

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФУРАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА И ДИНИТРОДИАЗАПЕНТАНА.

I. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

В. Н. Симоненко¹, П. И. Калмыков², А. Б. Кискин¹, О. Г. Глотов¹,
В. Е. Зарко¹, К. А. Сидоров², Б. В. Певченко², Р. Г. Никитин²

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
sim@kinetics.nsc.ru, glotov@kinetics.nsc.ru

²Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск

Исследованы характеристики горения высокоэнергетических систем на основе фуразано[3,4-е]тетразин-4,6-диоксида и 2,4-динитро-2,4-дизаапентана с металлическими и энергетическими добавками (Al, AlH₃, перхлорат аммония, аммонийдинитрамид, октоген). Оценены скорость, устойчивость и характерные температуры горения при вариации давления. Установлено, что существует критический уровень скорости горения, при превышении которого послышное горение переходит во взрыв. Критические условия зависят от состава композиций.

Ключевые слова: фуразано[3,4-е]тетразин-4,6-диоксид (фуразанотетразиндиоксид, FTDO), 2,4-динитро-2,4-дизаапентан (DNP), эвтектика, молекулярное соединение [1FTDO—1DNP], скорость горения, переход горения во взрыв, температура в волне горения.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития специальной техники и технологий характеризуется применением в смесевых композициях энергетических конденсированных систем мощных индивидуальных взрывчатых веществ, например гексогена (RDX), октогена (HMX), аммонийдинитрамида (ADN), гексанитрогексаазаизовюрцитана (HNIW) [1–5]. Введение таких соединений в практику продиктовано необходимостью повышения энергетических и других характеристик исследуемых композиций. Параллельно с исследованиями существующих веществ проводятся работы, направленные на создание новых энергонасыщенных соединений. К их числу относится фуразанотетразиндиоксид (FTDO) [6, 7] — соединение ряда полиазотистых диазеноксидов с высокой энтальпией образования ($\Delta H_f^0 \geq 4300$ кДж/кг) [8, 9]. Такое значение ΔH_f^0 обуславливает интерес к FTDO как кандидату для использования в высокоэнергетических композициях.

Энергоемкие соединения, как правило, демонстрируют значительную чувствительность к механическим воздействиям [9, 10], а также

высокую скорость и типичную неустойчивость горения при повышенном давлении — переход во взрыв. Безопасное использование FTDO возможно совместно с менее чувствительными соединениями, например низкоплавкими нитраминами или нитротриазолами [11].

В настоящей работе изложены данные о свойствах и поведении FTDO, а также результаты экспериментальных исследований горения смесей на основе FTDO и линейного нитрамина 2,4-динитро-2,4-дизаапентана (DNP). Цель работы заключается в оценке влияния рецептурных факторов (прежде всего соотношения FTDO/DNP и наличия добавок различного типа) на скорость и характер горения композиций при повышенном давлении p . Также оценены температурные параметры волны горения с использованием результатов термодинамических измерений при атмосферном (с фото- и видеосъемкой) и повышенном давлении.

СВОЙСТВА FTDO И ВОЗМОЖНОСТЬ СНИЖЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ

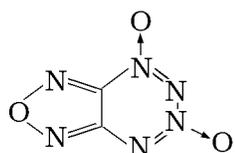
Новое перспективное высокоэнергетическое соединение FTDO, брутто-формула C₂N₆O₃,

© Симоненко В. Н., Калмыков П. И., Кискин А. Б., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Сидоров К. А., Певченко Б. В., Никитин Р. Г., 2014.

Таблица 1

Основные характеристики энергоемких соединений [1, 4, 5, 8–15]

Характеристики	Значения характеристик			
	RDX	HMX	HNIW	FTDO
Плотность ρ , г/см ³	1.82	1.90	2.04	1.84
Коэффициент избытка окисляющих элементов	0.67	0.67	0.80	0.75
Энтальпия образования ΔH_f , кДж/кг	320	296	950	4321
Температура плавления T_m , °C	205 с разлож.	280 с разлож.	—	112 ÷ 114
Температура начала интенсивного разложения, °C	>205	>280	228 ÷ 264	134 ÷ 140
Нижний предел чувствительности к удару, мм (прибор № 2, груз 10 кг)	75	70	50	30 ÷ 70
Нижний предел чувствительности к трению, кг·с/см ² (прибор К-44-III)	2 200	2 100	1 200	900 ÷ 1 500
Скорость горения u , мм/с (при 10 МПа)	17.8	19.0	31.5	100
Показатель n в степенном законе горения $u = Vr^n$ (при $p = 0.1 \div 10$ МПа)	0.82	0.89	0.74	0.7
Расчетная адиабатическая температура горения T_f , К (при $p = 10$ МПа)	3 320	3 295	3 635	4 516
Скорость детонации, м/с (ρ , г/см ³)	8 750 (1.80)	9 100 (1.90)	9 500 (1.85)	5 500 (0.60) 7 000 (0.80) 9 600 (1.55)
Критический диаметр детонации, мм	0.6 ÷ 1.0	0.5 ÷ 1.0	0.2 ÷ 0.5	0.02 ÷ 0.04



по ряду параметров превосходит традиционные энергетические вещества и поэтому в настоящее время вызывает повышенный интерес.

