

сокоскоростного трения о стенки пор. В этом случае скорость воспламенения была выше скорости газа на фронте зажигания [2].

Большой интерес представляет течение процесса при  $\Phi_1 \rightarrow 0$ . На рис. 7 показано распределение параметров в заряде с начальной пористостью 0,1. В негорящей части заряда пористость с течением времени равномерно уменьшается до 0,005, при этом напряжения в скелете меньше максимального давления в зоне горения. Интенсивность деформаций сравнительно мала, поэтому различие между  $p_2$  и  $\sigma$  незначительное. Эта иллюстрация свидетельствует о правильности работы модели при низких значениях пористости.

**Выводы.** Предложена математическая модель горения и деформации пористого топлива с учетом его диссипативного разогрева и диспергирования на совокупность отдельных частиц. Изучены особенности горения заряда с первоначально недиспергированной пористой матрицей в замкнутом объеме. Результаты расчетов качественно совпадают с известными экспериментальными данными, что подтверждает правильность выбранной модели явления. Еще раз подчеркнем основную особенность описанного подхода: используемая система уравнений допускает естественный предельный переход как к случаю движения чистого газа, так и к случаю деформируемого твердого тела.

#### ЛИТЕРАТУРА

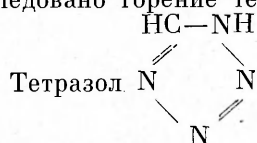
1. Беляев А. Ф., Боболев В. К. и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв.— М.: Наука, 1973.
2. Ермолаев Б. С., Новожилов Б. В. и др. ФГВ, 1985, 21, 5, 3.
3. Ахатов И. Ш., Вайнштейн П. Б. ФГВ, 1983, 19, 3, 53.
4. Gough P. S., Zwarts F. J. AIAA J., 1979, 17, 1, 19.
5. Смирнов Н. Н., Димитриенко И. Д. ФГВ, 1986, 22, 3, 59.
6. Хасанов Б. А., Борисов А. А. и др.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация.— Черноголовка, 1980.
7. Хасанов Б. А., Борисов А. А. и др.— В кн.: Детонация. Вып. 11.— Черноголовка, 1981.
8. Carroll M. M., Holt A. C. J. Appl. Phys., 1972, 43, 4, 1626.
9. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
10. Браиловская П. Ю. Докл. АН СССР, 1965, 160, 5, 1042.
11. Рождественский Б. Л., Яненко П. Н. Системы квазилинейных уравнений.— М.: Наука, 1978.

Поступила в редакцию 5/1 1987,  
после доработки — 6/IV 1987

#### ГОРЕНИЕ ТЕТРАЗОЛА

А. И. Лесникович, Г. В. Принцев, О. А. Ивашкевич,  
В. А. Люцко, К. К. Коваленко  
(Минск)

Тетразол является родоначальником целого класса соединений [1]. Интерес к ним вызван значительным содержанием азота и высокими энергетическими характеристиками при достаточной термостабильности. Эти свойства характеризуют тетразолсодержащие соединения как перспективные компоненты газогенерирующих составов [2, 3]. Однако до настоящего времени закономерности горения индивидуальных производных тетразола, включая и сам тетразол, не изучались. О способности к стационарному горению тетразола сообщалось в [4]. В данной работе исследовано горение тетразола на воздухе и в инертной атмосфере.



Тетразол синтезировали взаимодействием азида нат-

рия с хлоридом аммония и ортомуравьиным эфиром по методике [5],

очищали перекристаллизацией из смеси этилацетата и уксусной кислоты (1:1) и сушили при 6,65 Па и 60 °С до прекращения изменения массы. В контрольных опытах по термическому разложению полученный тетразол дополнительно очищали сублимацией в вакууме, а его индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии.

Образцы для сжигания готовили измельчением кристаллов до фракции с размером частиц менее 80 мкм и последующим прессованием их в цилиндры диаметром 10, 15 и 20 мм и высотой до 25 мм под давлением  $1,7 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. Плотность прессовок составила  $1,62 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>. Для обеспечения торцевого горения боковую поверхность образцов бронировали последовательным нанесением двух слоев клея БФ-6 и двух слоев гуаши. Горение инициировали раскаленной нихромовой нитью. Зависимость скорости горения  $u$  от давления  $p$  определяли путем сжигания при каждом давлении 12—15 образцов в приборе постоянного давления, который был снабжен тензодатчиком, в среде азота в интервале  $p = 1 \div 10$  МПа. Температурный профиль записан с использованием вольфрам-рениевой термопары с толщиной спаия 30 мкм, сигнал с которой выводился на экран запоминающего осциллографа типа С8-13. Состав газообразных продуктов горения тетразола в аргоне анализировали магнитным масс-спектрометром МИ-1201.

