

## ЛИТЕРАТУРА

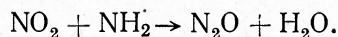
1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. СССР № 255221, 1967.
2. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, V. M. Schkiro. Fr. pat. № 7014363, 1970.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 366.
4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых металлических образцов в газообразном азоте. Отчет ФИХФ, Черноголовка, 1971.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ФИХФ, Черноголовка, 1970.
6. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 905.
7. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
8. V. Post, F. Glaser. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1050.
9. Ю. Б. Кузьма, В. И. Лах и др. Изв. АН СССР. Металлы, 1965, 6, 127.
10. Ю. В. Ворошилов, Ю. Б. Кузьма. Порошковая металлургия, 1967, 6, 49.
11. Н. Новотны. Monatshefte für Chemie, 1961, 92, 393.
12. Н. В. Черкашина и др. В сб. «Высокотемпературные неорганические соединения». Киев, 1965, стр. 421.
13. Ю. В. Ворошилов, Ю. Б. Кузьма. Порошковая металлургия, 1969, 11, 95.
14. F. W. Glaser a. o. J. Metals, 1953, 50, 258.
15. В. М. Ромашов. Автореф. канд. дисс., ВИАМ, 1968.
16. H. L. Schick. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, N. Y.—London, 1966, 1, 2.

УДК 662.215.1

## ОБ ИНГИБИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

*А. П. Глазкова*  
(Москва)

Первичной реакцией при горении перхлората аммония (ПХА) является его диссоциация на аммиак и хлорную кислоту [1], последующие реакции между которыми могут привести к образованию окислов азота в качестве промежуточных продуктов горения. В работе [2] было показано, что количество образующихся окислов азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) падает при увеличении давления от атмосферного до 140 ат более чем в два раза. Источником образования  $\text{N}_2\text{O}$ , например, может послужить реакция восстановления  $\text{NO}_2$  за счет радикала  $\text{NH}_2$  [3,4]



Возможность протекания подобных реакций отмечена и в работе [2].

Один из путей замедления процесса горения перхлората аммония заключается в добавлении к нему восстановителей [1, 5]. Некоторые из стабилизаторов термической стойкости порохов, способные связывать окислы азота даже при комнатной температуре, например дифениламин, оказались эффективными и при ингибировании горения перхлората аммония [1, 6].

Целью настоящей работы было более детальное изучение влияния восстановителей на закономерности горения перхлората аммония в широком диапазоне давлений по методике, отработанной ранее [7].

Прежде всего следует отметить специфичность действия добавок органической природы в данном случае. Поскольку перхлорат аммония

является сильным окислителем, то при горении его с восстановителями последние могут принимать участие в процессе горения в качестве горючего. В связи с этим предварительно были поставлены опыты по проверке влияния количества добавки и материала оболочки на закономерности горения перхлората. В качестве добавки был взят поливинилхлорид в количестве 0,1; 1 и 5%, а оболочкой служили плексигласовые трубки, покрытые слоем малогорючего перхлорвинилового лака и без него.

Результаты опытов, представленные на рис. 1, показывают<sup>1</sup>, что при добавлении 1% поливинилхлорида (рис. 1, а) в области давлений 50—500 ат скорости горения смеси как в обычных плексигласовых трубках, так и в трубках, покрытых перхлорвиниловым лаком, совпадают,

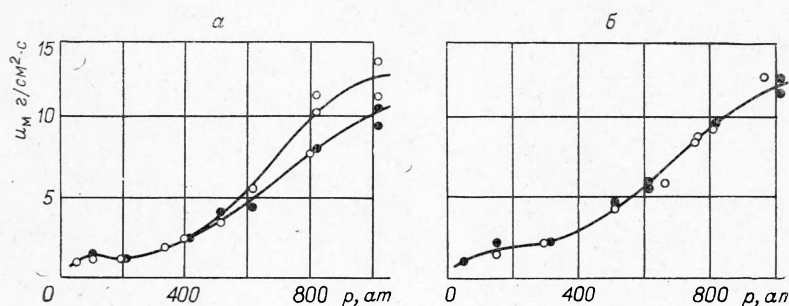


Рис. 1.

однако при давлениях выше 600 ат смесь в непокрытых плексигласовых трубках горит на 20—30% быстрее. Эти результаты находятся в согласии с выводами работы [8]: скорость горения чистого перхлората при давлениях до 500 ат не зависела от материала оболочки, а при более высоких давлениях определялась взаимодействием перхлората с материалом оболочки в зоне контакта по поверхности.