Уникальная комбинация двух сопряженных диазен-N-оксидных групп, аннелированных в тетразиндиоксидный цикл 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида, в сочетании с другим энергоемким гетероциклом (фуразаном) обеспечивает устойчивость молекулы FTDO. Вещество характеризуется высокой плотностью (1.84 г/см³), большим содержанием кислорода (30.75 %) и азота (53.85 %) и значительной энтальпией образования (по разным оценкам $\Delta H_f^0 \geq 4300$ кДж/кг). В табл. 1 представ-

лены физико-химические и энергетические характеристики FTDO в сравнении с известными циклическими и каркасным нитраминами. Совокупность перечисленных качеств характеризует перспективность энергетических конденсированных систем на основе FTDO [12].

Как видно из табл. 1, FTDO, наряду с повышенными энергетическими параметрами, характеризуется высокой чувствительностью к удару, высокими скоростями горения и детонации, высокой расчетной температурой горения, а также низкой критической толщиной детонации. Чувствительность FTDO к трению находится на уровне чувствительности HNIW.

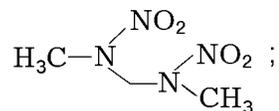
Для обеспечения безопасного применения FTDO на основе анализа экспериментальных и литературных данных [11, 16–21] был выбран и опробован подход, основанный на «разбавлении» FTDO менее чувствительным ком-

Таблица 2

Сравнение характеристик чистого FTDO и систем FTDO—DNP в соотношении 1 : 1

Характеристики	Значения характеристик		
	FTDO	FTDO/DNP = 50/50	[1FTDO—1DNP]
Температура плавления T_m , °C	112 ÷ 114	51	62
Температура начала интенсивного разложения, °C	134 ÷ 140	137 ÷ 150	162 ÷ 165
Термостойкость в вакууме по газовыделению (ампульно-хроматографический метод) при 50 °C за 24 ч, V , см ³ /100 мг	0.018	0.012	0.009
Чувствительность к удару (прибор № 2, груз 2 кг), нижний предел, мм	30 ÷ 50	70 ÷ 100	150 ÷ 200
Чувствительность к трению (прибор К-44-III), нижний предел, кг · с/см ²	1 200 ÷ 1 500	1 500	1 600
Критический диаметр детонации, мм	0.02 ÷ 0.04	0.62	0.70
Максимальная плотность, г/см ³	1.84	1.61	1.71

понентом. В качестве такового использовали 2,4-динитро-2,4-диазапентан (DNP). Приведем его основные характеристики: брутто-формула $C_3H_8N_4O_4$,



$T_m = 55$ °C; $\Delta H_f^0 = -132.3$ кДж/кг; $\rho = 1.51$ г/см³; $T_f = 2116$ К (при $p = 7$ МПа); $u = 0.85, 4.0$ и 8.1 мм/с при $p = 2, 10$ и 20 МПа соответственно; показатель степенной зависимости скорости горения от давления $n = 1.04$ при $p = 2 \div 20$ МПа [22].

Выбор DNP обусловлен его энергоемкостью, термической стойкостью, химической совместимостью с FTDO, сравнительной безопасностью в обращении и доступностью для широкого применения в энергетических композициях различного назначения. DNP обладает хорошим термодинамическим сродством с FTDO, и при их совместной кристаллизации из расплава при соотношении FTDO/DNP = 49/51 образуется твердое, конгруэнтно плавящееся и частично диссоциированное молекулярное соединение эквимолекулярного состава [1FTDO—1DNP] [11, 16–21], обозначаемое далее МС. При определенных соотношениях FTDO/DNP система имеет эвтектики, их некоторые свойства обсудим ниже.

Снижение чувствительности к тепловым

механическим воздействиям смеси FTDO/DNP по сравнению с чистым FTDO подтверждено экспериментально. Также отмечена меньшая чувствительность МС по сравнению с механической смесью аналогичного состава (табл. 2).

Кристаллические образцы FTDO в насыщенном виде на открытом воздухе воспламеняются и горят ярким сине-фиолетовым пламенем. Их горение сопровождается взрывным превращением с характерным хлопком.

Данные о скорости горения FTDO как индивидуального вещества скудны. В [13] определены скорости горения прессованных при давлении $500 \div 600$ МПа до плотности $1.70 \div 1.73$ г/см³ ($92 \div 94$ % от максимальной) образцов FTDO в форме пластинок шириной $1.5 \div 2$ мм, длиной 10 мм и толщиной $0.5 \div 0.7$ мм. Образцы были погружены в жидкое галогенированное масло, играющее роль бронировки. В диапазоне $p = 0.1 \div 10$ МПа скорость горения описывается уравнением $u = 18.9p^{0.7}$ [мм/с] ($u \approx 4$ мм/с при $p = 0.1$ МПа и $u \approx 100$ мм/с при $p = 10$ МПа). По нашему мнению, полученные данные требуют дополнительных подтверждений. В частности, необходимо установить влияние природы бронировки и характерных размеров образца на скорость горения.

