

4. Rustagi S. C., Rao G. N. Structure and thermal behaviour of monoethanolamine and isopropanolamine complexes of metals // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 1161-1163.
5. Сергеева О. В., Конин Г. А., Хмелевская Л. В., Большаков А. М. Поведении оксидов кобальта при конверсии смеси NO и CO // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 907-911.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО НИТРОЭФИРНИТРОАМИННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТЕТРАЗОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

А.Г. Вакутин, М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Б. Ворожцов, Г.В. Сакович

*По скорости тепловыделения изучено взаимодействие ультрадисперсных металлов различной химической природы с продуктами распада тетразольного полимера пластифицированного нитроэфирнитроаминами.*

### ВВЕДЕНИЕ

Цель исследования связана с получением информации, необходимой для выяснения роли металла при детонации композиционных взрывчатых веществ (КВВ). Уже десятилетиями для повышения мощности КВВ в их состав вводится металл, преимущественно, алюминий. Однако роль металла в процессе детонации различными исследователями оценивается неоднозначно. Если увеличение теплоты взрыва в композициях с металлом за счёт его окисления продуктами детонации (ПД) и возрастание фугасного действия не оспаривается, то снижение скорости детонации в таких случаях считается признаком нереальности увеличения метательной способности КВВ [1-3]. В то же время доказывается, что "скорость детонации не может быть мерой мощности" [4], на экспериментальных профилях давления металлсодержащих композиций возникают "полки" и двухпиковые структуры [5, 6]; методом оптической пирометрии [7] и измерением электропроводности [8] регистрируется вступление металла в реакцию с ПД. Тогда, если принципиально при детонации КВВ металл может вступать в химическую реакцию с ПД, то наличие или отсутствие эффекта повышения метательной способности связано со скоростью этой реакции и той окислительной средой, в которой он находится. Подтверждением сказанному могут служить экспериментальные данные, полученные на бис-(дифтораминодинитроэтил)-нитроамине [9] и нами с КВВ на базе октогена с пластифицированным нитроэфирнитратамином – тетразольным полимером [10, 11].

Таким образом, есть основания считать, что в составе КВВ металл повышает его мощность как при длительном расширении ПД, так и при кратковременной передаче энергии метаемому элементу, если созданы необходимые условия для его взаимодействия с ПД. Но тогда кинетические параметры процесса, определяемые химической природой металла и размером его частиц, могут стать определяющими по тепловыделению, а алюминий может оказаться не самым эффективным. Прямое определение кинетических параметров реакции при давлениях и температурах взрыва остаётся пока недоступным в эксперименте. Косвенной их оценке посвящены материалы данного сообщения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление реального КВВ осуществляется путём перемешивания порошка металла с жидковязкой составляющей с последующим введением базового взрывчатого вещества. Из этого следует, что частички металла распределены в жидковязкой составляющей и будут, в первую очередь, при детонации взаимодействовать с продуктами её распада. Поэтому в качестве объекта исследования выбран реализованный при создании КВВ [10, 11] тетразольный полимер, пластифицированный смесью нитроэфиров с нитроаминами, смешанный с добавками металлов в соотношении 2:1 (таблица 1).

Все обследованные металлы, кроме стандартной мелкодисперсной марки алюминия АСД-8, являются ультрадисперсными и получены методом электровзрыва проволоочек. Распределение таких частиц после вы-

мешивания в жидковязкой среде характеризовали кривой их распределения по размерам, что позволило определить качество распределения и объединить агломерированные частицы в единый агрегат, вступающий в реакцию взаимодействия. В таблицу 1 внесены сведения по диапазону размера 80% таких частиц и размер в максимуме кривой распределения.

Таблица 1

Характеристика распределения металлических порошков в жидковязкой составляющей.

Металл	Диапазон размера частиц, мкм	Размер частиц в максимуме кривой распределения, мкм
АСД-8	0,5-3,5	2,0
Al	0,4-1,8	1,0
Ti	0,2-1,4	0,6
Fe	0,4-1,6	0,8
Ni	0,4-1,5	0,9
Cu	0,4-1,5	1,0
Zn	0,5-1,8	1,1
*B	0,6-1,4	1,0

Примечание\* Бор не является металлом, но в процессах окисления подобен им

Эксперименты по изучению взаимодействия металлов с разлагающейся жидковязкой составляющей выполнялись на термоанализаторе TGA/SDTA 851<sup>e</sup> фирмы «METTLER TOLEDO», в открытой чашечке. В качестве реакционного газа использовался атмосферный воздух, скорость нагрева 50 град·мин<sup>-1</sup> в диапазоне температур 100–1100°C. Условия выбраны с учётом того, что в закрытой чашечке, жидковязкая составляющая коксует и до конца не разлагается, а в открытой происходит полное разложение. При проведении эксперимента регистрировались нормированные изменения массы образца и тепловыделение (рисунок 1).

