

Для проверки этого положения проведены расчет движения ДВ по Гюйгенсу и эксперимент с тонким листом ВВ с отверстием, результаты которых приведены на рис. 5. Заряд инициировался в точке O на краю отверстия. Сравнение рис. 5, *a* с рис. 5, *б*, *в* позволяет утверждать о соответствии эксперимента расчету.

2. При столкновении расходящихся ДВ в диапазоне углов встречи от 70° до 130° ($x/\lambda = 0,75 \div 3$) волны Маха не обнаружены. Их отсутствие связано, как и предполагается в [2], с разгрузкой ПВ за счет геометрии фронта детонационной волны и заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Dunne. Phys. Fluids, 1961, 4, 7, 918. 1964, 7, 10, 1707.
2. Е. А. Феоктистова. Докл. АН СССР, 1961, 136, 6, 1325.
3. С. L. Mader.— In: Preprints of Papers to be Presented at Seventh Symposium (International) on Detonation. V. 1. US Naval Academy, Annapolis, Maryland, 1981.
4. К. И. Щелкин. Вестн. АН СССР, 1960, 2, 12.

УДК 539.63

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СМЕСЯХ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ С МЕЛКОДИСПЕРСНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

А. Н. Коваленко, Г. В. Иванов, М. А. Мельников, В. Ф. Усов
(Томск)

В настоящей работе исследовалось поведение смесей мелкодисперсных металлов Mg, Al, Fe, Cr, Ni с перхлоратом лития при ударном сжатии. Ранее аналогичная работа выполнена для смесей с нитратом свинца и перхлоратом калия [1, 2].

В опытах использовались товарный LiClO_4 марки Ч без предварительной обработки (содержание кристаллизационной воды 6—8%) и порошки металлов промышленной поставки. Размер частиц δ у LiClO_4 не более 150 мкм, у порошков металлов: $\delta < 25$ (Al, Fe, Cr, Ni) и $\delta = 50 \div 150$ (Mg).

Содержание металла в смеси g изменялось в широких пределах. Образцы заданной пористости m для ударно-волновой обработки готовили в виде цилиндрических таблеток диаметром 20 и высотой $\sim 2,5$ мм. Ударно-волновую обработку образцов проводили в плоских стальных ампулах [3]. Давление p на фронте ударной волны (УВ), входящей в образец, определяли при помощи манганинового датчика давления [4, 5] с ошибкой не более $\pm 7,5\%$.

После обжатия ампулы вскрывали, их содержимое изучали визуально и с помощью микроскопа подвергали рентгенофазовому и химическому, в ряде случаев — спектральному анализам. Степень разложения перхлората α оценивали по содержанию иона ClQ_4^- потенциометрическим методом при помощи ион-селективных электродов [6] с ошибкой не более $\pm 3,3\%$.

Результаты экспериментов показали, что при ударном сжатии до 13,2 ГПа LiClO_4 (без добавок) плавится (рис. 1, *б*, *в*) и разлагается в зонах контакта образца со стенками ампулы. Данные рентгенофазового анализа указывают на изменение интенсивности полос поглощения, а химический анализ свидетельствует о присутствии следов Cl^- в продуктах.

В таблице приведены результаты оценки α (стехиометрические смеси), из которых видно, что в исследованном диапазоне давлений (до 13,2 ГПа) реакция LiClO_4 наиболее активно идет только в смесях с Mg

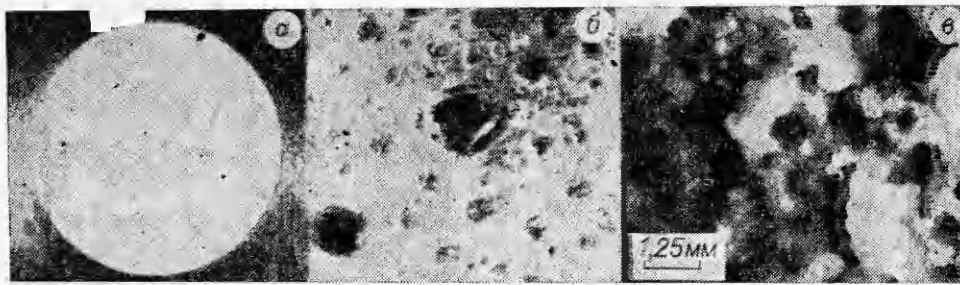


Рис. 1. Образцы перхлората лития до обжатия (а) и после (б, в), $p = 13,2$ ГПа.

и Al, особенно при высокой ($\sim 50\%$) пористости образцов. Во всех остальных случаях процесс либо ограничивается дегидратацией и плавлением перхлората (Cr, Ni), либо разложением его в локальных зонах (Fe).

Химический анализ показал, что основными продуктами реакции LiClO_4 с Mg являются MgO и LiCl , имеющие различное агрегатное состояние (хлопьевидное и оплавленное). Кроме этого, в продуктах в значительном количестве присутствует неокисленный Mg: либо в исходном состоянии, либо в виде капель (50—100 мкм) с серебристым блеском.

