

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГАРАНТИЙНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Л.И. Трутнева, Ю.Г. Афанасьев, Н.В. Бычин

*На основе проведенных исследований физико-химической стабильности низкотемпературных твердых топлив, используемых в генераторах холодного газа, дан прогноз их гарантийного срока хранения.*

Широкое применение генераторов холодного газа в технике различного назначения определило ряд проблем, связанных с необходимостью оценки и прогнозирования стабильности свойств комплектующих его элементов, в том числе и низкотемпературных твердых топлив [1-3].

Особенности работы генераторов холодного газа в режиме фильтрационного горения, в частности то, что газогенерирующий элемент находится в условиях значительных перепадов давления между торцами, предъявляют повышенные требования к механическим характеристикам газогенерирующего материала. Кроме того, должны сохраняться в регламентируемых пределах в широком температурном интервале эксплуатации удельная газопроизводительность; высокая пористость; низкая деформативность.

В качестве объектов исследования взяты низкотемпературные твердые топлива АГТ (на основе азиды натрия) и БАС (безазидный состав). Исследования производились на образцах цилиндрической формы диаметром 20 мм, высотой 30 мм.

Имитация длительного естественного хранения (до 20 лет) производилась ускоренными климатическими испытаниями (УКИ). Проведя анализ свойств компонентов, входящих в состав низкотемпературных твердых топлив (отсутствие сублимата при хранении), принято решение ускоренные климатические испытания проводить в изотермическом режиме.

Для назначения режимов проведения ускоренных климатических испытаний необходимо было получить значения энергии активации процесса разложения составов. Данные величины были получены экспериментальным путем. Термогравиметрические кривые разложения газогенерирующих материалов АГТ и БАС с температурой начала разложения 623 К и 553 К соответственно приведены на рисунке 1.

По термогравиметрическим кривым определены значения энергии активации процессов разложения, величины которых со-

ставляют 120,2 кДж/моль для материала АГТ и 104,3 кДж/моль для БАС. По полученным значениям энергий активации и эквивалентной температуры хранения, принятой равной 293 К, рассчитаны температурно-временные режимы ускоренных климатических испытаний материалов в изотермических условиях. Режимы ускоренного старения газогенерирующих материалов АГТ и БАС, имитирующее длительное естественное хранение, представлены в таблице 1.

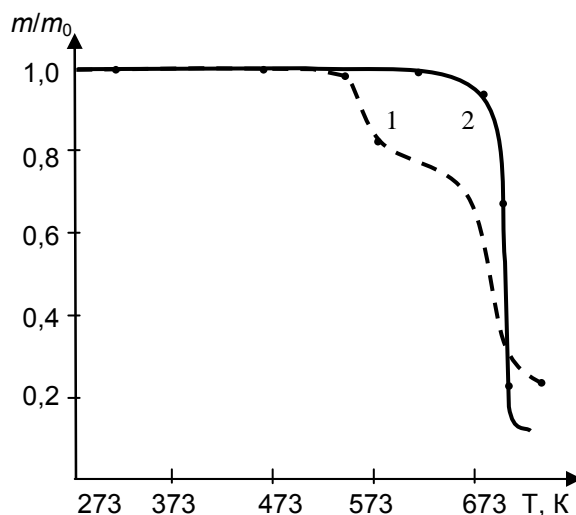


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения низкотемпературных твердых топлив БАС (1) и АГТ (2)

После завершения ускоренных климатических испытаний образцов материалов АГТ и БАС оценивались следующие основные эксплуатационные показатели:

- механические свойства;
- термическая стойкость;
- тепловые эффекты разложения.

Результаты исследования влияния атмосферной влаги на механические свойства исследуемых составов приведены в работе [3].

На основании зависимостей относительного изменения усилия разрушения от влагосодержания показано, что изменение усилия

разрушения на 5 % (принятого в качестве предельно допустимого) наблюдается при влажосодержании, превышающем 1 %. Исходя из этого, допустимое содержание сорбированной влаги в образцах материалов при хранении регламентировалось в пределах 1%.

Испытания на прочность производились на разрывной машине РМ-05 при температуре  $20 \pm 2$  °С, скорости деформации 10 мм/мин. Результаты оценки усилий разрушения образцов материалов АГТ и БАС до и после УКИ приведены в таблице 2 и свидетельствуют о неизменности данных характеристик в течение 20 лет.

