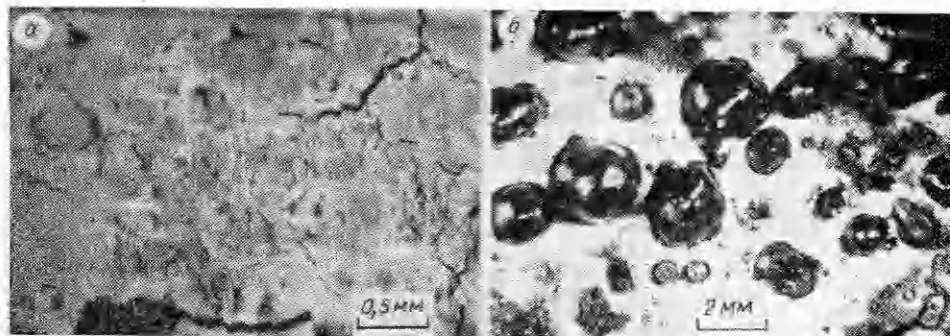


Рис. 2. Образование оксидов магния (*a*) и железа (*б*) в ампуле при ударном сжатии смесей $KClO_4$ с магнием и железом.

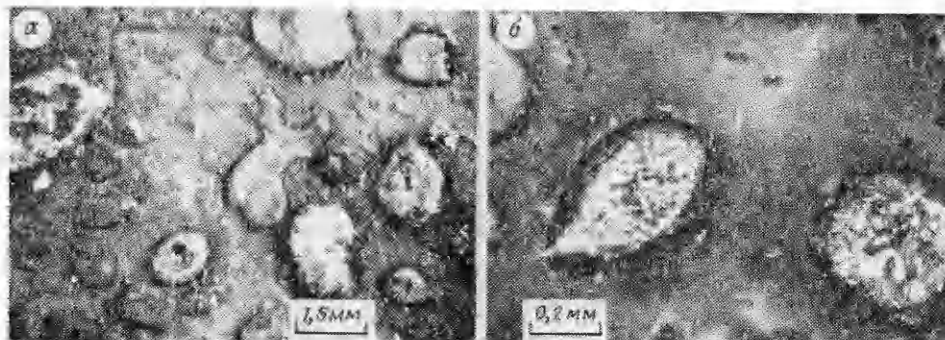


Рис. 3. Образование спеков неокисленного хрома в ампуле при ударном сжатии смеси $\text{KClO}_4 + \text{Cr}$; $p = 13,2$ ГПа.

ленным нагреванием (см. рис. 1, б) свидетельствуют о взаимодействии компонентов, сопровождающемся образованием плавких продуктов при 523°C и пониженным экзотермическим эффектом. В целом, как известно и наглядно иллюстрируется рис. 1, ДТА служит критерием объективной оценки химической активности компонентов в смесях при нагревании в разных условиях, в том числе и при ударно-волновом нагружении.

Действительно, обработка взрывом в ампулах сохранения приводит к разогреванию веществ. Известно [10, 11], что это является результатом интенсивных деформаций частиц и возникновения локальных очагов разогрева в образце при распространении по нему УВ. В случае однородного образца (чистый KClO_4) наибольшие температуры развиваются на границах раздела, т. е. в областях контакта образец — крышка и стенки ампулы, что и отмечено выше. В смесевой системе, где один из компонентов окислитель, а другой активный восстановитель, кроме этого существенную роль играют очаги разогрева на границах контакта частиц металла и окислителя [11]. Так как порошки металлов при нагревании в окислительных средах способны окисляться и сгорать в разной степени, то дальнейший ход процесса в смеси после прохождения УВ определяется их физико-химическими свойствами. Комплексный анализ продуктов в ампуле после взрывной обработки и данные ДТА свидетельствуют о следующем.

