

30. Д. П. Поликарпов, Н. Н. Бахман. ИФЖ, 1962, 5, 11.
31. I. Steinz, P. Stang, M. Summerfield. AIAA paper 68—658, 1968.
32. Ю. А. Кондрашков, Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1966, 168, 844.
33. А. Н. Шашков, Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. ФГВ, 1970, 6, 2, 214.
34. А. А. Зенин, А. П. Глазкова и др. ФГВ, 1968 4, 3, 299.
35. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
36. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил. ФГВ, 1970, 6, 1, 126.
37. G. H. Markstein. AIAAJ, 1963, 1, 3.
38. A. Davis. Combustion and flame, 1963, 7, 359.
39. L. Povinelli, R. Rosenstein. AIAA J., 1964, 2, 10.

УДК 662 · 222

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил

(Москва)

В работе [1], касающейся измерения концентрации положительных и отрицательных ионов в пламени перхлората аммония (ПХА), было установлено, что в реакционном слое факела пламени имеется неравновесная зона ионизации, обусловленная физико-химическими процессами разложения конденсированной фазы. Концентрация заряженных частиц в зоне химической реакции при относительно низкой температуре — 800—1300° К достигает 10^{17} — 10^{18} см⁻³. Высокая степень ионизации $\beta = 10^{-2}$ — 10^{-3} указывает на то, что газ в этой зоне находится в состоянии плазмы ($\frac{e^2}{r} \approx kT$, т. е. кулоновское взаимодействие между заряженными частицами сравнимо с тепловой энергией; r — среднее расстояние между ионами).

Была установлена корреляция между скоростью ионизации и скоростью возникновения «дефектов по Шоттки» на поверхности кристаллов ПХА.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма возникновения зоны ионизации при горении ПХА и установлению количественных соотношений между кинетическими закономерностями, протекающими в конденсированной и газовой фазе при разложении (горении) неорганических окислителей.

С этой целью были проведены измерения электропроводности конденсированной фазы в процессе горения ПХА. Опыты проводились в атмосфере азота в интервале давлений 200 мм рт. ст.—100 атм. Заряды изготовлялись из двух таблеток прямоугольной формы 30×30×4 мм плотностью $\rho = 1,94$ — $1,96$ г/см³, между которыми на расстоянии $l = 2$ мм находились зонды из вольфрам-рениевой проволоки. Разность потенциалов, подаваемая на зонды, менялась в зависимости от условий опыта в пределах 0—50 в. Одновременно в точке расположения зондов термопарой измерялась температура пламени, причем в отдельных опытах сами зонды одновременно использовались в качестве термопар, а по изменению давления в бомбе можно было судить о скорости горения.

В кристаллах с «дефектами по Шоттки» вакантным катионным узлам решетки соответствует равное количество вакантных анионных узлов решетки. В случае «дефектов по Френкелю» ионам в междоузлиях отвечает такое же число дырок. Как показали Мотт и Герни [2], хотя

при высоких температурах проводимость определяется первыми дефектами, а при низких — вторыми, но как в том, так и в другом случае выражение для электропроводности σ с точностью до постоянного множителя может быть представлено в виде

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp(-E/kT). \quad (1)$$

Меняться может в значительной степени только энергия активации дефектов E (A — постоянная, T — температура, $^{\circ}\text{K}$, k — постоянная Больцмана). Отсюда следует, что выражение

$$d(\ln \sigma T)/d(1/kT) = -E \quad (2)$$

определяет энергию активации процесса разложения. На рис. 1 приведены результаты измерения электропроводности конденсированной фазы ПХА (зоны прогрева и реакции) при горении образца в атмосфере азота при $p=200$ мм рт. ст. в зависимости от обратной температуры. Как видно из рис. 1, изменение энергии активации в температурном интервале $20-300^{\circ}\text{C}$ приблизительно в два раза меньше, чем в интервале $300-450^{\circ}\text{C}$ и составляет $\sim 0,7$ эв и $1,5$ эв — соответственно. В работе [3] были проведены измерения температурной зависимости электропроводности монокристаллов ПХА и обнаружены четыре различные области с энергией активации, величина которой колеблется от 45 ккал/моль при температуре $>255^{\circ}\text{C}$ до 4 ккал/моль при температурах ниже 92°C . После изъятия кристалла ПХА из ячейки измерения электропроводности оказалось, что кристаллическая поверхность вблизи положительного электрода становится непрозрачной, в то время как остальной кристалл имел первоначальную прозрачность. Если же кристалл ПХА подвергнуть аналогичному температурному воздействию, но без электрического поля, то он становится полностью непрозрачным. Этот эффект можно связать в низкотемпературной области с образованием аммонийного иона NH_4^+ (размер NH_4^+ мал по сравнению с ClO_4^- , и внедрением его в междоузлия решетки («дефекты по Френкелю»), в высокотемпературной же области $>300^{\circ}\text{C}$ будут преобладать «дефекты по Шоттки», а причина потери прозрачности у положительного электрода, возможно, связана с наличием иона ClO_4^- .

