

РАЗЛОЖЕНИЕ АЗИДА СВИНЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИБРАЦИИ

Исследовано разложение азидов свинца под действием вибрации. Изучена кинетика его разложения манометрическим методом и по экспериментальным данным рассчитаны кинетические показатели. С помощью термографии получены данные о существенном изменении физико-химических свойств азидов свинца после вибрации. Методом рентгенофазового анализа идентифицированы продукты реакции. Дано объяснение механизма распада азидов свинца при вибрации в низкотемпературной области. Выявлено влияние механоактивации на кинетику разложения.

Возбуждение химической реакции разложения азидов свинца (АС) под действием вибрации до настоящего времени исследовано недостаточно. В литературе имеется только качественное объяснение механизма его распада при вибрации без анализа образовавшихся продуктов и без регистрации кинетики процесса разложения [1]. Более детально изучен процесс термического разложения АС.

Термораспад АС происходит при температурах $T = 535$ и 570 К с высокой скоростью и энергией активации $E = 211-232$ кДж/моль. При разрушении частично разложившегося АС в образце видна граница раздела между свинцом и азидом свинца, но дискретные ядра не найдены [2]. При терморазложении в интервале $T = 423-473$ К обнаружено последовательное образование двух фаз, одна из которых выделена и идентифицирована как тетрагональная деформированная кубическая решетка, а во второй возможно присутствие основных азидов свинца и других кислородсодержащих соединений в соответствии с обобщенной формулой $PbN_{3,5}(OH)_x$. Авторы [3, 4] предполагают, что дальнейшее разложение АС возможно лишь при наличии влаги. В кинетическом анализе определены энергии активации термораспада исходного АС и указанных фаз: 335 и ~ 420 кДж/моль соответственно.

Цель данной работы — исследование особенностей возбуждения реакции распада АС, изучение ее кинетики и идентификация конденсированных продуктов при распаде АС под действием вибрации.

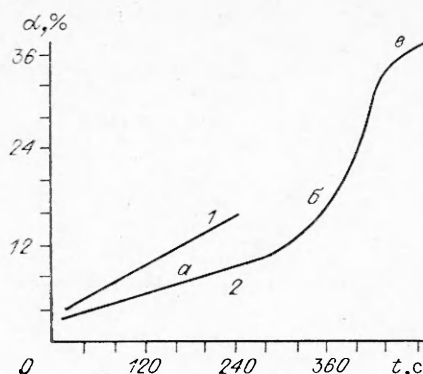
Кинетика разложения АС исследована манометрическим методом на виброустановке с герметичным узлом [5]. Образец массой 0,02 г помещали в роликовый приборчик между двумя роликами, устанавливали его в герметичную камеру с подвижным ударником и гибкой мембраной, затем размещали эту камеру на плунжере гидропресса, на котором верхняя плита имела упругую опору и была соединена с вибратором. При нагружении сначала создавали на образец требуемую статическую нагрузку, а потом вибратором — циклическую нагрузку в течение заданного промежутка времени. В ходе испытаний дифференциальным жидкостным манометром измеряли перепад давления газов в герметичной камере, а термометрами — температуру образца и газа. По окончании опыта отбирали пробы для анализов.

Эксперименты проведены на двух режимах нагружения с частотами $f = 45$ и 80 Гц и амплитудами $A = 2,2$ и $1,1$ мм при статическом давлении $p_{ст} = 19,2$ и $25,6$ МПа и динамических нагрузках $p_d = 37$ и 47 МПа. Исследование физико-химических изменений АС проведено методами термографии и рентгенофазового анализа. Температуру образца измеряли хромель-алюмелевой термопарой с размерами спая 100 мкм, регистрируя ее изменение на шлейфовом осциллографе Н-004-М1.

Полученные данные приведены на рис. 1. Видно, что скорость разложения при $f = 45$ Гц высока: за 120 с разлагается $12,6\%$ массы навески, а за 260 с — $16,9\%$. При $f = 80$ Гц интенсивность разложения АС стала еще выше, а в отдельных опытах при $f = 80$ Гц процесс завершается

Рис. 1. Кинетика разложения азида свинца при вибрации.

1 — $f = 45$ Гц, $A = 2,2$ мм, $p_{ст} = 12,8$ МПа, $p_{д} = 37$ МПа; 2 — ступенчатое вибронегружение: а, в — $f = 45$ Гц, $A = 2,2$ мм, $p_{ст} = 19,2$ МПа, $p_{д} = 37$ МПа; б — $f = 80$ Гц, $A = 1,1$ мм, $p_{ст} = 19,2$ МПа, $p_{д} = 47$ МПа.



взрывом оставшейся непрореагировавшей части образца. Увеличение времени вибрации до 600 с $f = 45$ Гц вызывает разложение АС до 24 % от массы образца.

