

следних в реакционной зоне ацетиленокислородного пламени подтверждают опыты, где обнаружен рост концентрации свободных электронов при наложении на пламя электрического поля, а также при наличии присадок инертных разбавителей, молекулы которых обладают отрицательным сродством к электрону.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А. С., Твердохлебов В. И. Докл. АН СССР, 1972, 205, 4, 818.
2. Зайцев А. С., Китова С. В., Твердохлебов В. И. и др. // Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы.— М.: Наука, 1976.
3. Барташевская Л. И., Зайцев А. С., Твердохлебов В. И. ТВТ, 1980, 18, 3, 638.
4. Барташевская Л. И., Зайцев А. С. // Тез. докл. семинара по электрофизике горения.— Караганда, 1987.
5. Зайцев А. С., Твердохлебов В. И., Твердохлебова Л. С. ТВТ, 1980, 18, 3.
6. Клеппнер Д., Литман М., Циммерман Т. // Ридберговские состояния атомов и молекул.— М.: Мир, 1985.
7. Фройнд Р. // Ридберговские состояния атомов и молекул.— М.: Мир, 1985.
8. Хикман А., Олеон Р., Паскаль Ж. // Ридберговские состояния атомов и молекул.— М.: Мир, 1985.
9. Смирнов Б. М. УФН, 1980, 131, 4, 577.
10. Green J. A., Sugden T. M. // Ninth Symp. (Intern.) on Combustion.— N. Y.: Acad. Press, 1963.
11. Kistiakovsky G. V., Michael J. V. J. Chem. Phys., 1964, 40, 5, 1447.

Поступила в редакцию 8/XII 1987

УДК 541.124

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕКСОГЕНА ПРИ НАЛИЧИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 1-го РОДА

*Б. К. Лаптевков, В. П. Борисов, Ю. М. Григорьев
(Чебоксары)*

Высокотемпературное термическое разложение многих вторичных взрывчатых веществ (ВВ) сопровождается различными физико-химическими процессами — плавлением, испарением, сублимацией, полиморфными переходами, идущими с поглощением тепла и в значительной степени усложняющими изучение кинетики процесса. При проведении кинетических исследований влияние теплопоглощения вследствие фазовых превращений стремятся либо исключить, либо свести к минимуму, проводя опыты при температурах выше или ниже точек фазовых переходов в растворах и насыщенных парах. Число работ, посвященных исследованиям макрокинетики термического разложения ВВ при наличии фазовых превращений, сравнительно невелико. Впервые эта проблема анализировалась в [1], где получено выражение для расчета скорости тепловыделения при термическом разложении жидкости, сопровождающемся появлением газообразных продуктов реакции и объемным испарением исходной жидкости. Представления [1] использованы при анализе экспериментальных данных в [2]. Роль же плавления и испарения в высокотемпературных быстропотекающих реакциях термического разложения ВВ исследована мало, можно отметить лишь работы [3, 4].

При анализе критических условий зажигания или теплового взрыва летучих ВВ необходимо учитывать, что величина тепловыделения в конденсированной фазе может в значительной мере определяться скоростью поглощения тепла при испарении. В предлагаемой работе исследовано влияние темпа нагрева вещества и давления окружающей среды на скорость тепловыделения при термическом распаде гексогена в жидкой фазе.

Рис. 1. Термограммы нагрева гексогена.
 p , МПа: 1 — 0,35, 2 — 0,1; p , кПа: 3 — 50, 4 — 0,5.

Большинство исследований кинетики термического разложения ВВ проводилось в изотермических условиях при низких температурах или неизотермическими методами, такими как ДСК, ДТА, позволяющими нагревать вещество с невысокой скоростью (< 50 К/мин), которая на несколько порядков меньше скорости, реализуемой при зажигании и горении ВВ. Однако полученные данные при медленном нагреве трудно сопоставлять с реальной кинетикой физико-химических процессов, протекающих в реакционном слое ВВ за времена, исчисляемые единицами миллисекунд. Поэтому ставились опыты по изучению кинетики разложения веществ при более высоких темпах нагрева, например в [3], где достигнут темп нагрева $\dot{T} = 150$ К/с.

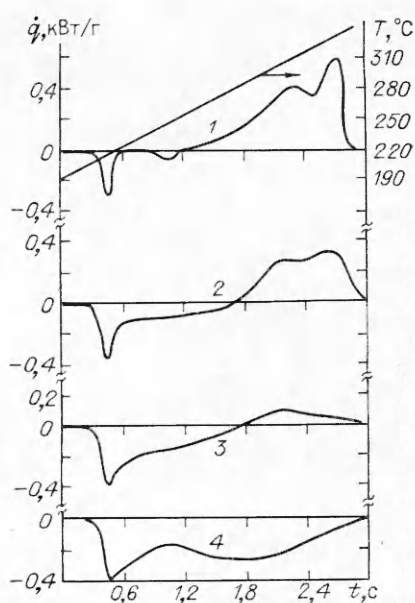
В данной работе опыты проводили при $T = 10 \div 100$ К/с с помощью быстройдействующего сканирующего электротермографа [5] при давлениях окружающего азота $2 \cdot 10^2 - 6 \cdot 10^5$ Па. Гексоген наносили тонким слоем из насыщенного раствора в ацетоне на поверхность оксидированной алюминиевой фольги размерами $300 \times 1 \times 0,03$ мм и высушивали при $T = 80^\circ$ С. Ленту с нанесенным гексогеном массой ≈ 1 мг сворачивали в спиральное кольцо диаметром ~ 5 мм так, чтобы между витками фольги оставался гарантированный зазор $\sim 0,2$ мм, что обеспечивало равномерное разложение вещества по длине ленты и свободный отток газообразных продуктов разложения.