При добавлении 5% поливинилхлорида (рис. 1, б) материал оболочки не влиял на скорость горения. Это свидетельствует о том, что не реакция взаимодействия смеси со стенкой оболочки, а реакция, протекающая в объеме, определяет скорость горения системы. Исходя из этих результатов, в дальнейшем все опыты с перхлоратом, содержащим менее 5% добавок, проводились в плексигласовых трубках, покрытых перхлорвиниловым лаком.

За критерий эффективности действия изучаемых добавок принят, как и ранее, коэффициент ингибирования —  $In$ , равный отношению скоростей горения чистого и ингибированного перхлората.

#### Влияние содержания восстановителей жирного ряда на скорость горения перхлората аммония

Известно, что аммиак не реагирует при обычной температуре с окислами хлора, а при добавлении метана окислы хлора реагируют сначала с аммиаком [9]. Поэтому в качестве восстановителей были выбраны амины с небольшим содержанием углерода в молекуле: мочевины, оксамид, дициандиамида. По данным Саттона и др. [10], при добавлении к топливу на основе перхлората аммония 6% оксамида скорость горения уменьшалась в 1,37 раза.

На рис. 2 представлены результаты опытов по влиянию содержания оксамида на скорость горения перхлората аммония. Добавление к перхлорату 1% оксамида не отразилось практически на нижнем пределе

<sup>1</sup> Черные точки относятся к опытам в плексигласовых трубках, покрытых полихлорвиниловым лаком.

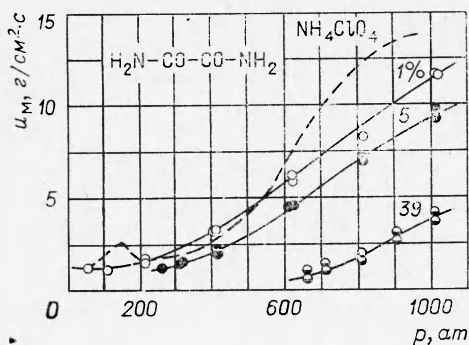


Рис. 2.

горения по давлению, наибольшее уменьшение скорости горения примерно вдвое наблюдалось при давлении 150 ат в области аномалий на кривой  $u(p)$  для перхлората аммония, скорость его горения в присутствии 1% оксамида даже несколько возрастала. Увеличение добавки до 5% привело к повышению нижнего предела горения по давлению с 50 до 250 ат и к более резкому снижению скорости горения. Наконец, близкая к стехиометрии смесь (39% оксамида, кислородный баланс 3,7%) начинала гореть лишь при давлении  $\sim 650$  ат и горела со скоростью, втрое меньшей, чем горит в этих условиях перхлорат аммония<sup>1</sup>.

Аналогичная картина наблюдалась и при добавлении к перхлорату аммония мочевины. На рис. 3 представлены данные по изменению ингибирующего действия мочевины с давлением. Для 1% мочевины кривая  $In(p)$  проходит через максимум при давлении 100 ат, после чего ингибирующее действие с ростом давления начинает падать; при добавлении 5% мочевины наблюдается падение ингибирующего действия при увеличении давления, причем нижний предел горения по давлению в этом случае превышает 100 ат. Стехиометрическая смесь перхлората аммония с мочевиной способна к устойчивому горению в условиях наших опытов (диаметр образца 7 мм) лишь при давлениях выше 600 ат.

Дициандиамид, как видно из рис. 4, оказывает значительно более слабое влияние на нижний предел горения по давлению: обе смеси начинают гореть при 50 ат, изменение содержания добавки от 1 до 5% вдвое увеличивает ингибирующее действие. Однако даже смесь, близкая к стехиометрической (кислородный баланс 4,5%), горит при давлениях до 150 ат вдвое медленнее, чем чистый перхлорат, а при больших давлениях приблизительно с такой же скоростью. С ростом давления ингибирующее действие дициандиамида резко уменьшается.

В табл. 1 приведены характеристики горения перхлората аммония с изученными добавками, откуда видно, что для поливинилхлорида максимальное ингибирующее действие наблюдалось при содержании добавки 1%. Это свидетельствует еще раз о том, что в данном случае не свойство добавки принимать участие в горении является преобладающим.