Нами исследовано горение кристаллического FTDO в замкнутом объеме в манометрической бомбе по методике определения переходных процессов [23–25] в условиях роста давле-

ния. Эксперименты проведены с образцами высотой 10 мм и диаметром 10 мм, составленными из таблеток $\varnothing 10 \times 1$ мм, спрессованных до плотности $1.50 \div 1.55$ г/см³ ($81 \div 84$ % от максимальной плотности FTDO). Таблетки были плотно вставлены в стаканчик из фторопласта и слегка подпрессованы. Образец имел минимальную пористость и фактически был бронирован по боковой поверхности и одному торцу. Объем бомбы $V = 120$ см³, начальное давление 0.1 МПа, конечное — 98 МПа. Время сгорания образца в указанных условиях составляло $5 \div 6$ мс, что, вероятно, свидетельствует о конвективном горении.

Отвержденные¹ смеси FTDO—DNP при давлении, близком к атмосферному, горят устойчиво, однако при повышенном давлении их горение может переходить во взрыв. В представленных ниже результатах исследования систем на основе FTDO—DNP этому феномену уделено значительное внимание. Очевидно, частичная замена FTDO на DNP приводит к снижению энергетического потенциала системы. В то же время энергоемкость FTDO настолько велика (см. табл. 1), что даже системы с заменой половины FTDO превосходят традиционные композиции по энергетике.

Имеются данные [26] о сравнительно высокой чувствительности эвтектической смеси FTDO/DNP = 65/35 к лазерному импульсу. Превышение порогового значения плотности энергии излучения импульсного CO₂-лазера приводит к взрывному превращению. Пороговый уровень составляет $18 \div 21$ Дж/см² для различных условий отверждения расплава смеси.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для оценки зависимости скорости горения от давления $u(p)$ использовали лабораторную установку — сосуд высокого давления объемом 2 л, в котором сжигали образцы массой до 1.5 г в среде азота в диапазоне давления $2 \div 8$ МПа. Конструкция сосуда предусматривает одновременную зарядку 12 образцов размеров $d = 7 \div 10$ мм, $h = 10$ мм с индивидуальным поджиганием. Их изготавливали заливкой расплавленной массы в эбонитовые стаканчики с последующим отверждением при заданном

¹Мы сознательно используем вместо термина «кристаллизация» более общее понятие «отверждение» для обозначения агрегатного состояния системы при переходе из жидкого в твердое.

режиме. Образец поджигали по всей поверхности открытого торца миниатюрным форсом пламени от воспламенительного состава, нанесенного на нихромовую проволоку, нагреваемую электрическим током. Ее располагали на расстоянии ≈ 1 мм над поверхностью образца. Для контроля давления использовали образцовый манометр и датчик типа ЛХ-412. Скорость горения вычисляли делением длины образца на время горения, определяемое по записи кривой $p(t)$. Приrost давления зависит от размера образца, скорости его горения и начального давления. Типичный приrost давления ≈ 0.4 МПа при $p = 4$ МПа. Давление в опыте вычисляли как среднее арифметическое начального и конечного значений. Данные аппроксимировали в форме степенной зависимости $u(p) = Bp^n$.

Для дополнительного контроля устойчивости горения записывали сигнал с микрофона, закрепленного на стенке сосуда снаружи. Как правило, нарушение устойчивого горения (переход горения во взрыв) сопровождается характерным цокающими звуком, при этом микрофон регистрирует сигнал типа удара.

Информацию о характерных температурах в волне горения получали с помощью термопарных измерений. Описание измерений (тип, форма и заделка термопар, обработка сигнала и т. д.) дано ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С БИНАРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Ранее в [11, 16–21] методами дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и микрокалориметрии изучены фазовые равновесия в системе FTDO—DNP и построена диаграмма плавкости.

На фазовой диаграмме $x-T$ имеются две эвтектики — \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , молекулярное соединение МС расположено между ними. Температуры плавления T_m и соотношения компонентов для МС, \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 представлены в табл. 3. На первом этапе работы исследовали бинарные композиции с вариацией соотношения FTDO/DNP. Выбраны четыре соотношения, примерно соответствующие эвтектикам \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , молекулярному соединению МС и промежуточному составу между МС и \mathcal{E}_2 . Затем в бинарные композиции вводили металлическую добавку — алюминий АСД-6 или гидрид алюминия AlH_3 в количестве 2.5, 3 или 5 %. В некоторые композиции вводили 0.5 % высокодисперсной сажи марки

Таблица 3
Температура плавления
исходных компонентов и составов Э₁, МС и Э₂

FTDO/DNP	Обозначение состава	$T_m, ^\circ\text{C}$
0/100	DNP	55
18/82	Э ₁	38
49/51	МС	62
65/35	Э ₂	50
100/0	FTDO	112

П267-Э4. Данные о составе бинарных композиций и характеристики их горения представлены в табл. 4. Анализируя приведенные данные, отметим следующее.