Основываясь на приведенных выше результатах, можно в первом приближении заключить, что в интервале температур $20-300^{\circ}\text{C}$ элект-

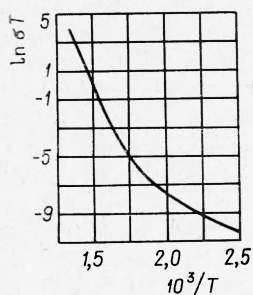


Рис. 1. Зависимость электропроводности конденсированной фазы ПХА от температуры.

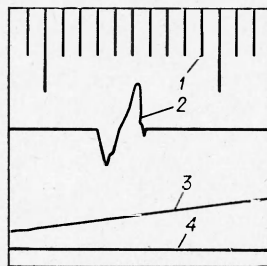


Рис. 2. Типичная осциллограмма записи потенциала на поверхности разложения ПХА при разности потенциалов между зондами, равной нулю.

1 — метки времени; 2 — запись потенциала на поверхности; 3 — давление в бомбе; 4 — базисная линия.

ропроводность определяется возникновением ионов NH_4^+ , а в интервале $300 \div 450^\circ \text{C}$ — ионами NH_4^+ и ClO_4^- . С точки зрения понимания механизма горения ПХА интересен следующий экспериментальный результат, полученный в наших опытах. Если зонды разнести на доли миллиметра в вертикальной плоскости заряда и не подавать на них разность потенциалов, то в момент прохождения реакционного слоя ПХА через плоскость зондов на них возникает разность потенциалов величиной $0,3\text{—}0,5 \text{ в}$, рис. 2, т. е. при горении ПХА на его поверхности возникает относительно большая разность потенциалов.

Таким образом, можно отметить три существенных результата, полученных в наших экспериментах:

- 1) энергия активации разложения ПХА растет по мере роста температуры в зоне прогрева (михельсоновский слой) заряда ПХА;
- 2) в реакционной зоне возникает разность потенциалов;
- 3) газ, непосредственно примыкающий к поверхности горения ПХА, находится в состоянии плазмы.

Обсуждение результатов

В работах Изффе [4] и Френкеля [5] была выдвинута и развита идея образования диссоциированных атомов и дырок внутри и на поверхности кристаллических тел. Если положительный ион удаляется с поверхности и внедряется в междоузлие, то во внутренней части кристалла оказывается один избыточный положительный заряд, тогда как поверхность теряет тот же заряд. Наличие внедрений создает сильные электрические поля в кристалле. Однако равновесие зарядов в кристалле сохраняется, если положительные ионы не удаляются с поверхности, а смещаются из узлов решетки внутри кристалла. Такой дефект называется «дефектом по Френкелю».

Энергия образования «дефекта по Френкелю» есть сумма энергии образования катионной вакансии и энергии внедрения в решетку положительного иона. Вообще говоря, «дефект по Френкелю» может возникнуть в любой из подрешеток положительных или отрицательных ионов. Но поскольку размеры положительного иона меньше и он создает в решетке меньшие внутренние напряжения, то энергия образования френкелевской пары в положительной подрешетке меньше, чем в отрицательной. Поэтому доминирующими являются «дефекты по Френкелю», обусловленные внедрением в междоузлия положительных ионов. Если же вакансии образуются путем переноса положительных ионов с внутренних узлов решетки в точки на поверхности решетки (растворение в кристалле окружающей пустоты [6]), то поверхность заряжается по отношению к внутренней части кристалла. Такое смещение зарядов приводит, очевидно, к тому, что энергия, необходимая для дальнейшего образования вакансий, возрастает, и поэтому число избыточных вакансий в одной из подрешеток кристалла невелико. Следует ожидать, что образование катионных и анионных вакансий («дефекты по Шоттки») в ионных кристаллах будет происходить так, чтобы сохранялось по возможности электронейтральность кристалла.

В действительности существует некоторое разобшение зарядов, находящихся на поверхности и во внутренней части ионного кристалла, такого как NH_4ClO_4 . Так как ионы NH_4^+ отличаются по размеру от ионов ClO_4^- , то энергия образования одиночной вакансии в подрешетке NH_4 меньше, чем энергия образования вакансии в подрешетке ClO_4 .