Как известно [12], алюминий имеет высокую температуру воспламенения (более 800°C) и по данным ДТА (см. рис. 1, в) ни он, ни его оксид на разложение KClO_4 никакого влияния не оказывают. Смесь вспыхивает при 592°C , т. е. только тогда, когда начинается интенсивное экзотермическое разложение перхлората. Поскольку при взрывной обработке в наших условиях воспламенение смеси $\text{KClO}_4 + \text{Al}$ начинается при $p = 13,2$ ГПа, а при меньших нагрузках очагов разложения в зоне контакта образца с крышкой недостаточно для воспламенения всей таблетки, то можно предположить, что только при этом давлении температура внутри образца в очагах разогрева начинает превышать температуру разложения окислителя (590°C), что и приводит к интенсивной реакции. Следует отметить однако, что указанное давление подобрано экспе-

Таблица 2

Массовая доля (%) продуктов реакции в смеси перхлората калия с хромом (50 %) при ударном сжатии ($p = 13,2$ ГПа)

m	δ , мкм	KClO_4	KCl	CrO_4^{2-}	Cr	Оксиды Cr , Fe	α , %
0,13	150	0,08	21,3	8,40	3,50	62,5	99,8
0,50	150	4,23	16,5	5,10	17,2	57,3	91,5
0,50	150—250	6,54	11,5	3,03	16,4	60,4	86,9

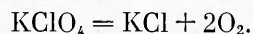
риментально и является пороговым для воспламенения смеси $\text{KClO}_4 + \text{Al}$ в условиях эксперимента.

По данным ДТА магний каталитического влияния на разложение KClO_4 не оказывает, об этом же свидетельствует анализ состава продуктов в ампуле: пылевидный MgO и оплавленные гранулы KCl , т. е. никаких побочных процессов не протекает. Порошок магния имеет относительно низкую температуру воспламенения -540°C [12], поэтому в отличие от смесей с Al в смесях KClO_4 с магнием ведущей является реакция окисления металла, теплота которой способствует ускорению разложения KClO_4 как при медленном нагревании при достижении 540°C , так и при ударном нагружении. Это подтверждается результатом эксперимента: реакции в смеси $\text{KClO}_4 + \text{Mg}$ инициируются при $p = 8,6$ ГПа. Для железа характерна легкая окисляемость в присутствии хлорсодержащих соединений, известно и сильное каталитическое действие его соединений, особенно оксидов, на разложение перхлоратов.

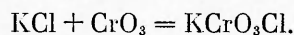
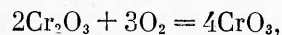
Согласно данным ДТА, экзотермический процесс в смеси $\text{KClO}_4 + \text{Fe}$ начинается уже при 320°C и постепенно ускоряется до интенсивного ярко-красного свечения смеси. По-видимому, это ускорение связано с нарастанием количества оксидов железа в смеси, а на последних стадиях вклад вносит и теплота окисления. Развиваемая температура явно превосходит 1500°C , так как оксиды железа оплавляются и силами поверхностного натяжения собираются в крупные капли (см. рис. 2, б). В случае хрома катализ разложения KClO_4 выражен наиболее отчетливо, об этом говорит яркая вспышка при нагревании смесей с содержанием хрома более 25%, а также наличие значительных количеств сплавленного, но неокисленного металла. Визуальными наблюдениями в микроскоп при медленном нагревании смеси KClO_4 с малым содержанием хрома ($g = 3 \div 5\%$) в ней фиксируется протекание реакции с образованием желтовато-оранжевого расплава. При стехиометрическом и избыточном содержании хрома основным продуктом является оксид хрома III темно-зеленого цвета.

На поведение KClO_4 при ударном сжатии в смесях с хромом большое влияние, по-видимому, также оказывает процесс локализации реакционных зародышей и скорость массопереноса от одного реагента (KClO_4) к другому (металлу) через промежуточный продукт — оксид металла, который накапливается на границе контакта частиц. Накопление оксида хрома III в точках соприкосновения с частицами KClO_4 ускоряет процесс его разложения. Можно предположить, что в этих условиях скорость разложения KClO_4 значительно превышает скорость массопереноса, о чем и свидетельствуют данные экспериментов, в которых металлический хром оставался в виде спеков, окаймленных оксидом хрома III, среди расплава желтовато-оранжевого цвета. О влиянии поверхности частиц на степень разложения KClO_4 также наглядно свидетельствуют данные табл. 2.