Композиции 1.1, 1.2 и 1.3 с соотношением FTDO/DNP = 18/82 в диапазоне $p = 0.7 \div 4.6$ МПа горят без взрывов и погасаний со скоростью ≈ 1 мм/с при $p = 0.7$ МПа и ≈ 4.2 мм/с при $p = 4.6$ МПа. Введение металлической добавки приводит к понижению скорости горения на 10 ÷ 15 % относительно базового состава 1.1. Оценка показателя степени n в

зависимости скорости горения от давления по точкам 2.4 и 4.6 МПа дает значения $n \approx 1$ для композиций 1.1 и 1.3 и $n \approx 1.14$ для композиций 1.2.

Было проведено измерение профиля температур в волне горения с использованием термопар. Температуру поверхности T_s определяли методом погасания на подложке с наклеенной на ее поверхность плоской ленточной хромель-алюмелевой термопарой толщиной ≈ 12 мкм. В таких измерениях необходимо, чтобы материал подложки имел теплофизические параметры, близкие к исследуемому веществу, поэтому был использован эбонит (коэффициент теплопроводности $\lambda = 0.16$ Вт/(м·К)). При $p = 0.5$ и 2.0 МПа зарегистрированы температуры $T_s = 250 \div 350$ °С.

Для определения температуры в газовой фазе использовали термопару из вольфрам-рениевых проволок ВР5 и ВР20 диаметром 50 мкм. Термопара имела П-образную форму с плечом ≈ 3 мм и находилась примерно на половине глубины стаканчика, куда ее помещали заранее, до заливки образца. Для композиции 3.1 максимальная температура в газовой фазе,

Таблица 4
Состав и скорость горения исследованных композиций с вариацией соотношения FTDO/DNP

Обозначение состава	(FTDO+DNP) + добавки	Скорость горения, мм/с, при давлении, МПа		
		≈ 0.7	≈ 2.4	≈ 4.6
1.1	18/82	1.0	2.2	4.2
1.2	94.5 % (1.1)* + 0.5 % С + 5 % Al	0.9	2.0	4.2
1.3	94.5 % (1.1) + 0.5 % С + 5 % AlH ₃	0.9	2.1	4.0
3.1	50/50	Нет данных	9.9 / взрыв	Взрыв
3.2	100 % (3.1)** + 2.5 % Al	—//—	8.2	—//—
3.3	100 % (3.1) + 2.5 % AlH ₃	—//—	9.1	25.2
4.1	60/40	—//—	14 / взрыв	Взрыв
4.3	100 % (4.1) + 3 % AlH ₃	—//—	13.1	—//—
2.1	65/35	≈ 6.4 / взрыв	—//—	—//—
2.2	94.5 % (2.1) + 0.5 % С + 5 % Al	≈ 6.8 / взрыв	—//—	—//—
2.3	94.5 % (2.1) + 0.5 % С + 5 % AlH ₃	≈ 8	—//—	—//—

Примечания. Наличие в ячейке одновременно значения скорости горения и слова «взрыв» соответствует вероятностному характеру процесса: некоторые образцы сгорали нормально, другие взрывались. *Запись такого вида означает, что композиция 1.2 состоит из композиции 1.1 с соотношением FTDO/DNP = 18/82 и перечисленных добавок. ** Запись с указанием «100 %» означает, что добавку вводили сверх 100 %.

зарегистрированная термопарой при $p = 0.7$ и 2.0 МПа, составляет $\approx 2000 \div 2200$ °С.

Наблюдения процесса горения на воздухе при 1 атм показали следующее. Образцы композиции 1.1 обычно погасали без внешних воздействий при смещении поверхности горения в глубь стаканчика на $5 \div 6$ мм. Горящий образец можно погасить умеренным обдувом воздухом (задуть, как свечу). При вертикальном расположении поверхности горения происходит стекание жидкого поверхностного слоя. При горении образца на подложке после сгорания остаются ажурные углеродистые остатки. В случае добавки Al (композиция 1.2) остатки более плотные и свидетельствуют о частичной агломерации металла. В случае добавки AlH_3 (композиция 1.3) остатков сравнительно мало и они не выглядят как агломерировавшие частицы. В обоих случаях (1.2 и 1.3) добавка металла несколько снижает скорость горения.

Для композиций, перечисленных в табл. 4, проведены эксперименты по определению пределов устойчивого горения при повышенном давлении. Как видно из таблицы, при $p = 2.4$ МПа скорость горения композиций 1.1, 1.2, 1.3 (FTDO/DNP = 18/82) была около 2 мм/с, композиций 2.1, 2.2, 2.3 (FTDO/DNP = 50/50) — примерно 9 мм/с, композиций 4.1, 4.3 (FTDO/DNP = 60/40) — около 13 мм/с. При том же давлении для композиций 3.1 и 4.1 в некоторых случаях зарегистрированы взрывы, а композиции 2.1, 2.2, 2.3 (FTDO/DNP = 65/35) взрывались всегда.

При $p \approx 4.6$ МПа композиции с FTDO/DNP = 18/82 горели без взрывов, а композиции с FTDO/DNP = 50/50, 60/40, 65/35 взрывались (за исключением композиции 3.3 с AlH_3 при соотношении FTDO/DNP = 50/50).