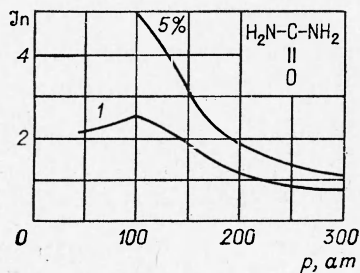


Рис. 3.

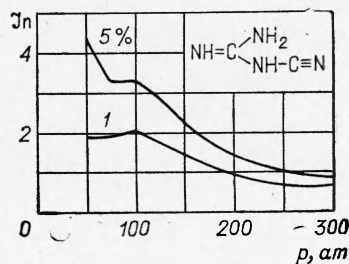


Рис. 4.

<sup>1</sup> В плексигласовых трубках.

Таблица 1

Влияние восстановителей жирного ряда на характеристики горения перхлората аммония

Добавка	Содержание добавки, %	$p_{пр}$ ат	$I_n$ при различных $p$ (ат)					$B$	$v$	Интервал давления, ат
			50	150	300	600	1000			
Мочевина	1	50	2,2	1,8	0,7	0,6	1,0	0,005	1,10	50—1000
	5	>100	—	3,1	1,1	0,8	0,8	0,0003	1,53	100—1000
	30	~600	—	—	—	—	1,2	$1 \cdot 10^{-10}$	3,70	650—1000
Оксамид	1	50	1,1	1,6	0,8	0,7	0,9	0,64 0,0008	0,1615 1,388	50—200 200—1000
	5	~250	—	—	1,4	1,0	1,1	0,00012	1,644	250—1000
	39	650	—	—	—	—	2,7	$2,2 \cdot 10^{-10}$	3,40	650—1000
Дициандиамид	1	50	1,9	1,5	0,7	0,8	0,9	0,02 0,000092	0,875 1,70	50—600 600—1000
	5	50	4,3	2,3	0,8	0,7	0,8	0,0078 0,00086	0,98 1,40	50—200 200—1000
	26	50	1,9	2,0	1,0	0,8	1,0	0,304	0,25	50—200
								0,00051	1,435	200—1000
Поливинилхлорид	0,1	50	1,2	1,3	1,2	1,0	0,9	0,058 5,4 0,000085	0,74 —0,243 1,70	50—100 100—200 400—1000
	1	50	1,3	1,7	1,1	0,7	0,9	0,15 2,2 0,0002	0,482 —0,934 1,58	50—100 100—200 300—1000
	5	50	1,3	1,2	0,9	0,8	0,9	0,05 0,66 0,00105	0,767 0,208 1,35	50—100 100—300 300—1000
Гексахлорэтан	1	50	1,1	1,2	1,0	1,1	1,0	0,115 плато 0,00004	0,597 1,80	50—100 100—400 500—1000
	5	50	1,3	1,5	1,2	0,9	0,8	0,200 0,00002	0,403 1,93	50—450 450—1000

Примечание.  $p_{пр}$  — предельное давление, выше которого наблюдается устойчивое горение;  $I_n$ ,  $B$  и  $v$  — коэффициенты ингибирования в уравнении  $u = B p v^*$

### Влияние восстановителей ароматического ряда на горение перхлората аммония

В табл. 2 представлены данные по влиянию ряда восстановителей ароматического ряда на характеристики горения перхлората аммония. Многие из этих добавок были эффективными ингибиторами горения гексогена [6, 11]. Были изучены стабилизаторы термической стойкости порохов (централит № 1, уретан) и восстановители, эффективно ингибирующие горение гексогена.

Как уже отмечалось, специфичность влияния восстановителей при горении перхлората аммония обусловлена тем, что они будут выполнять при этом и роль горючей добавки, что особенно резко должно проявиться, например, вблизи нижнего предела горения по давлению и в области аномалий на кривой  $u(p)$ . Действительно из табл. 2 видно, что в этих условиях уменьшения скорости горения восстановителями практически не наблюдается.