Следовательно, вероятность образования катионной вакансии, определяемая больцмановским фактором, который содержит в себе энергию образования вакансии $\exp(-E/kT)$, будет больше. На поверхности кристалла возникает избыточный положительный заряд, а внутри кристалла — избыточный отрицательный заряд. Однако если вакансии обладают подвижностью, то полная энергия кристалла уменьшается, если избыточные катионные вакансии (они несут отрицательный заряд) мигрируют к поверхности, образуя дипольный слой объемного заряда Дебая с избытком положительных ионов на поверхности и нейтрализуя катионные вакансии, лежащие несколько ниже этого слоя. Поэтому внутренняя часть кристалла опять будет обладать равным количеством анионных и катионных вакансий.

Проведем оценку величины объемного заряда, а также распределения дефектов решетки и потенциала на поверхности горящего заряда ПХА. Положим, что в кристалле перхлората аммония возможны следующие дефекты: 1) положительные ионы n_1 перемещаются из массы кристалла на поверхность (растворение отрицательной дырки); 2) отрицательные ионы n_2 перемещаются из массы кристалла на поверхность (растворение положительной дырки); 3) положительные ионы n_3 перемещаются с поверхности в междоузлие; 4) отрицательные ионы n_4 перемещаются с поверхности в междоузлие.

В первом приближении сначала не будем учитывать понижение энергии образования ионов NH_4^+ и ClO_4^- из-за взаимодействия образующихся ионов с узлами решетки (потенциал экранирования Дебая — Хюккеля), а также влияние концентрации ионов на образование ионных пар (ассоциатов). В случае отсутствия взаимодействия между дефектами их концентрацию можно определить независимо друг от друга из условия минимума той части свободной энергии (или термодинамического потенциала) кристалла, которая обуславливается их присутствием [2].

Можно заключить, что вследствие симметрии при тепловом равновесии масса макрокристалла имеет постоянный потенциал. Следовательно, пространственный заряд равен нулю для массы кристалла, поэтому разность потенциалов φ_0 между поверхностью и объемом кристалла можно вычислить из условия нейтральности кристалла в целом

$$\rho = e(n_3 - n_4 - n_1 + n_2), \quad (3)$$

где ρ — плотность объемного заряда; а из уравнения Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (4)$$

с граничными условиями $\frac{d\varphi}{dx} = 0$, $x \rightarrow \infty$ и $\varphi = 0$ при $x = 0$ и уравнения (3) — величину объемного заряда. (ϵ — диэлектрическая постоянная ПХА ≈ 5 ; $E_0 = 8,84 \cdot 10^{-14} \frac{\text{эВ} \cdot \text{см}}{\text{б}}$; $\rho = \frac{a \cdot \text{эВ}}{\text{см}^3}$; x — см; φ — в).

Обозначив потенциал поля в точке x около поверхности через φ , для получения энергии нахождения дефектов в соответствующей (внутренней) точке кристалла ПХА из энергий образования дефектов E_1, E_4 , вычтем произведение $e\varphi$, а к E_2, E_3 — прибавим. При таких условиях объемные концентрации этих дефектов можно записать в виде

$$\begin{aligned} n_1 &= n_0 \exp\left(-\frac{E_1 - e\varphi}{kT}\right); & n_3 &= n_0 \exp\left(-\frac{E_3 + e\varphi}{kT}\right); \\ n_2 &= n_0 \exp\left(-\frac{E_2 + e\varphi}{kT}\right); & n_4 &= n_0 \exp\left(-\frac{E_4 - e\varphi}{kT}\right), \end{aligned} \quad (5)$$

где n_0 — число узлов (ионов) в единице объема (см^{-3}). Будем считать, следуя Шоттки и Френкелю, что междоузлия кристалла ПХА слишком малы, чтобы допустить внедрение положительных или отрицательных ионов (т. е. E_3, E_4 — бесконечно большие величины). Это предположение, как мы покажем ниже, нисколько не изменяет общности решения, но упрощает решение задачи.

Тогда (3) — (5) сводятся к следующему:

$$\Delta\varphi = -\frac{en_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(e^{-\frac{E_3+e\varphi}{kT}} - e^{-\frac{E_4-e\varphi}{kT}} \right) \quad (6)$$

с граничными условиями

$$\varphi = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и } \frac{d\varphi}{dx} = 0;$$

$$\varphi^0 = \frac{E_1 - E_2}{2e} \text{ при } x \rightarrow \infty.$$

Если ввести безразмерную величину

$$\psi = -\frac{e\varphi}{kT} + \frac{E_1 - E_2}{2kT}, \quad (6')$$

то

$$\Delta\psi = \frac{2e^2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0kT} e^{-\frac{E_1+E_2}{2kT}} \text{sh } \psi. \quad (7)$$

Введем новую переменную $\xi = ax$ и обозначим $a^2 = \frac{2e^2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0kT} e^{-\frac{E_1+E_2}{2kT}}$, тогда (7) можно представить