При $p \approx 0.7$ МПа композиции 1.1, 1.2, 1.3 (FTDO/DNP = 18/82) горели без взрывов, в композициях 2.1, 2.2 (FTDO/DNP = 65/35) горение переходило во взрыв с вероятностью ≈ 50 % и лишь композиция 2.3 с AlH_3 горела устойчиво.

Переход во взрыв регистрировали при скоростях горения $8 \div 14$ мм/с и выше. Как о тенденции, можно сказать, что введение 5 % AlH_3 в состав бинарной смеси повышает устойчивость горения в большей степени, чем введение Al.

Образцы композиций 2.1, 2.2 и 2.3 при атмосферном давлении горели на воздухе устойчиво (в отличие от композиции 1.1). Анализ

остатков сгоревших образцов 2.2 и 2.3 свидетельствует об образовании на поверхности каркасного слоя, наиболее плотного в случае композиции 2.2 с Al.

Повышение содержания FTDO в бинарных композициях FTDO/DNP (по ряду 18/82, 50/50, 60/40, 65/35, см. табл. 4) приводило к увеличению скорости горения и сужению пределов устойчивого горения по давлению. Так, смесь Э₁ (18/82) устойчиво горела при $p \leq 4.0$ МПа, а в случае смеси Э₂ (65/35) горение переходило во взрыв начиная уже с $p \approx 0.7$ МПа. Введение AlH_3 способствовало повышению устойчивости горения.

Термопарные измерения при горении композиций 2.2 и 2.3, проведенные при $p \approx 1$ МПа, показали наличие зон тепловыделения в конденсированной фазе при температуре ≈ 300 °С и в газовой фазе при ≈ 800 и ≈ 1700 °С; максимальная температура в пламени ≈ 3000 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ [1FTDO—1DNP]

Пределы устойчивого горения

На втором этапе были исследованы композиции с фиксированным соотношением FTDO/DNP = 49/51 (МС) и различными добавками. Обозначения и ключевые рецептурные особенности композиций типа МС представлены в табл. 5. Композиция МС-0 — так называемая бинарная основа [1FTDO—1DNP] с соотношением FTDO/DNP = 49/51, в состав композиций МС-1 ... МС-4 введен AlH_3 , а в состав МС-2 ... МС-4 введены еще и энергетические вещества (АР, АДН, НМХ). Все композиции — твердые и хрупкие, при деформации раскалываются.

Пределы устойчивого горения определяли путем последовательного увеличения начального давления в сосуде сжигания начиная с 0.5 МПа. При заданном уровне давления обычно сжигали по два образца, последующую пару образцов поджигали при более высоком давлении, стремясь найти критические значения давления и скорости горения для данного состава. Вблизи критических условий реализация взрыва одинаковых образцов имеет вероятностный характер. Взрыв также мог произойти на любой стадии горения образца, при

Таблица 5
Композиции на основе МС

Композиция	Добавка AlH_3 (3.5 %)	Энергетическая добавка (15 %)
МС-0	—	—
МС-1	+	—
МС-2	+	AP
МС-3	+	ADN
МС-4	+	HMX

этом был слышен характерный резкий цокающий звук.

На рис. 1 представлены зависимости скорости горения от давления для композиций на основе МС. Полученные экспериментальные точки соединены отрезками прямых. Факт взрыва образца при некотором давлении отображен путем назначения условного большого значения скорости горения, так что соответствующая точка находится выше поля графика, а линия $u(p)$ становится почти вертикальной. Как видно на рис. 1, условием перехода горения во взрыв является не достижение некоторого критического предельного давления, а достижение определенной предельной скорости горения. В большинстве случаев взрыв происходит при $u = 14 \div 16$ мм/с. Поскольку композиции имеют индивидуальные зависимости скорости горения от давления $u(p)$, предельное значение скорости горения достигается при су-

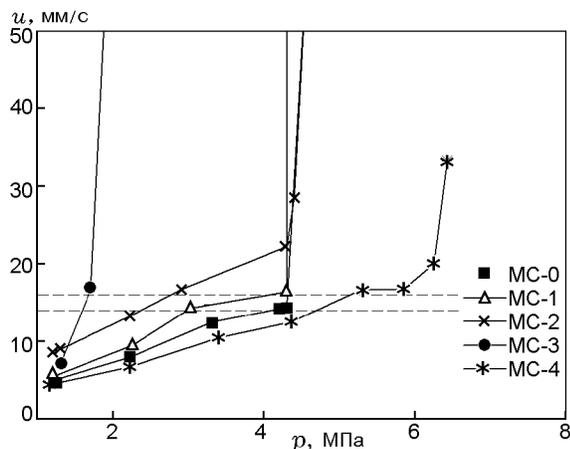


Рис. 1. Предельные скорости горения (горизонтальные штриховые линии), при превышении которых происходит взрыв образца. Композиции типа МС

щественно разных давлениях. Например, для композиции МС-3 это ≈ 1.7 МПа, а для МС-4 — около 6.3 МПа. Следует отметить, что переход горения во взрыв является сложным многостадийным процессом [25], и для выявления его физических причин необходимы специальные эксперименты и соответствующие методики. Поэтому здесь пока ограничимся указанием критических условий для исследованных композиций.