На рис. 5 представлены наиболее интересные зависимости скорости горения от давления для перхлората аммония с изученными добавками: 5% бензойной кислоты (1), 5% салициловой кислоты (2) и 5% гекса-

Таблица 2

Влияние восстановителей ароматического ряда на характеристики горения перхлората аммония

Добавка (5%)	$I_n$ при различных $p$ (ат)				$B$	$v$	Интервал давления, ат
	50	150	300	600			
Дифениламин . . . . .	1,1	1,9	1,2	1,5	0,11 0,000012	0,515 2,00	50—500 500—1000
Централит № 1 . . . . .	1,0	1,4	0,5	0,8	0,13 0,0062	0,54 1,11	50—200 200—1000
Уретан . . . . .	0,8	1,2	0,6	0,9	0,084 0,0092	0,70 1,06	50—100 200—1000
Антрацен . . . . .	1,0	1,4	0,6	0,8	0,145 0,0013	0,523 1,37	25—300 400—1000
2,2,6,6-тетраметил-4-карбметоксиамидопиридин-1-оксил . . . . .	—	1,9	0,9	1,0	0,047 0,000098	0,706 1,72	100—200 300—1000
Уротропин, 1% . . . . .	1,0	1,0	0,6	1,2	0,065 0,010	0,67 1,00	50—300 300—700
Пирокатехин . . . . .	1,0	1,4	0,7	1,0	0,029 0,175	0,953 0,50	20—80 100—400
Салициловая кислота	1,0	1,9	0,8	1,0	0,20 0,001	0,403 1,38	25—200 300—1000
Фениловый эфир салициловой кислоты . . . . .	1,0	1,5	0,7	0,9	0,23 0,0005	0,40 1,51	50—300 300—1000
Амид салициловой кислоты . . . . .	1,0	1,7	0,7	1,0	0,15 0,0012	0,477 1,36	30—200 200—1000
Пиридин салициловый . . . . .	1,1	1,5	0,6	1,1	0,10 0,00055	0,57 1,48	30—200 300—1000
$\beta$ -нафтиловый эфир салициловой кислоты . . . . .	1,0	1,8	0,6	0,9	0,125 0,0012	0,512 1,37	50—200 200—1000
Бензойная кислота . . . . .	0,6	1,2	0,6	0,9	0,0038 0,017	1,52 0,95	50—80 200—1000
<i>m</i> -аминобензойная кислота . . . . .	1,1	1,4	0,4	0,7	0,12 0,0074	0,514 1,12	30—100 100—1000
<i>o</i> -нитробензойная кислота . . . . .	1,4	1,3	0,6	0,8	0,125 0,001	0,557 1,41	30—300 300—1000
Бромбензойная кислота	1,0	1,5	0,7	1,0	0,10 0,0001	0,573 1,72	30—300 500—1000
Этиловый эфир-4-нитробензойной кислоты . . . . .	0,9	1,4	0,6	0,9	0,166 0,001	0,49 1,39	30—300 300—1000
8-ортооксхинолин	1,0	1,1	0,4	0,7	0,02	0,96	50—900
Значения $u_m$ для перхлората, г/см <sup>2</sup> ·с . . . . .	1,0	2,7	1,9	6,6	0,068 0,00017	0,74 1,65	50—150 400—1000

хлорэтана (3) ( $4 - \text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). Кривая  $u(p)$  для перхлората аммония с бензойной кислотой аналогична кривой для чистого перхлората, но максимум на ней смещен в область более низких давлений. Следует отметить, что при давлениях 50—100 ат бензойная кислота увеличивала скорость горения перхлората аммония. Кривые  $u(p)$  перхлората аммония с салициловой кислотой и гексахлорэтаном (см. табл. 1) характеризуются наличием плато в области давлений 100—200 ат.

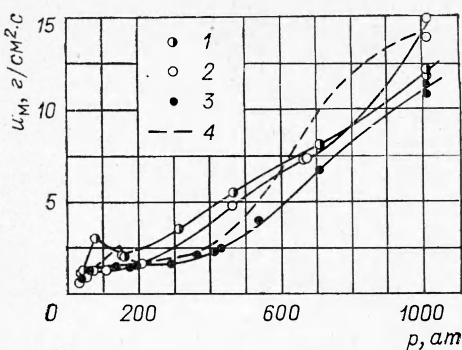


Рис. 5.

Интересно сопоставить влияние различных заместителей на ингибирующее действие добавок. Рассмотрим это влияние при давлении 150 ат, когда ингибирующее действие добавок было наибольшим. Так, для салициловой кислоты и ее производных (см. табл. 2) картина получается следующей: наиболее эффективна как ингибитор сама кислота, введение в молекулу кислоты различных групп снижает ее ингибирующее действие. В случае бензойной кислоты введение заместителей усиливает ее ингибирующее действие. В области низких давлений 8-ортооксихинолин практически не влиял на скорость горения перхлората, а при давлениях выше 200 ат на 20—60% увеличивал ее. Вероятно с этим и связано наибольшее каталитическое влияние его производной — оксихинолята меди — по сравнению с другими органическими солями, в частности, с салицилатом меди, при горении перхлората [12]. Гексахлорэтан — стабилизатор хранения и ингибитор распада хлорной кислоты [13] — эффективно ингибирует и горение перхлората аммония.