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \text{sh } \psi \quad (8)$$

с граничными условиями $\psi = 0; \frac{d\psi}{d\xi} = 0$ при $\xi \rightarrow \infty$ и $\psi = \psi_0 = -\frac{E_2 - E_1}{2kT}$ при $\xi = 0$. Первый интеграл уравнения (8) с учетом граничных условий есть

$$\left(\frac{d\psi}{d\xi} \right)^2 = 2(\text{ch } \psi - 1). \quad (9)$$

Учитывая свойства гиперболического косинуса, можно записать

$$\frac{d\psi}{d\xi} = -2\text{sh} \frac{\psi}{2}. \quad (10)$$

Дальнейшее интегрирование даст следующее выражение для распределения потенциала

$$\ln \frac{\exp(-\psi/2) + 1}{\exp(-\psi/2) - 1} = 2\xi + \ln \frac{\exp(-\psi_0/2) + 1}{\exp(-\psi_0/2) - 1}. \quad (11)$$

Если учитывать образование дефектов n_3, n_4 , то перед ξ в (11) будет коэффициент $\sqrt{2}$. Совместное решение уравнений (5) и (11) определяет концентрацию дефектов как функцию расстояния от поверхности.

Проведем теперь численную оценку величины поверхностного заряда δ , разности потенциала φ_0 и ширины поверхностного слоя заряда кристалла ПХА $d_s = 1/a$, в котором условие равенства дефектов не выполняется.

Если принять (см. рис. 1), что энергия перемещения положительных ионов n_1 из массы кристалла на поверхность $E_1 \approx 0,6$ эв, а отрицательных n_2 $E_2 \approx 1,5$ эв, то разность потенциалов между поверхностью и массой ПХА будет

$$\varphi_0 = \frac{E_1 - E_2}{2e} \approx 0,5 \text{ в}, \quad (12)$$

т. е. по величине хорошо согласуется с полученными результатами. Следовательно, в области, непосредственно прилегающей к поверхности, будет иметься избыток вакансий положительных ионов, соответствующих отрицательному заряду, а положительные ионы будут образовывать заряд на поверхности кристалла ПХА.

Величина $d_s = 1/a$, характеризующая порядок проникновения заряда в кристалл ПХА,

$$d_s = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2e^2 n_0} \right)^{0,5} e^{\frac{E_1 + E_2}{4kT}} = 2,2 \cdot 10^{-10} \sqrt{T} \exp \frac{6100}{T}, \quad (13)$$

приведена на рис. 3.

Таким образом, условие нейтральности $n_1 = n_2$ выполняется лишь на расстояниях от поверхности кристалла ПХА, которые велики в сравнении с $1/a$ (при малых концентрациях $1/a$ может иметь тот же порядок величины, что и линейные размеры кристаллов перхлората аммония, из которых состоит заряд топлива; в этом случае условие нейтральности не выполняется вовсе).

Величина заряда δ на единицу поверхности может быть получена из уравнений (10), (6'), так как эти формулы определяют напряженность поля у самой поверхности, а следовательно, и величину заряда.

$$\delta = \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} = (2\varepsilon \varepsilon_0 k T a / e) \operatorname{sh} \frac{e\varphi_0}{2kT}. \quad (14)$$

Для кристалла ПХА при $T = 700^\circ \text{К}$ получаем $\delta = 1,1 \cdot 10^{12}$ зарядов на 1 см^2 (рис. 4). Так как имеется $\sim 5 \cdot 10^{14}$ ионов на 1 см^3 поверхности, следовательно, отсутствие 0,2–0,3% отрицательных ионов достаточно для создания необходимого пространственного заряда.

До сих пор, несмотря на большое число работ по изучению горения ПХА (ссылки в обзорах [7, 8]), нет единого представления о механизме реакции его разложения. Ряд исследователей полагают, что лимитирующей стадией при термическом разложении ПХА является перенос электрона от иона ClO_4^- к иону NH_4^+ , другие приходят к выводу, что стадией, определяющей скорость реакции, является перенос протона от иона NH_4^+ к иону ClO_4^- . Авторы работ [9] считают, что осуществля-

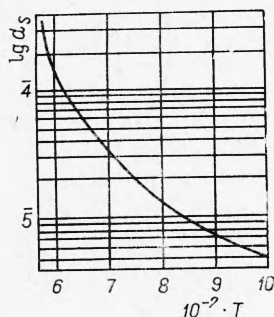


Рис. 3. Зависимость ширины слоя объемного заряда от температуры.

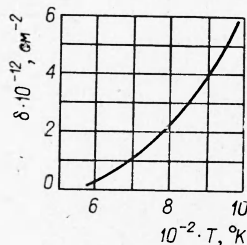


Рис. 4. Зависимость величины поверхностного заряда δ от температуры.

