

8. Agnew J. T., Graiff B. L. Comb. Flame, 1961, 5, 3.
9. Metghalchi M., Keck J. C. Comb. Flame, 1980, 38, 2.
10. Okajima S. et al. // 20th Symp. (Intern.) on Combustion.— Pittsburgh, 1984
11. Бабкин В. С., Вьюн А. В. ФГВ, 1971, 7, 3.
12. Бабкин В. С., Козаченко Л. С. ФГВ, 1966, 2, 3.
13. Бабкин В. С., Вьюн А. В. ФГВ, 1981, 17, 5.
14. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике/ Под ред. Л. С. Полака.— М.: Наука, 1969.

Поступила в редакцию 4/1 1988,
после доработки — 25/IV 1988

УДК 662.215

РАСПАД ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ ПРИ ВИБРАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Н. П. Логинов, С. М. Муратов, В. Б. Епифанов
(Куйбышев)

Распад ПХА всесторонне исследован при термических воздействиях. В большинстве работ авторы предлагают протонный механизм реакции, по которому первичная элементарная стадия есть переход протона от катиона к аниону с образованием аммиака и хлорной кислоты с последующим превращением этих промежуточных соединений в более простые конечные продукты [1—4]. Лимитирующая стадия при термическом разложении ПХА — разложение хлорной кислоты. При распаде ПХА важную роль играют вторичные реакции, а также процессы, связанные с возможным катализом разных стадий сложной реакции продуктами разложения ПХА [3, 4]. Известно также, что реакция термического распада ПХА в твердой фазе возбуждается и развивается на дефектных участках кристаллов и повышенная скорость термораспада кристаллов ПХА объясняется с позиции дислокационно-цепного механизма возникновения и развития реакции распада [1—4].

Цель данной работы — установление особенностей реакции распада ПХА при вибрации, определение влияния начальной температуры и дисперсности на скорость реакции, поиск в виброобработанных образцах ПХА конденсированных продуктов его распада.

Опыты с ПХА проведены на виброустановке по методике [5]. Давление выделившихся газообразных продуктов распада в герметичной камере регистрировали непосредственно в ходе виброн нагружения жидкостным манометром с автоматической регистрацией показаний на вторичных приборах. Виброустановка (рис. 1) состоит из вибратора 2, закрепленного на стальной плите 4. Последняя размещена между верхними и нижними амортизаторами 1 с возможностью колебательного перемещения вдоль стоек, закрепленных на гидравлическом прессе 9. На плунжер 10 гидропресса установлена герметичная камера 8 с роликовым прибором 12, двумя роликами 11 и образцом 7. Вибрационная и статическая нагрузки на ролики и образец передаются сверху от вибратора и снизу от гидропресса через ударник 3, промежуточный ударник 13, скрепленный с гибкой мембраной 5. Требуемую величину статической нагрузки обеспечивает давление, развиваемое гидропрессом, а не масса виб-

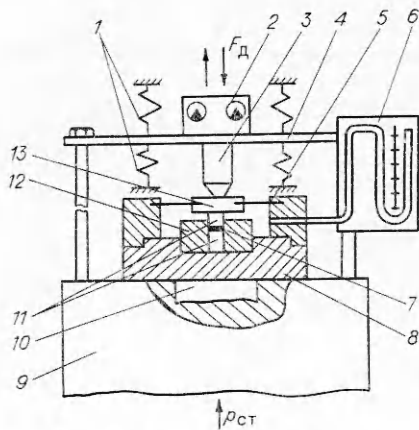


Рис. 1. Схема виброустановки.

рационного механизма, поскольку последний опирается через стойки и амортизаторы на основание пресса, удерживаясь в заданном положении за счет упругой восстанавливающей силы четырех двухсторонних амортизаторов. При задании статической нагрузки на образец с помощью гидропресса вибрационный узел перемещается вверх на величину деформаций сжатия верхних амортизаторов за счет действия на них сжимающей нагрузки, а нижние амортизаторы при этом распрямляются на ту же величину упругой деформации верхних амортизаторов.

Образец вещества массой 0,1 г помещают в роликовый прибор между торцами роликов, затем прибор устанавливают внутри герметичной камеры, находящейся на плунжере гидропресса. После этого включают гидронасос пресса и создают на образец статическое давление, величина которого измеряется манометром, ввернутым в патрубок у гидроцилиндра пресса, с точностью $\pm 0,5\%$. Затем включают вибратор и тем самым создают на вещество вибрационную нагрузку, величина которой измеряется проволочным тензодатчиком, установленным на упругой стальной пластине, служащей опорой для роликового прибора. Весь процесс нагружения регистрируют на фотобумагу на шлейфовом осциллографе Н-700.