При проведении опытов в вакууме и при пониженных давлениях подготовленная таким образом калориметрическая ячейка располагалась в манометре Бурдона, стрелка которого была скреплена с чувствительным стержнем механотрона типа 6МХ2Б. Это позволяло регистрировать в ходе опыта одновременно скорость тепловых эффектов и рост давления газообразных продуктов разложения гексогена, не конденсирующихся на стенках сосуда при комнатной температуре. Опыты при повышенных давлениях проводили в металлическом сосуде постоянного давления объемом $0,25$ дм³. Методика проведения опытов и расчета скорости тепловыделения описаны в [5].

На рис. 1 приведены рассчитанные из опытов значения скорости тепловыделения (теплопоглощения) \dot{q} при разложении гексогена в условиях линейного нагрева со скоростью 50 К/с при различных давлениях азота. Характерная особенность приведенных данных — в наличии на начальной стадии нагрева эндотермического эффекта, связанного с плавлением ($T_{пл} = 204^\circ$ С) и одновременным испарением появившейся жидкой фазы, а также смена знака результирующей скорости тепловыделения и тепловых эффектов. С увеличением давления эндотермичность начальной стадии заметно снижается, что, по нашему мнению, связано с уменьшением скорости испарения.

В интервале $T = 204 \div 220^\circ$ С компенсационным манометром определена скрытая теплота испарения L гексогена. Нагрев калориметрической ячейки прекращали до момента начала газовой выделения, и последующим взвешиванием определяли уменьшение массы навески в результате испарения. Получено $L = 117 \pm 8$ кДж/моль.

Уменьшение количества испарившегося гексогена с ростом давле-



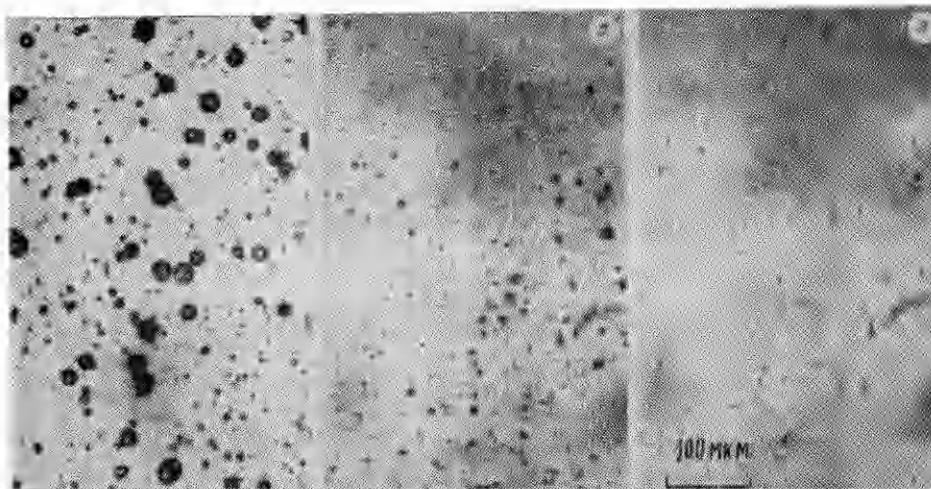


Рис. 2. Микрофотографии осажденных на стеклянной пластине паров гексогена.
а) $p = 70$ кПа; б) $p = 0,2$ МПа; в) $p = 0,3$ МПа.

ния при его термическом распаде также зафиксировано непосредственно опытами по осаждению образующихся в ходе разогрева паров на холодной стеклянной пластине, помещенной на расстоянии 0,5 см от подложки с гексогеном. Сконденсированные на пластине частицы прозрачны, имеют сферическую форму, с ростом давления их размеры уменьшаются (рис. 2). Вместе с тем снижается и количество осажденных частиц, и при $p > 0,35$ МПа наличие паров этим методом обнаружить не удалось. Величина регистрируемого эндоэффекта монотонно уменьшается до $37 + 2$ Дж/г и при $p > 0,35$ МПа остается неизменной во всем исследованном интервале скоростей, что позволяет считать, что эта минимальная величина эндоэффекта является теплотой плавления λ гексогена. Найденное значение λ хорошо согласуется с величиной λ , приводимой в [6], и это дает основание считать ее более предпочтительной по сравнению с теплотой, полученной без учета процесса испарения [7].