Интересный результат наблюдается при ступенчатом изменении параметров вибрации на одном и том же образце (см. рис. 1, 2). В результате получена нелинейная зависимость, состоящая из трех участков: с возрастанием f скорость распада АС существенно увеличивается, а затем при уменьшении частоты до 45 Гц опять падает, но остается все-таки заметно выше, чем на первоначальном участке при том же значении f . Этот факт указывает на каталитическое влияние продуктов разложения на распад АС либо на потерю химической стойкости АС в ходе вибровоздействия.

Измерение температуры в образцах АС в ходе вибрации показало, что при $f = 40$ и 80 Гц разогрев составил 40 и 60 К, что явно недостаточно для разложения АС с наблюдаемой в опытах скоростью. Причиной такого хода реакции могут быть механохимическая реакция, скорость которой не зависит от температуры, либо распад АС в локальных очагах с повышенной температурой разогрева. Для реализации термораспада с высокой скоростью необходимо иметь температуру АС ~ 573 К, но с учетом общей большой продолжительности вибрации разогрев всего образца должен быть намного выше, чем в экспериментах не наблюдалось.

На температурной зависимости от времени вибрации видно, что вначале температура квазистационарно растет, а после 5—10 с устанавливается равновесие между теплоотводом и теплоприходом. Поэтому на горизонтальном участке можно использовать известный метод расчета кинетических характеристик низкотемпературного распада АС на основе теоретических представлений о топохимических реакциях разложения. В частности, можно использовать обобщенное уравнение Ерофеева — Колмогорова

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n}, \quad K = nk^{1/n},$$

где k — константа скорости.

Расчет кинетических показателей по приведенному уравнению и кинетических показателей по аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры при двух разных режимах вибрации показал, что распад АС в низкотемпературной области при $T = 313$ — 333 К происходит с $E = 124$ кДж/моль. При этом предэкспоненциальный множитель существенно выше, чем при термораспаде с $T = 473$ К.

Ускорение разложения АС при вибрации и невысоких температурах разогрева, вероятно, связано с протеканием реакции распада по другому механизму. Возможное объяснение связано с механохимическим разложением АС, идущим совместно с его термораспадом. При этом с понижением начальной температуры вероятность протекания механохимической реакции, обусловленной активацией потенциальных центров на дефектах кристаллов, возрастает.

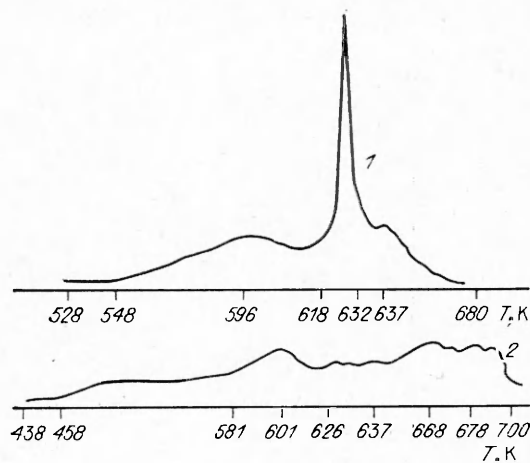


Рис. 2. Термограммы исходного (1) и виброобработанного азида свинца (2) с $f = 45$ Гц, $A = 2,2$ мм, $p_{ст} = 19,2$ МПа, $p_d = 47$ МПа.

Механизм распада АС при вибрации заключается в том, что в начальный период нагружения (1—5 с) происходят укладка и уплотнение частиц с диспергированием отдельных частиц, затем образуется таблетка, испытывающая циклические нагрузки. Они вызывают упругую и неупругую деформацию, общий и локальный разогрев. Вследствие неупругой де-

формации всего образца в нем образуются микро- и макротрещины со «свежими» поверхностями разрушения, содержащими возбужденные поверхностные частицы с высокой химической активностью. В результате этого молекулы АС разлагаются с выделением тепла и газообразных продуктов, что ведет к ускорению термораспада соседних непрореагировавших молекул.

Одновременно за счет более высокой теплопроводности металлического свинца как продукта реакции рассеивается тепловая энергия, большая часть которой уходит в металлическую конструкцию прибора, а оставшаяся в образце ее часть равномерно рассеивается по всему образцу, незначительно повышая его температуру. При циклическом нагружении этому способствует разгрузка образца в конце каждого цикла, из-за чего реакция распада будет затухать, а в новом цикле повторно возникать в разных участках образца. Однако скорость реакции распада не всегда достаточна для обеспечения самоподдерживающегося разложения АС в связи с интенсивным отводом тепла и удалением газообразных продуктов из очагов разложения в открытый объем герметичной камеры.