Участие в реакции Al не совсем обычно. После ударного нагружения смеси LiClO_4 с Al ($m = 0,50$, $p = 13,2$ ГПа) в ампуле наряду с исходным Al среди продуктов обнаруживаются сферические образования белого цвета размером от десятых долей миллиметра до 1 мм, имеющие явно выраженную скорлуповатость (рис. 2, б). Сопоставление результатов химического рентгенофазового и спектрального анализов показало, что в данном случае имеет место образование одного из гидроксидов алюминия, встречающихся в природе, например, в виде минерала гидраргиллита [7].

Для объяснения полученных результатов был проведен термогравиметрический анализ изучаемых смесей (рис. 3). Установлено, что при медленном нагревании все металлы, за исключением Al, ускоряют разложение LiClO_4 , которое начинается сразу после процессов дегидратации и плавления (эндотермические пики при 110 и 190°C, см. рис. 3, а).

Разложение перхлората в присутствии Mg, Cr, Fe и Ni сопровождается окислением металлов, причем скорость реакции разложения в присутствии Mg значительно выше, чем скорость окисления металла, в ре-

Разложение перхлората лития в смесях с металлами при ударном сжатии

Металл	p , ГПа	m	Содержание хлор-иона в продуктах, %	α , %	Примечание
Магний	8,6	0,19	3,18	18,63	Реакция с участием металла
	8,6	0,52	36,0	—	
	13,2	0,13	4,88	19,77	
Алюминий	8,6	0,19	2,3	14,3	Реакция с участием металла
	13,2	0,19	2,9	17,5	
	13,2	0,50	—	—	
Железо	13,2	0,22	0,58	3,7	
	13,2	0,53	3,49	17,23	
Хром	13,2	0,22	—	4,4	
	13,2	0,53	5,12	3,94	
Никель	13,2	0,49	Сл.	Сл.	

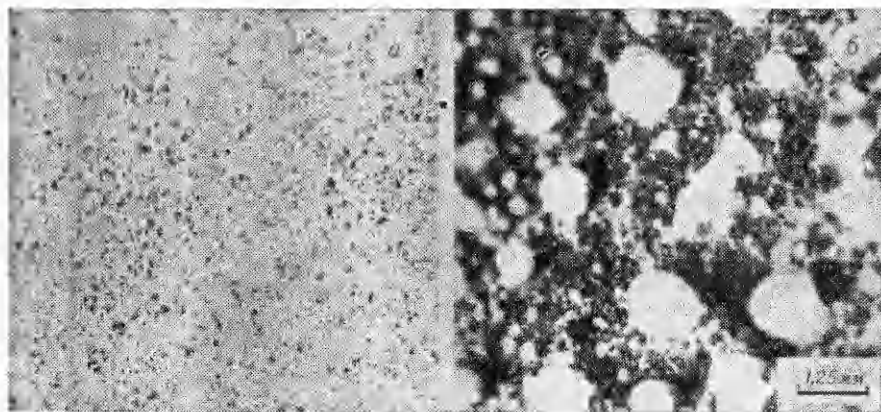


Рис. 2. Образование гидроксида алюминия при ударном сжатии смеси $\text{LiClO}_4 + \text{Al}$, а) образец до опыта; б) после опыта.

зультате даже при малом его содержании (7—10%) в продуктах наряду с MgO LiCl остается неокисленный металл. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению LiCl (эндотермический пик при 610°C , рис. 3, д) и оставшегося в продуктах металла (при 650°C).

Хром в смеси с LiClO_4 окисляется полностью, причем при любом соотношении компонентов в продуктах установлено наличие соединения Cr(VI) — вероятнее всего, триоксихлорхромата лития, о чем свидетельствует эндотермический пик плавления на термограмме (420°C , рис. 3, е). Не исключено и образование комплексных соединений типа $\text{Li}_2(\text{CrCl}_4)$ — пик на термограмме при 607°C (см. рис. 3, е). Во всех случаях реакция протекает через образование промежуточного продукта — оксида хрома (III).

Разложение LiClO_4 в присутствии Fe и Ni также сопровождается окислением металла. Это хорошо фиксируется визуально по появлению окислов на поверхности частиц. Основная реакция LiClO_4 с Ni протекает при 432°C (слабый экзотермический пик на термограмме, рис. 3, з), с железом — при 510°C (экзотермический пик, рис. 3, в).

В обоих случаях процесс заканчивается бурно с образованием в продуктах LiCl и окислов металлов. Окисление Ni сначала идет с образованием в продуктах как оксида (II), так и оксида (III). При повышении температуры содержание оксида никеля (III) уменьшается, а в продуктах накапливается оксид (II). Продукты окисления Fe представляют собой смесь оксидов (II и III).