Таблица 1  
Режимы ускоренного старения газогенерирующих материалов, имитирующие длительное естественное хранение

Материал	Температура термостатирования, К	Время термостатирования, ч	Время хранения, годы
АГТ	373	1, 2, 3, 4	5, 10, 15, 20
БАС	373	5, 10, 15, 20	5, 10, 15, 20

Таблица 2  
Усилие разрушения при осевом сжатии материалов АГТ и БАС до и после УКИ

Имитируемый срок хранения, годы	Осевое усилие разрушения, МПа	
	АГТ	БАС
исходный	$2,36 \pm 0,11$	$6,37 \pm 0,21$
5	$2,41 \pm 0,10$	$5,93 \pm 0,19$
7	$2,43 \pm 0,11$	$5,93 \pm 0,20$
10	$2,39 \pm 0,09$	$5,89 \pm 0,23$
15	$2,45 \pm 0,11$	$5,98 \pm 0,24$
20	$2,38 \pm 0,12$	$6,14 \pm 0,27$

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполнено исследование тепловых свойств охлаждающих материалов.

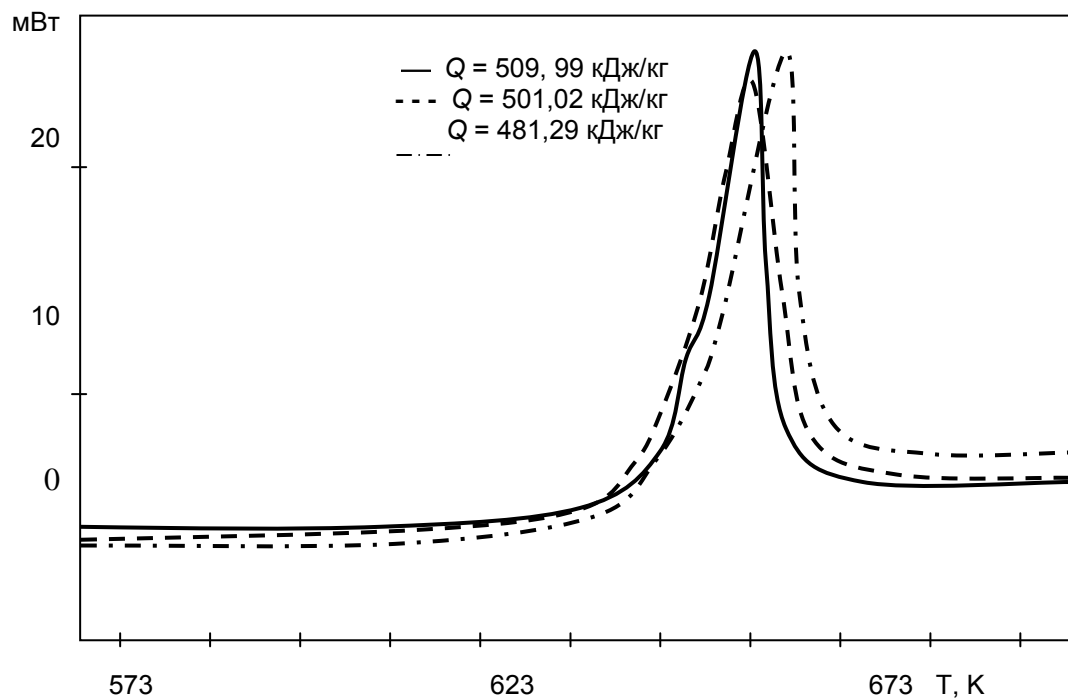
Исследования производились на термоанализаторе Shimadzu приставка ДСК 60, температурный диапазон от 293 до 773 К, скорость нагрева 10 град/мин в среде инертного азота; величина навески составляла  $(2-2,5) \cdot 10^{-6}$  кг, ячейка с образцом герметично закрыта. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры [4, 5].

Температуры начала, максимума и окончания процессов разложения для исходного образца АГТ и образцов материала после УКИ находится в одном диапазоне, величина теплового эффекта существенных изменений не претерпела. На кривых дифференциально-термического анализа в диапазоне температур 623-643 К наблюдается экзотермический эффект, связанный с разложением натриевой соли поливинилтетразола и азида натрия (рисунок 2а). Взаимное влияние компонентов, входящих в газогенерирующий материал АГТ, предопределяет температурный диапазон процесса разложения [6-10].