Из экспериментов по термографии АС (рис. 2) исходного образца и твердого остатка после вибрации следует, что существенно изменились вид термограммы и характерные температуры экзоэффектов. Так, сильно уменьшилась температура начала разложения (с 526 до 458 К). Другие экзоэффекты у остатка менее интенсивны. При этом у остатка после вибрации отсутствует ярко выраженный экзопик при $T = 618 \div 632$ К, присущий чистому АС. Зато в нем имеет место распад при $T = 640$ и 678 К с экзоэффектом, а у исходного АС в этом температурном интервале экзоэффекты отсутствуют. Данный факт указывает на наличие в остатках азида свинца других веществ, разлагающихся экзотермически при более высоких температурах. К таким соединениям можно отнести основные азиды и нитриды свинца.

Для выяснения химического состава твердого остатка АС после вибрации проведен рентгенофазовый анализ на установке ДРОН-3 с использованием излучения $Cu_{K\alpha, \beta}$ в интервале углов от $2,5$ до 60° . Условия съемки следующие: угловая скорость счетчика $0,01$ град/с, анодный ток 5 мА, анодное напряжение 50 кВ. Полученная дифрактограмма дает возможность сопоставить межплоскостные расстояния и относительные интенсивности с имеющимися данными для свинца, оксида, диоксида и азида свинца. Оценка изменения межплоскостных расстояний за счет упругих деформаций с учетом анизотропии упругих свойств кристаллов показала, что они изменяются не более чем на $0,01$ Å. При этом не обязательно учитывать влияние небольших остаточных напряжений, поскольку они слабо воздействуют на положение максимумов на дифрактограмме.

Сравнение дифрактограмм АС до и после вибровоздействия показывает, что в остатке после вибрации в основном содержится свинец. Причем структура остатка более дефектна, чем исходный образец, потому, что относительные интенсивности полученных максимумов слабые. Другие продукты реакции идентифицировать пока не удалось из-за их малого количества и возможного образования смеси нескольких фаз (по аналогии с данными АС после терморазложения [4, 5]).

Таким образом, впервые исследован распад азидов свинца при вибрации с регистрацией кинетики разложения, установлены его особенности по сравнению с термораспадом, заключающиеся в ускорении реакции разложения при низких температурах, обнаружено присутствие в продуктах распада (помимо свинца) азота и других соединений с более высокими температурами экзотермической реакции термораспада, получены кинетические характеристики распада АС при вибрации в диапазоне температур, в котором реакция термораспада практически не проходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. Возбуждение взрыва и кинетика разложения ВВ при вибрационных воздействиях // ФГВ.— 1976.— 12, № 3.— С. 410.
2. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ.— М.: Мир, 1969.
3. Stammer M., Abel I. E., Kaufman I. Products of decomposition of lead azide // Nature.— 1960.— 135.— P. 626.
4. Stammer M., Abel I. E., Ling R. C. Kinetics of reaction of the decomposition of lead azide // Ibid.— 1961.— 192.— P. 626.
5. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. Медленное разложение ВВ и условия перехода его во взрыв при вибрации // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 154.

г. Самара

Поступила в редакцию 23/ХII 1991

УДК 536.46

И. Г. Дик

ГРАНИЦЫ ВЫРОЖДЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ НАЛИЧИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА

Рассматриваются условия теплового взрыва в реакторе идеального смешения. Система уравнений учитывает неизотермическую химическую реакцию первого порядка, наличие нехимического источника тепла, теплоотдачу в стенку и конечное время пребывания реагента в реакторе. Выявляются общие условия вырождения условий теплового взрыва независимо от природы нехимического тепловыделения. Особое внимание уделяется случаю, когда дополнительным источником тепла является вязкая диссипация. Исследованы режимы с заданным перепадом давления и с заданным расходом реагента. Отмечены условия, при которых кривая зависимости критической интенсивности химической реакции от расхода или давления теряет немонотонный характер вследствие наступления условий вырождения теплового взрыва.

1. Дополнительным источником тепла могут служить ультразвук, электроток и т. д. Роль нехимического источника тепла для теплового взрыва в замкнутом сосуде рассматривалась, например, в [1, 2]. При течении вязкой жидкости источником дополнительного разогрева является диссипация энергии движения в тепло. Условия теплового взрыва в этом случае при напорном течении для трубы бесконечной длины рассмотрены в [3], а в условиях течения Куэтта — в [4]. Тепловой взрыв при течении вязкой жидкости по каналу конечной длины изучался в [5, 6]. В частности, обнаружена немонотонная зависимость мощности химического тепловыделения в критической ситуации от расхода жидкости. При этом в [5, 6] не учитывалось выгорание вещества и к Аррениусовской функции скорости реакции (как и к экспоненциальной зависимости вязкости жидкости от температуры) применялась для упрощения