Дополнительные эксперименты показали, что при медленном нагревании Cr_2O_3 также реагирует с KClO_4 с образованием желтовато-оранжевых продуктов. Химическим анализом установлено, что в водных растворах этих продуктов, как и в содержимом ампул, после обработки взрывом имеется хромат-ион. Его появление можно объяснить следующим. Термораспад KClO_4 в присутствии восстановителей [12] идет по уравнению



Выделяющийся кислород взаимодействует на поверхности хрома, образуя оксид хрома III, который в данных условиях (высокое давление и температура, наличие хлорида калия и кислорода) способен образовывать хлорхромат калия [13] по реакциям:



Вероятно, появление хлорхромата калия подтверждается специфическим желтовато-оранжевым окрашиванием расплава. Не исключается возможность и образования непосредственно хромата калия. При химическом анализе хлорхромат калия растворяется в воде с образованием хроматионов, по которым и фиксировалось содержание хрома VI в образцах.

Из изложенного следует, что ускорение процесса разложения $KClO_4$ при нагревании связано с окислением хрома и с реакциями, протекающими между Cr_2O_3 и $KClO_4$, между Cr_2O_3 и кислородом с образованием промежуточного продукта CrO_3 . Оксиды хрома оказываются очень сильными катализаторами разложения $KClO_4$, причем эффективно действующими в малых количествах. Поэтому при достаточно больших примесях (более 15—20%) как хром, так и образовавшийся Cr_2O_3 не успевают окислиться до оксида хрома VI.

Взаимодействие никеля с перхлоратом приводит к противоположным результатам. Это взаимодействие, отчетливо наблюдаемое визуально, идет с поглощением тепла (см. рис. 1, б), вероятно, вследствие образования плавких соединений невыясненного пока состава, в результате сильно снижается общий тепловой эффект реакции и тормозится процесс разложения перхлората.

Таким образом установлено, что наблюдаемое влияние примесей металлов связано с характером их химических реакций с перхлоратом, что может как ускорять так и ингибировать процесс разложения.

Поступила в редакцию 10/1 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, В. Е. Зарко, А. А. Дерибас. Химия высоких энергий, 1967, 1, 2.
2. Б. И. Хорунжий, К. Г. Ильин. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1972, 15, 2.
3. А. Н. Киселев, В. И. Плюсин и др. ФГВ, 1972, 8, 4.
4. Г. И. Канель. Деп. № 477—74, ВИНТИ, 1974.
5. А. В. Ананьин, О. Н. Бреусов и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
6. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
7. В. Ф. Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966.
8. Р. Дарст.— В кн.: Ионселективные электроды. М.: Мир, 1972.
9. Г. В. Иванов, А. Н. Коваленко.— В кн.: Детонация. Черногловка, 1981.
10. Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьяков и др. ФГВ, 1975, 11, 6.
11. С. С. Бацанов.— В кн.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черногловка, 1978.
12. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
13. А. Г. Салли, Э. А. Брэндс. Хром. М.: Металлургия, 1971.

РАЗЛОЖЕНИЕ ВВ В УСЛОВИЯХ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ

В. С. Соловьев, А. Н. Исаев, И. Ф. Кобылкин

(Москва)

Результаты исследований возбуждения и развития химической реакции в гетерогенных ВВ за фронтом инициирующей ударной волны (УВ) показывают существенное влияние спада давления в волнах разгрузки на скорость разложения ВВ. При определенных условиях не исключена возможность прекращения начавшейся химической реакции [1—5]. В работе [1] это явление объясняется аналогично срыву химической реакции для гомогенных ВВ, подверженных ударно-волновому воздействию, за счет быстрого изменения плотности и температуры. При давлениях порядка 2 ГПа, для которых наблюдается отмеченное явление, ударно-волновой гомогенный разогрев ВВ составляет примерно несколько десятков градусов [6], что явно недостаточно для реакции ВВ.