Термопарные измерения

Эксперименты с целью оценки температурных параметров волны горения были проведены с образцами МС-0 и МС-4 при горении в азоте при $p = 0.5$ и 2 МПа. П-образную ВР5/ВР20 термопару $\varnothing 50$ мкм помещали в образец так же, как при измерениях в бинарных композициях. Термопарные записи анализировали с применением методов цифровой обработки сигналов: вначале фильтрация для подавления шума, затем дифференцирование с целью выделения точек резкого изменения угла наклона кривой $T(t)$. Одна из таких точек соответствует выходу термопары в газовую фазу, т. е. температуре поверхности T_s . Следует отметить, что даже после фильтрации и дифференцирования определение T_s не всегда очевидно и однозначно, что, скорее всего, связано с непараллельностью плеча термопары поверхности горения в момент выхода в газовую фазу. Еще одним параметром, определяемым в результате обработки сигнала термопары, был уровень температурного «плато» в газовой фазе. Слово «плато» взято в кавычки, поскольку на практике вместо плато имеют место хаотические колебания температуры с амплитудой около $30 \div 100$ К вблизи некоторого среднего значения. Это среднее значение максимальной температуры в газовой фазе считали температурой пламени T_f . Значения температур представлены в табл. 6 без каких-либо поправок. После знака \pm приведена величина среднеквадратичного отклонения, вычисленная для проведенных опытов (число измерений ≥ 2). Знак ? вместо числового значения указывает, что на записи не удалось выделить температуру, соответствующую выходу термопары в газовую фазу.

На рис. 2 представлены термопарные записи для композиций МС-0 и МС-4 при $p = 0.5$ и 2 МПа. Скорости горения указанных компо-

Таблица 6
Характерные значения температуры поверхности
и пламени, измеренные в экспериментах
при повышенном давлении в азоте

Композиция	p , МПа	T_s , °C	T_f , °C	
			диапазон	среднее
МС-0	0.5	310±40	2 430 ÷ 2 450	2 440±10
МС-0	2	?	2 500 ÷ 2 570	2 535±35
МС-4	0.5	310±40	2 420 ÷ 2 520	2 470±50
МС-4	2	?	2 520 ÷ 2 590	2 555±35

зиций близки: 2.9 и 3 мм/с при 0.5 МПа для МС-0 и 9.5 и 10 мм/с при 2 МПа для МС-4.

По результатам дифференцирования можно отметить, что при горении при $p = 0.5$ МПа в азоте фазовые и химические превращения в конденсированной фазе композиции МС-0 происходят в диапазонах температуры 40 ÷ 55 и 170 ÷ 290 °C, в случае композиции МС-4, отличающейся от МС-0 введением 3.5 % AlH_3 и 15 % НМХ — в диапазоне 48 ÷ 240 °C. Для обеих композиций МС-0 и МС-4 выход термпары в газовую фазу происходит при $T_s = 290 ÷ 310$ °C.

Для композиции МС-0 дополнительно проведены аналогичные термопарные эксперименты в воздухе при давлении 0.1 МПа с одновременной видеозаписью процесса горения.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что собственное пламя композиций на основе МС при $p = 0.1$ МПа имеет температуру ≈ 1100 °C, протяженность ≈ 3 мм и характеризуется наличием «темной зоны»; температура вторичного пламени, обусловленного взаимодействием полупродуктов с кислородом воздуха, около 1900 °C. При горении в азоте под давлением 0.5 и 2 МПа температура пламени $T_f \approx 2500$ °C. Температура поверхности соответственно $T_s \approx 230 \pm 40$ °C (воздух, 0.1 МПа) и $T_s \approx 310$ °C (азот, 0.5 и 2 МПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены данные о горении: (1) смесей FTDO—DNP при вариации соотношения компонентов (для краткости называемых бинарными композициями); (2) композиций с фиксированным содержанием FTDO/DNP $\approx 49/51$, соответствующим молекулярному соединению [1FTDO—1DNP] (или