Для определения нагрузок, действующих на образец, перед испытаниями проводят статическую и динамическую тарировку датчика заданием соответствующих статических и динамических импульсов давления с регистрацией их на вторичных приборах и построением тарировочных графиков. В ходе вибрационной обработки вещество, в том числе ПХА, разлагается с выделением газообразных продуктов распада, которые через зазоры между роликами и муфтой выходят в свободный объем герметичной камеры, равный 200 см^3 , при объеме образца $0,1\text{--}0,2\text{ см}^3$. Камера соединена с чувствительным датчиком давления, имеющим погрешность измерения давления газов 10 Па и постоянную времени, равную $0,05\text{ с}$. Регистрирующим прибором является осциллограф Н-700. Изменение давления внутри камеры при вибрации за счет перемещения гибкой мембраны с промежуточным ударником не превышает $10\text{--}20\text{ Па}$ в зависимости от параметров вибрации, что доказано многократными измерениями давления газов при отсутствии вещества между роликами, а также при наличии в приборе тугоплавких порошкообразных окислов металлов, например окиси алюминия.

Перепад давления выделившихся газов для каждого конкретного вещества можно пересчитать в степень разложения $\alpha = \Delta p_i / \Delta p_n \cdot 100\%$ (Δp_i — измеренный перепад давления за определенное время, Δp_n — перепад давления при полном разложении того же количества вещества, определяемый, например, при сгорании одинакового по массе образца в такой же герметичной камере с регистрацией давления). Величина Δp_n может быть рассчитана также из известных данных об объеме или количестве газообразных продуктов полного разложения при воспламенении вещества от источника тепла и полном терморазложении в герметичном объеме.

Расширение газов в герметичной камере за счет повышения температуры ее стенок и роликового прибора учитывали так: вычитали перепад давления в холостом опыте при задаваемых повышенных температурах из измеренного перепада при испытаниях вещества. Однако, как правило, при временах вибрационного воздействия $30\text{--}60\text{ с}$ газообразные продукты, находящиеся в объеме камеры, превышали температуру окружающей среды на $1\text{--}2\text{ К}$, что слабо влияло на измеряемый перепад давления. Поскольку окружающая масса металлических элементов по сравнению с массой исследуемого образца очень велика, выходящие в камеру газообразные продукты распада практически мгновенно охлаждаются до комнатной температуры, и слабым влиянием теплового расширения во многих случаях можно пренебречь. Статическое давление на образец не связано с давлением газообразных продуктов распада, по-

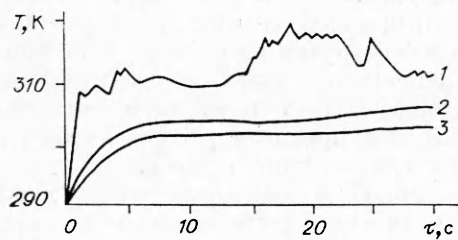


Рис. 2. Измерение температуры от времени вибрации.
1 — монокристаллы; 2 — $d = 160 \div 300$ мкм; 3 — $d = 2 \div 5$ мкм.

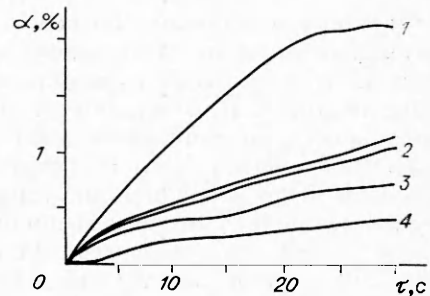


Рис. 3. Кинетика распада ПХА при вибрации монокристаллов дисперсностью 2 (1, 3) и 5 мкм (2, 4) при частоте 80 (1, 2) и 45 Гц (3, 4).

сколькx эти газы выходят из роликового прибора в свободный объем камеры, где нет статического давления, создаваемого гидропрессом.

Эксперименты проведены с ПХА дисперсностью $d \leq 5, 160-300$ и 400 мкм и монокристаллами размером до $2 \times 2 \times 0,5$ мм, выращенными по известной методике [4]. Вибрационное и статическое воздействие имело следующие параметры: частота $f = 45 \div 180$ Гц, амплитуда $\lambda = 0,05 \div 2,5$ мм, статическое давление $p_{ст} = 3 \div 25,6$ МПа, динамическая нагрузка $p_d = 20 \div 60$ МПа.