Таким образом, ускорение процесса разложения LiClO_4 в присутствии метал-

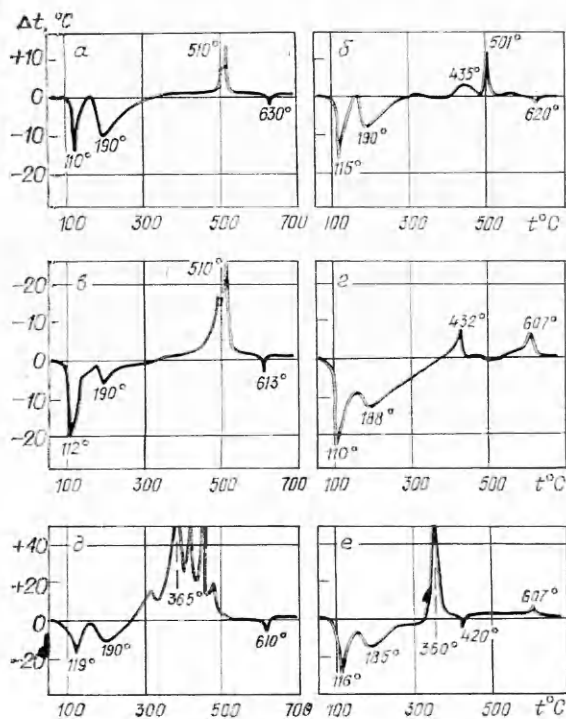


Рис. 3. Термограммы нагрева LiClO_4 и его стехиометрических смесей с металлами:

а) LiClO_4 ; б) с алюминием; в) железом; г) никелем; д) магнием; е) хромом.

лической добавки связано с реакцией окисления металла, которая идет медленно. Поэтому при ударном сжатии, когда ход реакции ограничен временем действия нагрузки, металлы либо не успевают окислиться до оксида (Cr, Fe, Ni), либо успевают окислиться частично (Mg).

Алюминий на термораспад LiClO_4 при медленном нагревании не влияет и в реакции не участвует. Появление экзотермических пиков на термограмме (см. рис. 3, б) связано только с разложением перхлората, которое закапчивается выделением LiCl и неокисленного металла. Дальнейшее нагревание, как и в случае Mg, приводит к плавлению LiCl (620°C) и плавлению Al (660°C). Этот результат необычен, так как известно, что смеси Al с другими перхлоратами (аммония и калия) и нитратами при нагревании самовоспламеняются при разных температурах. Причина, по-видимому, в следующем. Как отмечено выше, при ударном сжатии Al заметно окисляется, причем в продуктах обнаруживаются гидроксиды. Их происхождение можно связать только с наличием в LiClO_4 кристаллизационной воды.

Распространение УВ с достаточно высокими параметрами в поликристаллической системе, как известно [8—10], приводит к интенсивной деформации частиц и возникновению локальных очагов с высокой температурой. Интенсивные деформации приводят к разрушению окисной пленки. Одновременно в локальных очагах идут процессы дегидратации, плавления и разложения перхлората, что и приводит к образованию гидроксида алюминия. При медленном же нагревании в расплаве кристаллогидрата поверхность частиц Al пассивируется [11]. Подобный процесс пассивации наблюдается и в случае Mg. Следует отметить, что в смесях с KClO_4 , не имеющим кристаллизационной воды, эти металлы окисляются полностью как при медленном нагревании, так и при ударном сжатии.

Дополнительная серия экспериментов по ударному сжатию и ДТА смесей Fe, Cr, Ni с KClO_4 показала, что полная аналогия в протекании реакций наблюдается только в случае Cr и Fe. Никель ингибирует процесс разложения KClO_4 , но ускоряет распад LiClO_4 и полностью окисляется.

Эти результаты свидетельствуют о значительном влиянии воды на химические реакции в смесях при ударном сжатии и медленном нагревании. Отметим, что товарный LiClO_4 вследствие гигроскопичности почти всегда содержит то или иное количество связанной воды, и только длительная прокалка обеспечивает ее удаление. Это сопровождается изменением вида термограмм при нагревании смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Коваленко, Г. В. Нванов. ФГВ, 1981, 17, 4, 141.
2. Г. В. Нванов, А. Н. Коваленко, М. Г. Минин.— В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Т. 2. Кемерово, 1981.
3. А. Н. Киселёв, В. Н. Плюсин и др. ФГВ, 1972, 8, 4, 566.
4. Г. Н. Канель. ВИНТИ, Деп. № 477-74.
5. А. В. Анаьин, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. Ф. Тацкий. ФГВ, 1974, 10, 3, 426.
6. Р. Дарет.— В кн.: Ионселективные электроды. М.: Мир, 1972.
7. А. Г. Бетехтин. Курс минералогии. М.: Гостеолтехиздат, 1956.
8. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Успехи химии, 1968, 37, 5, 898.
9. С. С. Бацанов.— В кн.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978.
10. Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьяков, А. М. Матыцин, А. М. Ставер. ФГВ, 1975, 11, 6, 922.
11. М. П. Слазгинский. Физико-химические свойства элементов. М.: Metallurgizdat, 1952.