ются оба механизма: при относительно низких температурах — перенос электрона, в области высоких — перенос протона. Предполагается, что эти реакции протекают в твердой фазе.

Как видно из приведенных выше результатов, наиболее вероятной лимитирующей стадией будут являться образование дефектов (роль, которую играют при термическом разложении кристаллов NH_4ClO_4 дислокации, освещена в работах [3, 7]) и их ассоциация, так как описанные реакции, связанные с передачей, должны протекать в основном на поверхности кристаллов ПХА, где вероятность обратного процесса сведена до минимума.

Следовательно, образующиеся внутри кристалла ПХА анионные и катионные вакансии кроме миграции к поверхности наиболее вероятно будут ассоциировать с образованием ионных пар (нейтральных дипольных молекул). С энергетической точки зрения это выгодно, так как полная энергия кристалла уменьшится. В работе [10] было показано, что в растворах при высоких концентрациях ионов (в нашем случае дефектов) реализуется такое состояние, когда внутри сферы Дебая содержится только один ион, обладающий противоположным знаком по сравнению с «центральным» ионом. В этом случае образование пары (ассоциатов) будет более вероятным, чем образование центрального иона с атмосферой.

Проведем оценку количества ионных пар, образующихся в результате ассоциации противоположно заряженных ионов.

Пусть в кристалле имеется N узлов в единице объема; n_{III} — количество ионных неассоциированных пар (оценка скорости возникновения «дефектов по Шоттки» приведена в работе [1]); n_a — количество ассоциированных ионных пар; W_a — энергия ассоциации, приходящаяся на одну пару, Z — число возможных ориентаций комплекса. Тогда свободную энергию F (или потенциал Гиббса) можно представить:

$$F = -n_a W_a + kT \ln P_1 P_2, \quad (15)$$

где $\ln P_1 P_2$ — конфигурационная энтропия; P_1 — число различных способов размещения ассоциированных ионных пар в решетке

$$P_1 = Z^{n_a} \frac{N!}{n_a! (N - n_a)!}, \quad (16)$$

P_2 — число способов размещения оставшихся неассоциированных ионов в $(N - n_a)$ узлах решетки

$$P_2 = \frac{(N - n_a)!}{2(n_{\text{III}} - n_a)! (N - 2n_{\text{III}} + n_a)!}. \quad (17)$$

Подставляя (16), (17) в (15) и учитывая формулу Стирлинга, получаем

$$F = -n_a W_a - kT [n_a \ln Z + N \ln N - n_a \ln n_a + n_a - 2(n_{\text{III}} - n_a) \times \times \ln(n_{\text{III}} - n_a) + 2(n_{\text{III}} - n_a) - (N - 2n_{\text{III}} + n_a) \cdot \ln(N - 2n_{\text{III}} + n_a)]. \quad (18)$$

Концентрация ассоциированных вакансных пар может быть получена из условия минимума свободной энергии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_a} \right)_{T, n_{\text{III}}, V} = 0.$$

Полагая, что $N \gg n_a; n_{III}$,

$$-\frac{W_a}{kT} - \ln Z + \ln n_a - \ln(n_{III} - n_a)^2 + \ln N = 0, \quad (19)$$

$$\frac{n_a N}{(n_{III} - n_a)^2} = z \cdot e^{\frac{W_a}{kT}}.$$

Обозначая степень образования дефектов $\mu = \frac{n_{III}}{N}$, а степень ассоциации $\alpha = \frac{n_a}{n_{III}}$, уравнение (19) можно представить в виде

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = \mu Z e^{\frac{W_a}{kT}}. \quad (20)$$

При выводе уравнения (20) пренебрегли взаимодействием дефектов между собой и узлами решетки. Этот учет можно сделать на основании теории Дебая—Хюккеля, который приведет к тому, что уменьшится энергия ассоциации W_a . В соответствии с этим можно ожидать, что степень ассоциации α , полученная выше, будет несколько меньше. В результате взаимодействия также уменьшается эффективная энтальпия образования дефектов, следовательно, их будет образовываться больше.

К сожалению, энергия образования решетки перхлората аммония U_0 не известна, но если исходить из данных для таких солей, как NH_4Cl , то она должна быть порядка 100—150 ккал/моль. Известно, что энергия образования ионных пар W_a составляет $\sim 0,7$ от энергии решетки. Поэтому при $\mu = 10^{-2} \div 10^{-3}$ [1] и $Z = 6 \div 10$, правая часть в уравнении (20) $\mu Z e^{\frac{W_a}{kT}} \gg 1$. Следовательно, степень ассоциации α образующихся в кристалле ПХА дефектов будет близка к единице.