Как было установлено ранее [8], в области давлений выше 500 ат значение  $\nu$  в законе горения перхлората значительно больше единицы. Реакции, определяющие скорость горения, являются газофазными [14], причем весьма вероятно протекание реакций с участием хлора. В этом случае добавление веществ, являющихся акцепторами хлора (такowymi являются, например, вещества, содержащие метильную группу), могло привести к уменьшению скорости горения. В качестве такой добавки был изучен 2,2,6,6-тетраметил-4-карбметоксимидопиперидин-1-оксил. Опыты показали, однако, что замедление горения в присутствии этой добавки при давлениях выше 500 ат очень незначительно и, вероятно, не реакции с участием хлора являются определяющими скорость горения. Изменение ингибирующего действия с давлением для всех добавок, представленных в табл. 2, проходит через максимум при 100—150 ат.

Полученные данные показывают также, что в отличие от данных по ингибированию горения гексогена, амины ароматического ряда значительно менее эффективны, как ингибиторы горения, чем амины жирного ряда. Это обусловлено, по-видимому, тем, что ароматические соединения легче окисляются хлорной кислотой и в результате проявляется конкурирующее влияние добавки как ингибитора и горючего. Следует при этом отметить, что в области давлений 100—150 ат преобладающим является ингибирующее влияние добавок.

Меньшая эффективность восстановителей по сравнению с аммонийными солями, галогенидами [1, 6] и гексахлорэтаном свидетельствует о том, что именно первичная реакция диссоциации и последующий распад хлорной кислоты, а не идущие за ними реакции окисления горючих элементов молекулы, являются определяющими при горении перхлората аммония.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что при горении перхлората аммония с добавками органической природы скорость горе-

ния определяется не максимальной температурой горения. Если бы она определялась максимальной температурой, то добавление к перхлорату горючего, повышающего температуру горения, приводило бы к росту скорости горения. Однако это во многих случаях не так. При прочих равных условиях определяющее влияние на скорость горения могут оказывать или физические свойства добавки, например ее способность переходить в жидкое состояние, как это было показано ранее [15], или ее химические свойства, в частности, как это показано в настоящей работе, способность связывать активные промежуточные продукты горения. В случае горения перхлората аммония таковыми являются хлорная кислота и продукты ее распада, а также активные промежуточные продукты окисления аммиака, в частности, различные окислы азота.

Поступила в редакцию  
8/X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1967, 177, 6, 1341.
2. J. B. Levy, R. Friedman. VIII-th Symposium (International) on Combustion. Williams and Wilkins, 1962, p. 663.
3. G. K. Adams, W. G. Parker, G. H. Wolfhard. Disc. Faraday Soc., 1953, 14, 97.
4. C. H. Bamford. Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 568.
5. А. П. Глазкова. ФГВ, 1968, 4, 3, 314.
6. А. Р. Глазкова. Combustion and Flame, 1969, 13, 1, 55.
7. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
8. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
9. J. Combureau, R. Moreau, G. Moreau. C. r. Acad. Sc. Paris, 1969, serie c. 269, 948.
10. E. S. Sutton. E. J. Papanovsky, S. F. Sarnet. J. of Spacecraft and Rockets, 1967, 4, 11, 1543.
11. А. П. Глазкова, Э. Г. Розанцев и др. ФГВ, 1970, 6, 4, 584.
12. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. Докл. АН СССР, 1971, 197, 4, 147.
13. В. А. Коробан. Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1968.
14. А. Р. Глазкова. Explosivstoffe, 1970, 4, 89.
15. А. П. Глазкова. ЖФХ, 1963, 37, 5, 1119.

УДК 566.468+532.5

### О ВОСПЛАМЕНЕНИИ БЛОКА И ПЛАСТИНЫ МЕТАЛЛА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

*В. И. Розенбанд*  
(Москва)

Рассматривается задача о воспламенении блока или пластины металла, нагретого до температуры  $T_0$  и помещенного в среду газообразного окислителя, имеющего ту же температуру, при различном кинетическом законе окисления металла.

#### 1. Воспламенение блока металла

Имеются две полубесконечные среды: металл ( $x > 0$ ) и газ ( $x < 0$ ), на границе раздела которых идет гетерогенная экзотермическая окисли-