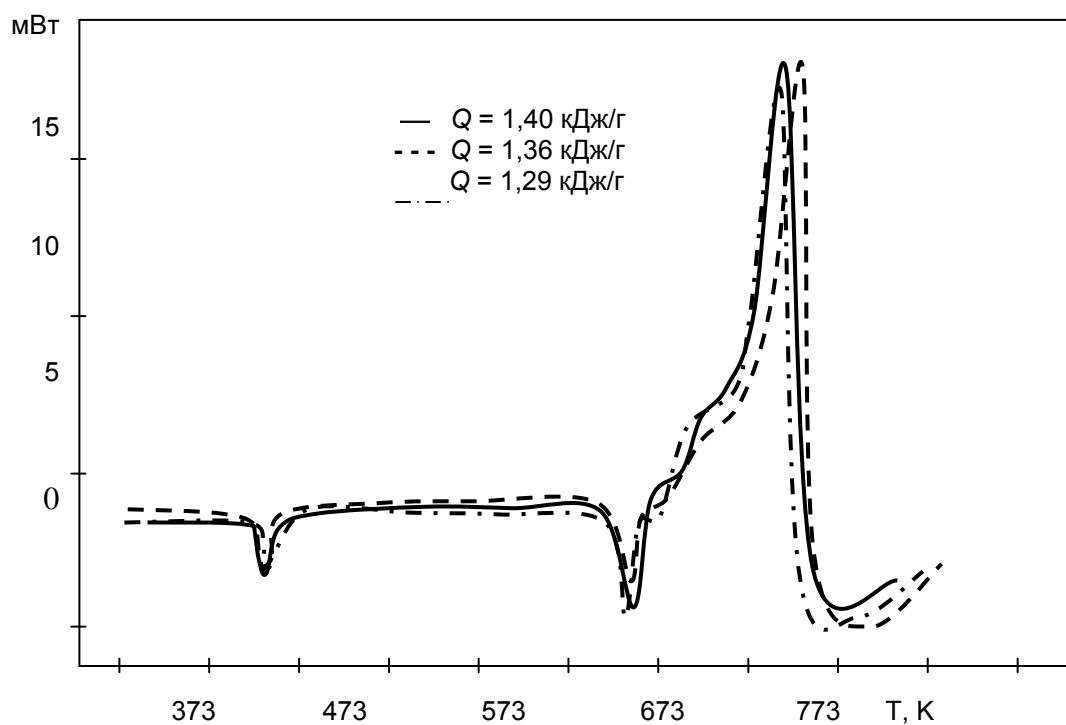
На кривой, отражающей тепловые эффекты разложения газогенерирующего материала БАС, наблюдается первый эндотермический эффект в диапазоне температур 401-407 К, связанный с отщеплением связанной воды, второй эндотермический эффект (589-603 К) – с разложением нитрата калия. При дальнейшем нагревании идет процесс разложения полимерного связующего с экзотермическим эффектом. Разложение исходного образца материала БАС и образцов после ускоренных климатических испытаний (до 20 лет) происходит в пределах одного температурного диапазона (рисунок 2б).

Проведенные исследования физико-химической стабильности образцов низкотемпературных твердых топлив, а также анализ их индивидуальной способности к влагопоглощению показывают, что основные эксплуатационные характеристики такие, как механическая прочность, тепловые эффекты, термическая стойкость остаются неизменными после ускоренных климатических испытаний, имитирующих 20 лет хранения в естественных климатических условиях. Это дает основания прогнозировать гарантийный срок хранения и эксплуатации материалов АГТ и БАС в течение 20 лет.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГАРАНТИЙНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ



а)



б)

Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа образцов материалов: а – АГТ; б – БАС; (—) исходный образец; (- - -) после УКИ с имитацией 10 лет хранения; (- · - ·) после УКИ с имитацией 20 лет хранения

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров В.Ф., Шандаков В.А. Твердые топлива, их особенности и области применения // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 2. – С. 30–34.
2. Шандаков В.А., Пузанов В.Н., Комаров В.Ф., Борочкин В.П. Способ генерации холодных газов в твердотопливных газогенераторах // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 30. – № 4. – С. 75–78.
3. Афанасьев Ю.Г., Шандаков В.А., Трутнева Л.И., Пилюгин Л.А., Рябков С.А., Левкина Р.М., Бычин Н.В. Исследование свойств пористых газогенерирующих систем // Современные проблемы технической химии: Материалы докладов международной научно-технической и методической конференции. – Казань: Изд-во КГТУ, 2004. – С. 417–422.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 528 с.
5. Шестаков Я. Теория термического анализа. – М.: Мир, 1978. – 456 с.
6. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Ратовский Г.В. и др. Синтез, исследование и химические модификации полимеров винилтетразолов // Высокомолекулярные соединения. – 1986. – Сер. А. – Т. 28. – № 4. – С. 765–770.
7. Неделько В.В. и др. Термическая деструкция поли-2-метил-5-винилтетразола // Высокомолекулярные соединения. – 1986. – Сер. Б. – Т. 28. – № 9. – С. 681–685.
8. Островский В.А., Колдобский Г.И. Энергоемкие тетразолы // Российский химический журнал. – 1997. – № 2–4. – С. 84–98.
9. Лавров Н.А., Писарев А.Г. Особенности деструкции N-винильных полимеров // Пластические массы. – 2002. – № 1. – С. 28–33.
10. Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н., Чернавина Н.И. и др. Определение состава сополимеров 1-метил-5-винилтетразола и 2-метил-5-винилтетразола спектроскопическими и калориметрическими методами // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Сер. Б. – Т. 33. – № 4. – С. 275–279.