Как показано выше, процесс разложения ПХА идет через образование дефектов, часть из которых вследствие перемещения к поверхности образует объемный заряд, другая — ассоциаты (ионные пары), которые, переходя в газовую фазу или вблизи поверхности, диссоциируют с образованием радикалов или таких продуктов, как $HCIO_4$, NH_3 , и объемного заряда в газовой фазе (низкотемпературной химической плазмы).

Проведем оценку концентрации ионных пар, находящихся в газообразном состоянии. Будем предполагать, что количество ассоциатов в твердой фазе n_a и в газовой n_g остается постоянным:

$$n_a + n_g = n. \quad (21)$$

Свободную энергию конденсированной фазы ПХА F_a можно записать в виде

$$F_a = -kT \left[\ln \frac{(N + n_a)!}{n_a! N!} + \left(2 \operatorname{sh} \frac{h\omega}{2kT} \right)^{-3n_a} \right]. \quad (22)$$

Здесь предполагается, что ионные пары находятся в квазикристаллическом состоянии и имеют три колебательные степени свободы, вращательной степенью свободы пренебрегаем. Свободная энергия газовой фазы

$$F_g = n_g W_g - n_g kT \left[\ln \frac{2\pi m kT}{h^2} \right]^{3/2} - \ln n_g + 1 \Big] - kT \left[2 \operatorname{sh} \frac{h\omega}{kT} \right]^{-n_g}, \quad (23)$$

где W_g — теплота испарения, приходящаяся на одну ионную пару. Из условия минимума свободной энергии

$$\left(\frac{\partial F_g}{\partial n_g}\right)_{T, V, n} + \left(\frac{\partial F_a}{\partial n_g}\right)_{T, V, n} = 0 \quad (24)$$

получаем

$$n_g = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \left(2 \operatorname{sh} \frac{h\omega}{2kT}\right)^2 e^{-\frac{W_g}{kT}} \frac{n_a}{N}, \quad (25)$$

где m — масса ионной пары; $W_g = U_0 - W_a$ порядка 30 ккал/моль; $T \approx 700^\circ \text{K}$; $\frac{h\omega}{2kT} \approx 3 \div 4$; отношение $\frac{n_a}{N} \approx \frac{n_{III}}{N}$ составляет по проведенной оценке в работе [1] $10^{-1} \div 10^{-2}$, следовательно, n_g , как видно из уравнения (25), по порядку величины будет составлять $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Отсюда становится ясным и с энергетической точки зрения, каким образом может возникать химическая плазма в газовой фазе при столь низкой температуре $\sim 1000^\circ \text{K}$. Дело в том, что энергия диссоциации ионных пар (ассоциатов) ПХА составляет $2 \div 2,5 \text{ эв}$, т. е. она намного ниже потенциала ионизации таких продуктов горения, как NO, CO, HCl и т. д. Если также учесть понижение энергии диссоциации за счет взаимодействия дипольных молекул с ионами $\sim \frac{e^2}{r} \mu \approx 0,6 \div 0,8 \text{ эв}$ (μ — дипольный момент, e — заряд, r — расстояние сближения молекул и иона) в плазме, то энергия диссоциации может оказаться равной $1,0 \div 1,5 \text{ эв}$. Теперь приведем оценку ширины ионизированного слоя в факеле пламени ПХА.

Уравнение Пуассона [6] для этого случая запишется в виде

$$\Delta \varphi = -\frac{en_g}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(e^{-\frac{W_a + e\varphi}{kT}} + e^{-\frac{W_a - e\varphi}{kT}} \right) \quad (26)$$

с граничными условиями $\varphi = 0$ при $x = 0$ и $\varphi_0 = \frac{E_1 - E_2}{2e}$ при $x \rightarrow \infty$. Решение его будет аналогично (6). Величина d_g , характеризующая ширину зоны ионизации в газовой фазе факела ПХА, равна

$$d_g = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2e^2 n_g} \right)^{0,5} e^{\frac{W_a}{2kT}}. \quad (27)$$

При $T = 1000^\circ \text{K}$ получаем $d_g = 0,5 \text{ мм}$. Порядок этой величины (если учесть, что неизвестны точные значения U_0, W_a, W_g) хорошо согласуется с шириной зоны ионизации, обнаруженной при горении ПХА в условиях вакуума ($P = 200 \text{ мм рт. ст.}$). На рис. 5 над поверхностью горения заряда ПХА видна узкая светящаяся полоска шириной $\sim 1 \text{ мм}$.

Из приведенных выше результатов можно представить возможный механизм горения перхлората аммония следующим образом (рис. 6):

1. В зоне прогрева конденсированной фазы происходит образование дефектов отрицательных и положительных ионов, которые в реакционном слое ПХА образуют объемный заряд с высокой проводимостью.