Исследовано также влияние на вибрационный распад начальной температуры ПХА в интервале $T_0 = 293 \div 373$ К. Экспериментально установлено, что степень разложения ПХА с $d \leq 400$ мкм за 30 с вибрации с $f = 75$ Гц, $\lambda = 0,7$ мм, $p_d = 40$, $p_{ст} = 12,8$ МПа при $T_0 = 293$ К составила 0,96 %, а при $T_0 = 373$ К — 1,21 %. Повышение скорости распада ПХА при $T_0 = 373$ К следует связать с более высоким запасом тепла в начальный период нагружения, а также с облегчением процесса неупругой деформации кристаллов в связи с понижением их прочности и долговечности при совместных вибрации и нагреве и с образованием большого количества активных центров химической реакции на «свежих» поверхностях разложения частиц.

Измерение температуры в образцах монокристаллов и у порошкообразного ПХА в ходе вибровоздействия термомпарами (размер сая до 100 мкм) при $f = 45$ Гц, $\lambda = 0,5 \div 2,2$ мм, $p_d = 27 \div 50$ МПа показало, что разогрев составил 20—38 К. Из осциллограмм $T(\tau)$ (рис. 2) следует, что наибольшие температуры достигаются у монокристаллов. Температурная зависимость имеет импульсный нелинейный характер, что говорит о неоднородности распределения температуры в кристалле, обусловленной неоднородностью протекающей неупругой деформации, о разрушении монокристалла на поликристаллы путем сдвига по плоскостям скольжения и доизмельчения образовавшихся частиц в результате резкого снижения прочности и долговечности под действием циклической нагрузки. У мелкодисперсных образцов максимальная температура имеет меньшие значения и стабилизируется уже через 5—10 с вибрации.

Опыты по изучению кинетики газовой выделению ПХА (рис. 3) показали, что в начальный период вибрации газовой выделение идет значительно быстрее, чем при установившемся процессе виброраспада. Причем более крупные образцы ПХА на этой стадии разлагаются быстрее мелкодисперсных за счет более интенсивного процесса неупругой деформации, разрушения и диспергирования частиц кристаллов с образованием «свежих» поверхностей, обладающих активными поверхностными атомами. С момента образования компактного образца ПХА из порошков разной дисперсности и из монокристаллов скорость реакции стабилизируется примерно на одинаковом уровне, что говорит о важном значении механохимической активности реакции распада ПХА. Прекращение вибрации с указанными выше параметрами приводит к остановке химической

реакции распада, что дополнительно подтверждает тезис о роли механо-химических процессов при вибрационном распаде ПХА.

Поскольку общий разогрев образцов ПХА составляет не более 30° , то термический распад при $T \sim 323$ К будет практически незаметен. Следовательно, наблюдаемое разложение ПХА обусловлено специфическим действием вибрации по дислокационный механизм образования активных центров химической реакции, а также резкое ускорение процесса образования поверхностно-активных атомов и радикалов и диффузию реакционноспособных радикалов и ионов от прореагировавшей части образца к непрореагировавшей.

Из литературных источников [1—4] известно, что скорость химической реакции термораспада ПХА определяется наличием и состоянием исходной дислокационной структуры в кристалле. При возрастании степени дефектности кристаллов скорость реакции термораспада увеличивается и сдвигается в сторону снижения температуры начала термического разложения. Но нужно учитывать, что при $T_0 = 353$ К термораспад кристаллов ПХА с любой степенью дефектности идет с ничтожно малой скоростью и его практически трудно измерить. Причем чем сильнее степень измельчения частиц при термораспаде, тем больше удельная поверхность порошковых образцов и скорость термораспада, чего не наблюдается при вибрационном распаде.

Из экспериментов с ПХА при разных параметрах вибрации следует, что с уменьшением частоты колебаний перепад давления снижается, а при $f < 20$ Гц разложение идет с такой малой скоростью, что перепад не растет в течение десятков минут виброобработки, следовательно, возбуждение химической реакции распада ПХА непосредственным образом связано с частотой чередования циклов нагрузка — разгрузка и с процессами неупругой деформации и разрушения, которые вызывают возникновение активных центров реакции, образующихся механическим путем. При вибрации твердых материалов происходит их механохимическая активация и изменяются физико-химические характеристики: например, температуры плавления, полиморфных переходов и начала интенсивного терморазложения.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) один из методов, позволяющий изучать основные закономерности протекания физико-химических превращений ПХА при механических воздействиях. В работе изучено влияние вибрации на тепловые эффекты и характерные температуры переходов ПХА разной дисперсности, в частности, с $d = 2 \div 5$ и $160 \div 300$ мкм и монокристаллов с размерами $5 \times 5 \times 1,5$ мм. Образцы обрабатывали на виброустановке, состоящей из основания, гидропресса с приводом, вибрационного узла с вибратором направленного действия и его электроприводом. Образец ПХА массой $0,1-0,15$ г помещали в стальную матрицу между двумя пуансонами, поджимали его статическим давлением и создавали вибрацию с определенными параметрами в течение 30 с. После этого образец ПХА до и после виброобработки исследовали термографическим методом на устройстве дифференциального термического анализа продуктов ДТАП-5.