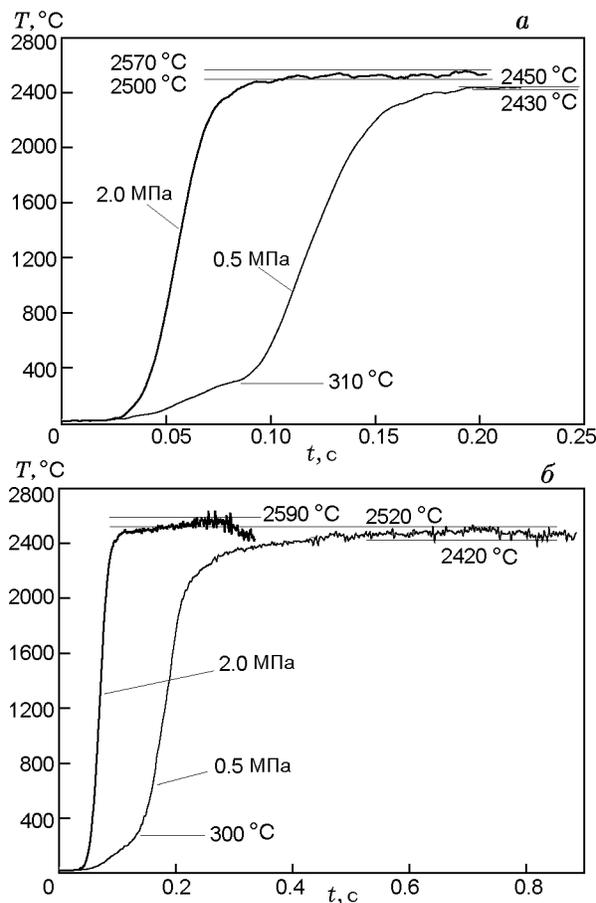


Рис. 2. Записи сигнала термопары при горении композиций МС-0 (а) и МС-4 (б) в азоте при $p = 0.5$ и 2 МПа

МС) с добавками энергетических материалов — AlH_3 , AP, ADN, НМХ. Большинство композиций типа МС хрупкие и на изломе имеют зернистую структуру. При хранении в комнатных условиях поведение композиций индивидуально, зависит от наличия добавок. Например, на поверхности образца МС-3, помещенного в стаканчик, через несколько (5 ÷ 10) суток выделяются кристаллы ADN. Более того, кристаллы можно обнаружить даже на внешней поверхности стаканчика.

Анализ данных о скоростях и устойчивости горения выявил ряд закономерностей.

- При изменении соотношения FTDO/DNP в ряду 18/82, 50/50, 60/40, 65/35 скорость горения бинарных смесей увеличивается.

- При введении 3.5 % AlH_3 (композиция МС-1) скорость горения возрастает незначительно.

- Введение, наряду с 3.5 % AlH_3 , одного из

энергетических веществ — AP, ADN или HMX в количестве 15 % (композиции MC-2, MC-3, MC-4 соответственно) существенно изменяет зависимость $u(p)$. Введение AP и ADN приводит к повышению скорости горения по сравнению с композициями MC-0, MC-1, а введение HMX снижает скорость горения.

• Общая и наиболее важная особенность поведения композиций типа MC состоит в том, что при превышении определенного уровня скорости горения процесс становится неустойчивым и переходит во взрывной режим. Предельная скорость горения композиций MC-0, MC-1, MC-2, MC-3, MC-4 составляет $\approx 14 \div 16$ мм/с. Содержание FTDO в указанных композициях варьируется от 49 до 42 %. Вследствие различия зависимостей $u(p)$, разнятся и давления, при которых горение начинает приобретать взрывной характер (табл. 7). Среди исследованных композиций MC (MC-0 ... MC-4 в табл. 4) система MC-4 с HMX достигает критической скорости горения при самом высоком уровне давления ≈ 6 МПа.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Скорость горения бинарных составов FTDO/DNP при изменении содержания FTDO от 18 до 65 % возрастает с ростом концентрации FTDO. При достижении определенного уровня скорости горения (в диапазоне $u = 8 \div 14$ мм/с) наблюдается переход во взрывной режим. Переход наступает при различных давлениях, поскольку зависимости скорости горения от давления индивидуальны для составов с разным соотношением FTDO/DNP.

2. Согласно термометрическим измерениям в волне горения при $p = 0.5$ МПа в азоте, фазовые и химические превращения в конденсированной фазе базовой композиции MC-0 (FTDO/DNP =

49/51) происходят в диапазонах температуры $40 \div 55$ и $170 \div 290$ °С, в композиции MC-4, отличающейся от MC-0 введением 3.5 % AlH_3 и 15 % HMX, — в диапазоне $48 \div 240$ °С. Для обеих композиций (MC-0 и MC-4) температура поверхности оценивается интервалом $290 \div 310$ °С. Максимальная температура пламени при $p = 0.5$ и 2 МПа находится в диапазоне $2500 \div 2600$ °С.

3. Для композиций на основе MC (FTDO/DNP $\approx 49/51$ плюс добавки) критический уровень скорости горения составляет около $16 \div 18$ мм/с, превышение которого приводит к переходу от послойного горения к взрыву.

4. Введение в композиции на основе FTDO/DNP дополнительных компонентов позволяет регулировать скорость горения. В частности, ее снижение (и соответствующее расширение пределов устойчивого горения по давлению) может быть достигнуто добавкой HMX.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / под. ред. Б. П. Жукова. — М.: Янус-К, 2000.
2. **Пепекин В. И.** Тенденции в развитии исследований взрывчатых веществ // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 12. — С. 8–17.
3. **Талавар М. Б., Сивабалан Р., Астана С. Н., Сингх Х.** Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 29–45.
4. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милехин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А.** Закономерности и механизм горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана // Журн. хим. физики. — 2003. — Т. 22, № 7. — С. 64–69.
5. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В.** Исследование горения энергоемких циклических нитраминонов // Журн. хим. физики. — 2003. — Т. 22, № 4. — С. 53–60.
6. **Churakov A. M., Ioffe S. L., Tartakovskiy V. A.** Synthesis of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide // Mendeleev Commun. — 1995. — V. 5, N 6. — P. 227–228.
7. **Зеленов В. П., Лобанова А. А., Люкшенко Н. И., Сысолятин С. В., Калашников А. И.** Поведение [1,2,5]оксадиазоло[3,4-e][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида в различных средах // Изв. АН. Сер. химическая. — 2008. — № 7. — С. 1358–1362.