2. Поскольку в приповерхностном слое обменные реакции затруднены, ассоциация ионов происходит с образованием ионных пар, так как с энергетической точки зрения это более выгодно.

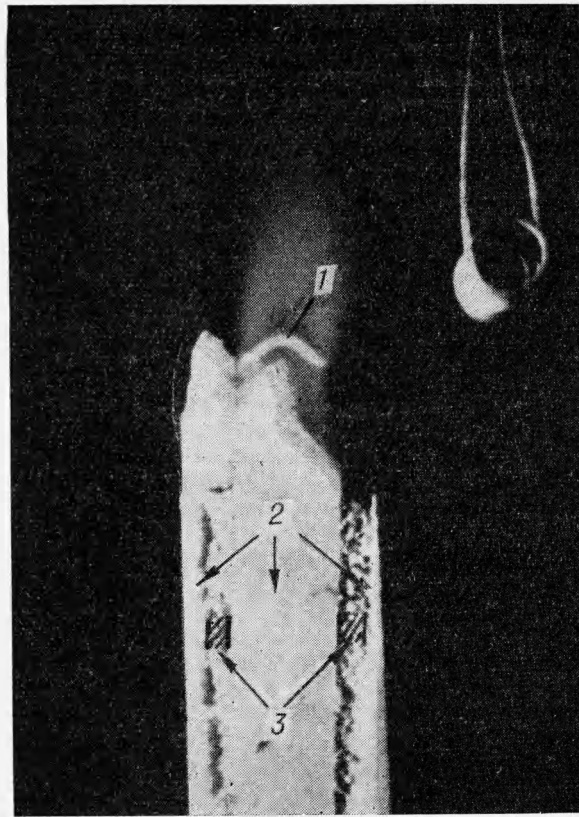


Рис. 5. Горение ПХА $p=200$ мм рт. ст.
1 — зона химической плазмы; 2 — перхлорат аммония; 3 — слой горючего.

3. При выходе ассоциатов на поверхность кристаллы ПХА диссоциируются, образуя радикалы типа ClO_4^\cdot , NH_4^\cdot или HCl_4 , NH_3 и зоны ионизации в газовой фазе (химической плазмы, где $e^2/r = kT$).

Рассмотрим теперь, каким образом скорость горения ПХА может зависеть от физико-химических процессов, протекающих в конденсированной фазе кристалла ПХА.

Из первой части работы можно заключить, что лимитирующей стадией горения ПХА наиболее вероятно является образование дефектов в конденсированной фазе. Следуя работам Зельдовича и Франк-Каменцкого [11], предположим, что образование дефектов и дальнейшее протекание химических реакций с выделением тепла происходит в узкой зоне около и на поверхности горения ПХА при температуре $T_{\text{п}}$. Применяя метод баланса вещества [12] и принимая, что реакция идет с образованием одного промежуточного продукта (дефектов по Шоттки), можно записать:

$$un_1 = \int_0^{\infty} n_0 Z_1 e^{-E_1/RT} dx, \quad (28)$$

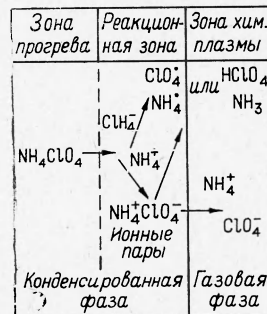


Рис. 6. Предполагаемая схема разложения ПХА.

где u — скорость горения; n_0, n_1 — число молекул ПХА и дефектов в единице объема; Z_1 — предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции. Необходимо остановиться на одном существенном обстоятельстве, а именно: зависимости энергии E_1 от объема кристалла v , а следовательно, и от давления, температуры и концентрации растворителей, образующихся в конечных продуктах горения (например, вода может при определенном давлении и температуре конденсироваться на поверхности горения ПХА [13]). Тогда при изменении в не слишком широких пределах можно представить зависимость E_1 от v линейным соотношением

$$E_1 = E_0 - v_0 \beta \alpha T + \frac{v_0 \beta p}{K} - \gamma \sqrt{c} T. \quad (29)$$

Здесь v_0 — объем, приходящийся на одну молекулу (атом) при $P=0$; α — коэффициент теплового расширения; K — модуль сжимаемости кристалла; β, γ — коэффициенты пропорциональности; c — концентрация растворителя.

Применяя метод разложения экспонента Франк-Каменецкого и подставляя (29) в (28), получим

$$n_1 = n_0 Z_1 e^{-\frac{E_0 + v_0 \beta p / K}{RT_{II}}} e^{-\frac{v_0 \beta \alpha + \gamma \sqrt{c}}{R} T} \frac{\kappa}{u^2} \cdot \frac{1}{\theta_1},$$

где κ — коэффициент температуропроводности; $\theta_1 = \frac{E_0 + v_0 \beta p / K}{RT_{II}^2} (T_{II} - T_0)$.