Анализ приводимых данных показывает, что результирующее тепловыделение определяется совместно протекающими процессами термического разложения гексогена и его испарением, в соответствии с чем величина результирующего тепловыделения \dot{q} зависит как от давления, так и от темпа нагрева вещества. Для скорости тепловыделения можно записать

$$\dot{q} = Q\dot{q}_x(T, q) - L\dot{m}_*(T, p),$$

где \dot{q}_x — скорость химического тепловыделения, экспоненциально зависящая от температуры; \dot{m}_* — массовая скорость испарения; Q — тепловой эффект реакции разложения жидкого гексогена. На рис. 3 приведены зависимости интегрального эффекта реакции разложения гексогена при различных давлениях и темпах нагрева, количественно характеризующие влияние процесса испарения.

В области $p < 0,1$ МПа, где на начальных стадиях нагрева достигается температура, равная $T_{\text{кип}}$ гексогена при данном p , рассчитанная

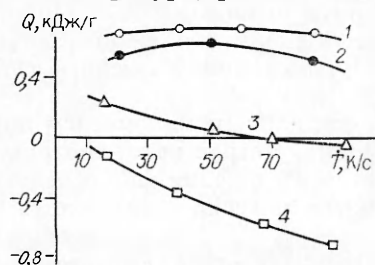


Рис. 3. Зависимость теплового эффекта реакции разложения гексогена в жидкой фазе от скорости нагрева (обозначения аналогичны рис. 1).

величина Q хорошо совпадает с приводимой в работе [8] Q суммарно-экзотермической реакции в реакционном слое конденсированной фазы при горении. Так, например, в наших опытах при $p = 0,05$ МПа и $T_{\text{кип}} = 284$ °С $Q = 55$ Дж/г, а по данным [8] при $p = 2$ МПа и $T_{\text{кип}} = 380$ °С $Q = 63$ Дж/г. Кроме того, определенное по данным работ [7, 8] значение \dot{q} в реакционном слое стационарно горящего гексогена при повышенных давлениях (массовая скорость горения $u_m = 0,94$ г/(см² · с), $p = 2,5$ МПа, $T = 452$ °С) и начальная удельная скорость тепловыделения ($\dot{q} = 62,3$ Вт/г, $p = 0,05$ МПа, $T = 291$ °С, $T = 50$ К/с) удовлетворительно ложатся на прямую в координатах $\lg \dot{q}$, $1/T$ с кинетическими параметрами $k_0 = 18,5$ с⁻¹, $E = 199,5$ кДж/моль, определяющими кинетику разложения гексогена в расплаве [9]. Эти обстоятельства указывают на то, что механизм термического разложения гексогена в жидкой фазе при $T \geq T_{\text{кип}}$ с ростом давления остается неизменным. Очевидно, в условиях интенсивного массообмена при кипении гексогена не происходит заметного накопления автокатализатора в жидкой фазе, и увеличение давления в условиях горения не приводит к ускорению реакции и уменьшению энергии активации за счет автокатализатора, как это наблюдалось, например, в [2]. При скоростях нагрева, меньших скорости распространения тепловой волны при горении, и повышенных давлениях, прежде чем будет достигнута температура кипения (при $p = 0,1$ МПа, $T_{\text{кип}} = 340$ °С), реакция успевает пройти на значительную глубину, за это время концентрация автокатализатора успевает значительно возрасти и соответственно ускоряется ход процесса разложения, что наблюдалось в [2] и настоящих опытах.

Сопоставляя результаты опытов по осаждению паров гексогена с термографическими измерениями, можно сделать вывод о том, что в исследованном интервале скоростей нагрева и $p > 0,35$ МПа изменением в макрокинетике распада гексогена, обусловленным испарением, можно пренебречь и считать, что в этих условиях гексоген ведет себя как малолетучее ВВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Слуцкер Б. М., Штейнберг А. С. ФГВ, 1968, 4, 4, 540.
2. Штейнберг А. С., Слуцкер Б. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1970, 5, 4, 464.
3. Александров В. В., Буфетов Н. С. и др. ФГВ, 1973, 9, 1, 75.
4. Rogers R. N. *Thermochimica Acta*, 1972, 3, 437.
5. Борисов В. П., Лаптевков Б. К., Григорьев Ю. М. ФГВ, 1987, 23, 4, 56.
6. Hall P. G. // *Transactions of the Faraday Soc.*, 1971, 67, 578, 556.
7. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1966.
8. Мальцев В. М., Похил П. Ф. ПМТФ, 1963, 2, 173.
9. Robertson A. J. B. // *Transactions of the Faraday Soc.*, 1945, 45, 85.

Поступила в редакцию 18/1 1988,
после доработки — 25/V 1988

УДК 536.46

РАСЧЕТ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА В СМЕСЕВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

В. А. Вальцифер, А. Е. Степанов
(Пермь)

Известно [1], что при горении металлического горючего в смесевых системах происходит его агломерация. Ранее при статистическом рассмотрении упаковки дисперсных компонентов в смесевых композициях предложено использовать в качестве параметра, характеризующего влияние