Это позволило характеризовать процесс суммарным тепловыделением  $\sum Q$  во всём диапазоне температур, его осреднённой скоростью  $\bar{V}_Q$ , его максимальной скоростью  $V_Q^{\max}$  тепловыделения в области самого интенсивного четвёртого пика тепловыделения (рисунок 1) и приближённо оценить температуру начала интенсивного взаимодействия

металла с продуктами распада  $T_{HO}$  по перегибу кривой, отражающей возрастание массы образца. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

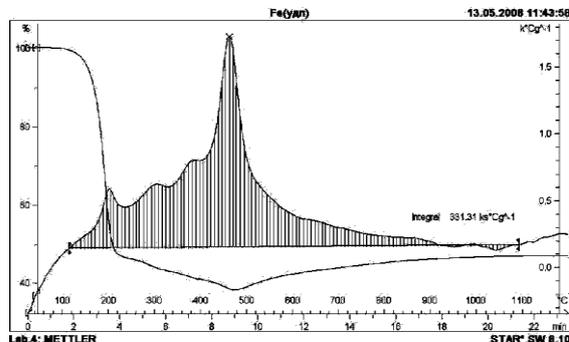


Рисунок 1. Диаграмма изменения массы и тепловыделения смеси жидковязкой составляющей с ультрадисперсным железом при нагревании

Таблица 2

Характеристики процесса взаимодействия металлов с продуктами распада жидковязкой составляющей.

Металл	$\sum Q$ , кал/г	$\bar{V}_Q$ , кал·г/с	$V_Q^{\max}$ , кал·г/с	$T_{HO}$ , °C
Без м.	940	0,764	2,44	-
АСД-8	1310	1,065	3,38	700
Al	1410	1,146	3,08	700
Ti	1970	1,602	4,75	460-480
Fe	1560	1,268	5,89	470
Ni	1425	1,159	4,69	480
Cu	1400	1,138	5,78	470-480
Zn	810	0,659	3,75	480
B	940	0,764	2,63	450

Процесс распада жидковязкой составляющей идёт с выделением тепла и во многом по структуре диаграммы сходен с записью на рисунке 1. Сильные различия наблюдаются на последней стадии в области четвёртого пика тепловыделения. В таблице 3 приведены численные значения местоположения пиков тепловыделения на шкале температуры для жидковязкой составляющей и её смесей с металлами.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО НИТРОЭФИРНИТРОАМИННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТЕТРАЗОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

Данные (таблица 3) свидетельствуют о том, что процесс взаимодействия интенсивно развивается в области температур выше 400°C и лишь в системе с бором остаётся вялотекущим. Картина развития процесса для отдельных объектов представлена на рисунке 2.

Для удобства сравнения полученных результатов в таблице 4 приведены ряды снижения эффективности металлов по анализируемому параметрам.

Таблица 3

Местоположение пиков тепловыделения на шкале температур.

Металл	Температура пика, °C				
	1	2	3	4	5
Без м.	213	302	398	703	862
АСД-8	210	306	396	640...680	
Al	208	300	398	635	
Ti	204	307	396	546	
Fe	204	302	383	540	
Ni	207	306	398	531	
Cu	190	307	358	494	
Zn	210	303	410	570	
B	206	306	404	отсутств.	

Общее тепловыделение в процессе взаимодействия металлов с продуктами распада жидковязкой составляющей и её средняя скорость формируют идентичные ряды. При этом очевидна зависимость от химиче-

ской природы металла, в ряду которых алюминий далеко не лучший. Данные таблицы 3 указывают на развитие процесса взаимодействия в области повышенных температур, что отражается на порядке эффективности металлов по величине  $V_Q^{\max}$  и совершенно не совпадает с их термодинамическим тепловым эффектом  $Q$  окисления. Причиной наблюдаемого может быть как кинетика процесса, так и путь химической реакции взаимодействия с образованием промежуточных продуктов, следовательно, и другими термодинамическими параметрами. Но независимо от этого конечный результат от применяемого в КВВ металла следует ожидать по этим параметрам тепловыделения.