Пользуясь простым приближением расчета энергетических условий кристаллической решетке, Иост [14] оценил порядок величины добавочного множителя $e^{-\frac{v_0 \beta \alpha}{R}} > 10^2$.

Как видим, множитель $e^{-\frac{v_0 \beta \alpha + \gamma \sqrt{c}}{R}}$ может давать существенный вклад в концентрацию дефектов n_1 . Так как приведенные оценки показывают, что зона реакции составляет сотые доли миллиметра при высоких давлениях, а сама реакция протекает около или на поверхности горения кристалла ПХА, то можно положить коэффициент диффузии $D=0$. Тогда скорость горения находится из уравнения баланса исходного вещества n_0 , полагая концентрацию промежуточного продукта равной ее максимальному значению n_1 .

В случае биомолекулярной реакции

$$u n_0 = \int_0^\infty n_0^2 Z_1^2 Z_2 e^{-\frac{2(E_0 + v_0 \beta p / K)}{RT_{II}}} e^{-\frac{2(v_0 \beta \alpha + \gamma \sqrt{c})}{R} T} \frac{\kappa^2}{u^4} \cdot \frac{1}{\theta_1^2} e^{-E_2 / RT} dx,$$

где E_2 и Z_2 — энергия активации и предэкспоненциальный множитель биомолекулярной реакции. Проводя разложение экспонента и вычислив интеграл, окончательно получим

$$u = \left(\frac{n_0 Z_1^2 Z_2}{\theta_1^2 \theta_2} \right)^{1/6} \kappa^{0,5} e^{-\frac{E_0 + v_0 \beta p / K + E_2 / 2}{3RT_{II}}} e^{-\frac{v_0 \beta \alpha + \gamma \sqrt{c}}{3R} T},$$

$$\theta_2 = \frac{E_2}{RT_{II}^2} (T_{II} - T_0).$$

Скорость горения ПХА будет определяться физико-химическими процессами, протекающими в конденсированной фазе кристалла.

Поступила в редакцию
3/1 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1971, **199**, 646.
2. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1950.
3. J. Mausak, V. Verneker. Proc. Roy. Soc., 1968, **A307**, 303.
4. A. Ioffe. Ann d. Phys., 1923, **72**, 461.
5. J. Frenkel. Zs. f. Phys., 1926, **35**, 652.
6. W. Schottky. Z. Phys. Chem., 1935, **29**, 335.
7. Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1970, **6**, 3.
8. P. Jacobset al. Chem. Rev., 1969, **69**, 551.
9. A. K. Galvey, P. W. Jacobs. J. Chem. Soc., 1959, **40**, 33; Trans. Farad. Soc., 1960, **56**, 581.
10. P. Fowler, E. Guggenheim. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1952, p. 384.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
12. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, **2**, 305.
13. В. К. Боболев, А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, **5**, 121; 1964, **3**, 153.
14. W. Jost. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. N. Y., 1952, 149.

УДК 536 · 46

СКОРОСТЬ ВЫГОРАНИЯ ПЛАСТИНЫ ГОРЮЧЕГО, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ СО СЛОЕМ ТВЕРДОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

Б. Ф. Широков, Н. Н. Бахман
(Москва)

В работах [1—3] был обнаружен и исследован неизвестный ранее режим распространения пламени вдоль поверхности контакта сколь угодно толстых слоев твердых горючих и окислителей. В этих, а также последующих работах [4—8] исследована зависимость скорости пламени u (скорости распространения «носика» пламени) от природы горючего и окислителя, толщины слоев, плотности слоя окислителя, давления. Горению слоевых систем посвящен также ряд теоретических работ [9—13].

При сопоставлении экспериментальных и теоретических результатов существенный интерес представляет форма выемки, образующейся в слоях горючего и окислителя в ходе горения. В работе [2] была измерена форма выемки в пластине полиметилметакрилата (ПММА), контактировавшей со слоем KClO_4 . Эти опыты были проведены при атмосферном давлении.

В данной работе измерена форма выемки в пластинах ПММА и полистирола (ПС), горевших в контакте с KClO_4 при повышенных давлениях ($p=5\div 30$ атм). Помимо давления варьировалась также плотность слоя окислителя $\rho_{\text{ок}}$.

Методика проведения опытов

Заряд представлял собой стальную кювету (с внутренним сечением 15×15 мм и высотой 20 мм), у которой лишь передняя стенка была изготовлена из ПММА или ПС. Толщина пластины ПММА 6 мм, ПС