В стеклянный сосуд, заполненный аргоном, вносили горящий образец, затем сосуд закрывали насадкой с газоотводной трубкой. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоанализаторе «Mettler-TA-3000» [6] в ячейке DSC-20 исследовали термическое разложение в интервале от  $T_1 = 300$  до  $T_2 = 450$  К, включающем точку плавления тетразола, и зависимость теплоемкости от температуры  $c_p(T)$ , по которой найдено среднее значение теплоемкости

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT.$$

В связи с тем, что тетразол испаряется после плавления [7], исследование на термоанализаторе проводили в капсулированных алюминиевых микроиглах, способных выдерживать давление паров и газообразных продуктов разложения при температурах опыта. Кинетические параметры ( $A$ ,  $E$ ,  $n$ ) термораспада рассчитывали по программе, входящей в состав математического обеспечения процессора ТС-10 указанного выше термоанализатора, в которой используется уравнение

$$\frac{d\eta}{dt} = Ae^{-E/RT} (1 - \eta)^n,$$

где  $\eta$  — степень разложения, определяемая из соотношения площадей на кривой ДСК [6].

При атмосферном давлении тетразол легко воспламеняется и с потрескиванием горит, выделяя белые пары, конденсирующиеся при охлаждении. На горячей поверхности образуется светящийся жидкий слой, особенно сильно — в местах случайного скопления жидкости, а над поверхностью — слабосветящееся пламя, вероятно, распада паров. Указанные скопления часто вызывают искривления фронта, что потребовало проведения большого числа измерений скорости горения.

На рис. 1 приведен типичный профиль распределения температуры в волне горения тетразола. Анализ показал, что температура в начале довольно плавно поднимается до ~520 К, а затем резко до ~1320 К. Вероятно, жидкая пленка на поверхности тетразола состоит из двух слоев: нижнего — расплавленного и верхнего, в котором протекает основная реакция и который, кроме тетразола, содержит конечные и промежуточные продукты его распада. При атмосферном давлении  $u = 0,48 \pm 0,05$  мм/с и не зависит от диаметра образца. При горении на воздухе на пламя распада может налагаться яркое диффузионное пламя окисления паров тетразола и продуктов его распада кислородом воздуха.

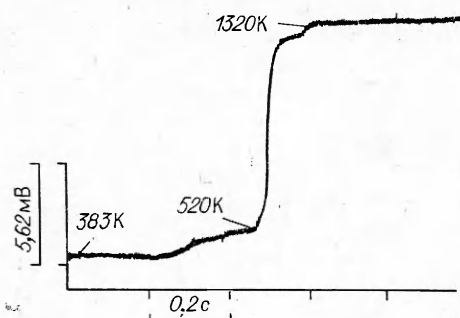
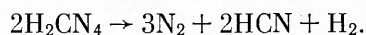


Рис. 1.

Скорость горения при этом практически не меняется. При гашении диффузионного пламени внешним потоком газа горение переходит в описанный выше режим. Иногда через некоторое время вновь самопроизвольно появляется диффузионное пламя.

На рис. 2 приведен масс-спектр продуктов горения тетразола в аргоне. Наиболее интенсивны пики с  $m/e = 28, 27, 26$ . Из анализа масс-спектров следует, что основными продуктами горения являются азот (28, 14), циановодород (27, 26) и водород (2, 1). Пики, соответствующие  $m/e = 32$  и 16, относили к примесному кислороду, который мог попасть в сосуд при внесении в него горящего образца. Более тяжелые продукты, которым соответствуют очень слабые пики с  $m/e = 50, 51, 52$  и 53, отражают состав продуктов конденсации, осаждающихся на стенках сосуда после сжигания тетразола. Вероятно, это димер синильной кислоты ( $m/e = 54$ ), которая склонна к полимеризации, и дочерние пики этого димера (53, 52), а также диазирин  $\text{H}_2\text{CN}_2$  — продукт отщепления  $\text{N}_2$  от тетразола или его изомер цианамид (42, очень слабый пик) и дочерний пик (41).

Отметим, что проведенный термодинамический расчет дает следующий мольный состав газообразных продуктов горения тетразола: 96,15% азота, 3,10% водорода и 0,64% циановодорода, что качественно согласуется с данными масс-спектрометрии. Полученные данные позволяют полагать, что основной химический процесс, протекающий при горении, может быть представлен схемой



Для определения параметров  $\beta$  и  $\nu$  зависимости  $u = \beta p^\nu$  экспериментальные данные обрабатывали по полной схеме регрессионного анализа с проверкой гипотезы об однородности дисперсий воспроизводимости в точках и гипотезы о линейности функции. На рис. 3 приведена линия регрессии, полученная по результатам 94 измерений, описывающая зависимость логарифма скорости от логарифма давления, и коридор ошибки. Параметры этой линии:  $\nu = 0,88 \pm 0,17$ ,  $\lg \beta = 0,58 \pm 0,12$ .