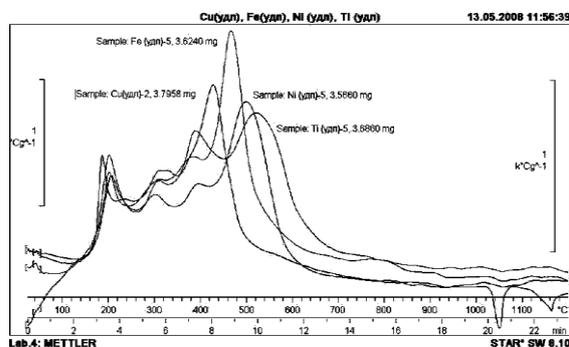


Рисунок 2. Диаграмма изменения тепловыделения смесей с Cu, Fe, Ni и Ti

Анализ результатов по  $T_{HO}$ , определённой по перегибу на кривой TGA, затруднителен из-за возможного наложения двух процессов, идущих с изменением массы исследуемого объекта.

Таблица 4

Ряды эффективности металлов по анализируемому параметрам

Анализируемый параметр	Ряд эффективности
$\sum Q$ , кал/г	$Ti > Fe > Ni > Cu \cong Al > Al(АСД-8) > B > Zn$
$\bar{V}_Q$ , кал·г/с	$Ti > Fe > Ni > Cu \cong Al > Al(АСД-8) > B > Zn$
$V_Q^{\max}$ кал·г/с	$Fe > Cu > Ti > Ni > Zn > Al(АСД-8) > Al > B$
$T_{HO}$ , °C	$B > Fe \cong Ti \cong Ni \cong Cu \cong Zn > Al \cong Al(АСД-8)$
$Q$ , кал/г	$B > Al > Ti > Fe > Zn > Ni > Cu$

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО НИТРОЭФИРНИТРОАМИННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТЕТРАЗОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области температур 100–1100°C при скорости нагрева 50 град·мин<sup>-1</sup> изучено взаимодействие ультрадисперсных металлов различной химической природы с продуктами распада тетраэзольного полимера пластифицированного нитроэфирнитроаминами. Установлено, что скорость тепловыделения в процессе взаимодействия продуктов распада с металлами не совпадает с термодинамическими теплотами их окисления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котомин А.А. Эластичные взрывчатые материалы // Российский химический журнал. – 1997. – т.ХLI. – №4. – С.89 – 101.
2. Пелекин В.И., Губин С.А. Метательная способность органических взрывчатых веществ и их пределы по мощности и скорости детонации // Физика горения и взрыва. – 2007. – т.43. – №1. – С.99 – 111.
3. Махов М.Н. Расчёт теплоты взрыва и метательной способности гексанитрогексаазаизовюрцитана и его смесей с алюминием // Материалы III Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы». Черноголовка – Москва. – 2006. – С.179 – 180.
4. Пелекин В.И., Губин С.А. О теплоте взрыв промышленных и бризантных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. – 2006. – т.43. – №2. – С.100 – 107.
5. Имховик Н.А. Об особенностях влияния добавок высокодисперсных металлов на структуру течения и режим распространения детонационных волн в смесевых взрывчатых веществах // Химическая физика. – 2005. – т.29. – №11. – С.3 – 10.
6. Имховик Н.А. Моделирование параметров и особенностей структуры газодинамического течения при детонации смесей ВВ с нанодисперсными порошками алюминия // Материалы III Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы». Черноголовка – Москва. – 2006. – С.55 – 57.
7. Гоголя М.Ф., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А. Тонкая структура детонационных волн в смесях октогена с алюминием // Химическая физика. – 1998. – т.18. – №1. – С.41– 44.
8. Гилёв С.Д., Трубочёв А.М. Детонационные свойства и электропроводность смесей взрывчатых веществ с металлическими добавками // Физика горения и взрыва. – 2002. – т.38. – №2. – С.104 – 120.
9. Литвинов Б.В., Файнзильберг А.А., Пелекин В.И., Смирнов С.П., Лобойко Б.Г., Шевелев С.А., Назин Г.М. Повышение эффективности высокоэнергетических химических веществ: высокоэнергетические соединения, содержащие в молекуле активный фтор и кислород // Доклады АН. – 1994. – т.336. – №1. – С.67 – 68.
10. Komarov V.F., Sakovich G.V., Kazutin M.V., Popok N.I. Launching Ability of Octogen in Compositions // 37<sup>th</sup> Intern.Conf.ICT. – 2006. – Pp. 101 – 1 – 8.
11. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Казутин М.В., Попок Н.И. Конструирование мощных взрывчатых веществ повышенной метательной способности // Боеприпасы и спецхимия. – 2007. – №3. – С.23 – 28.