Ранее установлено, что исходный ПХА химически стабилен до температуры 513 К. Он имеет два экзоэффекта: один при 573 К, соответствующий его превращению в низкотемпературной области, и другой при 643 К — в высокотемпературной области. У образцов ПХА с $d = 2 \div 5$ мкм обработка вибрацией с частотами 45 и 80 Гц понижает температуру фазового перехода из орторомбической в кубическую модификацию с 526 К соответственно до 515 и 516 К (рис. 4). При этом два экзоэффекта, соответствующих низко- и высокотемпературному распаду, равны $578,5$ и 643 К для исходного ПХА, а у ПХА после вибрации с $f = 45$ Гц они равны 573 и 638 К. Повышение частоты до 80 Гц приводит к тому, что полностью ПХА разлагается при $T = 573$ К, а экзоэффект высокотемпературной области отсутствует. Увеличение размеров кристаллов ПХА до 160 мкм повышает температуру фазового пере-

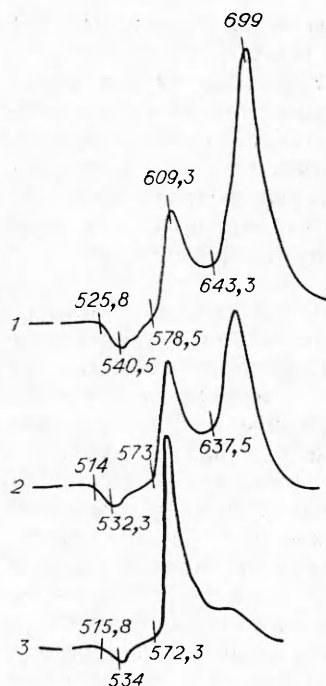


Рис. 4. Термограммы образцов ПХА дисперсностью 2—5 мкм.
1 — исходный; 2 — $f = 45$ Гц; 3 — $f = 80$ Гц.

хода до 530,5 К, а двух температур, характеризующих указанные выше экзоэффекты, — до 647 и 721 К. После виброобработки эти характерные температуры стали равными для трех типов образцов ПХА соответственно 524, 614 и 686 К при $f = 45$ Гц; 523,8, 599 и 669 К при $f = 80$ Гц; 600 и 702 К, если $f = 100$ Гц.

Замена поликристаллических образцов ПХА на монокристаллы дает у исходного материала практически те же характерные температуры переходов, как у образцов с $d = 160$ мкм. После виброобработки температуры полиморфного превращения и двух экзоэффектов понижаются.

Одновременное воздействие повышенной температуры и вибрации на ПХА практически не влияет на вид термограмм и их характерные температуры по сравнению с термограммами ПХА только после виброобработки. Причинами изменения реакционной способности ПХА разной дисперсности после виброобработки могут быть: механохимический распад в твердой фазе с образованием конденсированных продуктов, являющихся катализаторами разложения ПХА, сильное возрастание дефектности кристаллов с образованием микро- и макротрещин, скопления дислокаций, способных стать реакционными центрами топомимической реакции разложения. Термографический метод позволяет определить влияние вибрации на температуры переходов и химических превращений с хорошей степенью точности и может служить способом оценки изменения реакционной способности после виброобработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение ВВ.— М.: Наука, 1966.
2. Коробан В. А., Светлов Б. С. и др. // Механизм термического разложения ПХА.— Черноголовка, 1981.
3. Хайретдинов Э. Ф., Мулина Т. В., Болдырев В. В. Там же.
4. Раевский А. В. Там же.
5. Логиннов И. П., Муратов С. М., Назаров П. К. ФГВ, 1976, 12, 3, 440.

Поступила в редакцию 8/IV 1987,
после доработки — 23/XI 1987

УДК 621.43.016

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ТОНКИХ ПЛЕНОК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ, ДВИЖУЩИХСЯ В НАРАСТАЮЩЕМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

Ю. Б. Свиридов
(Ленинград)

Горение моторных топлив развивается только в газовой фазе, и горению жидких горючих должна предшествовать стадия газификации за счет подвода теплоты в количестве, достаточном для разрыва только межмолекулярных связей. Проблема получения гомогенной горючей