С учетом способности тетразола к испарению, экзотермическому разложению в конденсированной фазе, а также большого содержания инертного азота в продуктах разложения можно предположить, что ведущая реакция при горении этого вещества протекает в конденсированной фазе. Поэтому была изучена кинетика термического разложения тетразола. Согласно полученным данным, экзотермическое разложение тетразола в капсулированном тигле-держателе начинается при  $T = 447$  К (рис. 4), т. е. после плавления ( $T_{\text{пл}} = 429,4$  К). Необычной особенностью разложения тетразола, свидетельствующей о сложности этого процесса, является наличие узкого эндоэффекта при  $T = 509$  К на восходящей

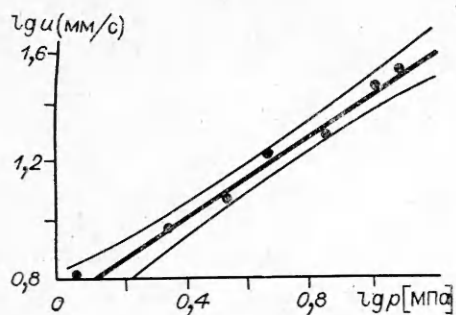


Рис. 3.

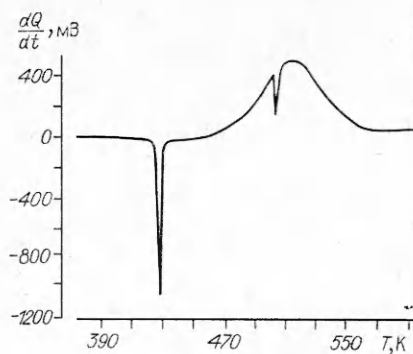


Рис. 4.

ветви экзоэффекта разложения. Указанная особенность предопределила расчет кинетических параметров термолитза на участке кривой до начала эндоэффекта при  $T = 509$  К.

В настоящей работе получены основные свойства тетразола: теплопроводность, определенная стационарным методом тонкого слоя [8],  $\lambda = 1,25 \pm 0,15$  Вт/(м · К),  $c_p = 170,8 \pm 2,6$  Дж/моль,  $T_r = 1320 \pm 50$  К, теплота испарения  $L$ , найденная как разность теплоты сублимации [9], и  $Q_{пл}$ ,  $L = 77,1 \pm 4,2$  кДж/моль,  $Q_{разл} = 161,8 \pm 9,2$  кДж/моль,  $E = 157 \pm 7$  кДж/моль,  $\lg A = 14,7 \pm 0,7$  с<sup>-1</sup>,  $n = 0,24 \pm 0,04$ . Они использованы для расчета скорости горения тетразола по к-фазной модели [10]. Удовлетворительное соответствие с экспериментальным значением  $u$  можно получить по этой модели, если допустить, что температура на поверхности горения приблизительно в 2 раза меньше температуры горения  $T_r$ . Однако простая к-фазная модель не отражает все особенности горения. Ведущая стадия горения, хотя и находится в к-фазе, но может отличаться по своей химической природе от низкотемпературного разложения тетразола. Такое заключение согласуется с данными о сложном характере термолитза тетразола (см. рис. 4). Дополнительное подтверждение этого заключения получено при анализе состава газообразных продуктов термического разложения, который оказался иным по сравнению с составом продуктов горения. Вся зона превращения вещества в к-фазе может быть сложной по структуре и включать в себя пузырьки образующихся газов и зону превращения вторичных продуктов разложения, которые в обычных условиях разлагаются после второго эндоэффекта (см. рис. 4). Последние, имея отличную от расплавленного тетразола вязкость и термостойкость, могут образовывать отдельный слой или скопления жидкости, искривляющие фронт горения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Butler R. N. Adv. Heterocycl. Chem., 1977, 21, 323.
2. Патент США № 3898112. С. А., 1976, 84, 7207.
3. Патент США № 3909322. РЖХим, 1976, 11П221П.
4. Лесникович А. И., Свиридов В. В., Гапоник П. Н. и др. Докл. АН БССР, 1985, 29, 9, 824.
5. Гапоник П. Н., Каравай В. П. Вестн. БГУ. Сер. хим., 1980, 3, 51.
6. Vogel K. Thermochim. Acta, 1985, 92, 419.
7. Бенсон Ф. Р.— В кн.: Гетероциклические соединения/Под ред. Р. Эльдерфильда.— М.: Мир, 1969.
8. Тепло- и массообмен. Теплохимический эксперимент. Справочник/Под ред. В. А. Григорьева и В. М. Зорина.— М.: Энергоиздат, 1982.
9. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds.— N. Y.— London: Academic Press, 1970.
10. Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 233, 1130.

Поступила в редакцию 13/II 1987,  
после доработки — 8/VII 1987