Таблица 7

Композиции на основе MC: критические скорости горения и соответствующие давления, при которых горение переходит во взрыв

Композиция	u , мм/с	p , МПа
MC-0	$14 \div 16$	4.0
MC-1	$14 \div 16$	4.0
MC-2	16	2.5
MC-3	16	1.5
MC-4	$14 \div 16$	6.0

8. Киселев В. Г., Грицан Н. П., Зарко В. Е., Калмыков П. И., Шандаков В. А. Расчет энтальпии образования [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е][1,2,3,4]-тетразин-4,6-ди-N-диоксида с использованием современных многоуровневых квантовохимических методик // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 77–81.
9. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Губина Т. В. Энтальпия образования и взрывчатые свойства фуразантетразиндиоксида // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 2. — С. 42–45.
10. Теселкин В. А. О чувствительности фуразано-1,2,3,4-, тетразин-1,3-диоксида к механическим воздействиям // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 140–142.
11. Калмыков П. И., Бурцев Ю. Н., Кузнецова Н. П., Константинов В. В. Исследование фазового состояния и особенностей формирования структуры эвтектических сплавов на основе ДФ-2 // III Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка, 2006. — С. 64–66.
12. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И. Зависимость удельного импульса композиций ракетных топлив, содержащих окислители на базе атомов С, N и O, от энтальпии образования и элементарного состава окислителя // Хим. физика. — 2004. — Т. 23, № 5. — С. 75–81.
13. Синдицкий В. П., Буржава А. В., Егоршев В. Ю., Шереметев А. Б., Зеленов В. П. Горение фуразанотетразиндиоксида // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 134–137.
14. Наир У. Р., Сивабалан Р., Гор Г. М., Гиза М., Астана Ш. Н., Сингх Х. Гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) и составы на его основе (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 2. — С. 3–16.
15. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Анниппан М., Горе М. Б., Астана С. Н., Гандхе Б. Р. Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 72–85.
16. Калмыков П. И., Сидельников А. А., Анчаров А. И., Коптюг И. В., Зарко В. Е., Рябчикова Т. П. Исследование особенностей кристаллизации и фазовой структуры бинарных систем ФТДО-ДНП // IV Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы»: сб. тез. — Черноголовка, 2008. — С. 26–27.
17. Калмыков П. И., Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Романенко Г. В., Сидоров К. А., Рафиков Р. В., Ерофеев В. В., Поздняков А. В. Исследование взаимосвязи фазовой структуры и закономерностей горения бинарных систем ФТДО-ДНП // V Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка, 2010. — С. 134–136.
18. Калмыков П. И., Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Вдовина Н. П., Трошина О. А., Сидоров К. А. Исследование взаимосвязи физико-химических превращений фуразанотетразиндиоксида (ФТДО) и закономерностей горения конденсированных систем на его основе // XIV Симпоз. по горению и взрыву: сб. тез. Горение и кинетика. — Черноголовка, 2008. — С. 79.
19. Калмыков П. И., Зарко В. Е., Сидельников А. А., Коптюг И. В., Анчаров А. И., Сидоров К. А. Особенности кристаллической и фазовой структуры бинарных систем 5,6-(3¹,4¹-фуразано)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид-2,4-динитро-2,4-диазапентан // Журн. прикл. химии. — 2011. — Т. 84, № 2. — С. 252–259.
20. Калмыков П. И., Бурцев Ю. Н., Кузнецова Н. П., Мержанов И. А., Романенко Г. В., Сидоров К. А., Артемова Е. В., Захаров В. В., Чуканов Н. В. Кристаллизация из расплава и фазовый анализ молекулярного соединения [ФТДО-ДНП] // VI Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка, 2012. — С. 54–58.
21. Zarko V. E., Kvasov A. A., Ancharov A. I., Kuper K. E., Kiskin A. B., Simonenko V. N. X-ray diffraction and microscopy studies of the structure of molecular compound FTDO-DNAP // 40th Intern. Conf. of ICT Energetic Materials. Characterization, Modeling and Validation. — Karlsruhe, Germany, 2009. — P. 98-1-98-10.
22. Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г., Юдаев С. В., Калашников И. В. Закономерности горения систем, содержащих линейные нитраминаы // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 2. — С. 98–107.
23. Горст А. Г. Пороха и взрывчатые вещества. — М.: Госиздатоборонпром, 1957.
24. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Гособоронгиз, 1960.
25. Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйко С. В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. — М.: Наука, 1973.
26. Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Калмыков П. И., Квасов А. А., Чесноков Е. Н., Купер К. Э. Лазерное инициирование кристаллизованных смесей фуразанотетразиндиоксида и динитродиазапентана // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 131–134.

Поступила в редакцию 5/IV 2013 г.