

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бояринцева Е.Н., Шейн А.Б. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1840-1842.
2. Шейн А.Б., Зубова Е.Н. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 258-266.
3. Шейн А.Б., Зубова Е.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. №2.С. 222-227.
4. Panissod P., Qachaqu A., Kappel G. // J.Phys.C.: Solid State Phys. 1984. Vol. 17. № 32. P. 5799-5810.
5. Kappel G., Fischer G., and Jae'gle' A. // Phys. Status Solidi (a). 1976. Vol. 34. P. 691-696.
6. Жураковский Е.А., Францевич И.Н. Рентгеновские спектры и электронная структура силицидов и германидов. - Киев: Наук. думка. 1981. - 319с.
7. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия. 1964. Т.3. 1006 с.
8. Агладзе Р.И. Коррозия марганца и его сплавов // Труды 3-го Междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С.244-256.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия. 1983. -392 с.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

В.Н. Попок, В.Н. Хмелев

В статье представлены результаты исследования влияния оксидов и хлоридов металлов на параметры горения и термического разложения энергетических конденсированных систем на основе бесхлорного окислителя нитрата аммония.

ВВЕДЕНИЕ

Как показано в литературе [1-4], одной из важнейших проблем, сдерживающих применение нитрата аммония (НА) в смесевых энергетических материалах (ЭМ), является низкая эффективность горения как самого НА, так и топливных систем на его основе. Под низкой эффективностью горения понимают низкие значения скорости и температуры горения, а также, как следствие, высокие значения энергомассовых потерь на агломерацию и шлакообразование при горении металлизированных ЭМ на основе НА.

Одним из эффективных путей решения рассматриваемых проблем является применение в смесях ЭМ на основе НА катализаторов термического разложения и горения. Выбор катализаторов горения и термического разложения смесевых материалов является достаточно сложной проблемой, которую в общем случае необходимо связывать с физико-химическими особенностями этих процессов. Непосредственное применение данных по катализу горения и разложения индивидуальных соединений зачастую оказывается невозможным применительно к гетерогенным смесям на их основе. В качестве примера такой ситуации можно привести результаты

А.П. Глазковой [3], показавшей, что такой самый эффективный катализатор разложения и горения нитрата аммония как бихромат калия, в смесевых гетерогенных композициях сохраняет свою эффективность только в смесях ЭМ на основе нитрозэфирных горючих связующих.

Специфической особенностью НА и ЭМ на его основе является существование расплавленного слоя НА на поверхности горящих образцов, что облегчает образование как сажистого слоя в окрестности поверхности горения, так и накопление частиц катализатора в этой области и возможность перевода некоторых из катализаторов в растворенное состояние в расплаве НА, что существенно изменяет параметры каталитической эффективности. При выборе конкретных классов катализаторов для анализа их каталитической эффективности в настоящей работе руководствовались как литературными данными, в основном изложенными в работах А.П. Глазковой и Г.Б. Манелиса с сотрудниками [2, 3], так и результатами качественной теории катализа [5]. Кроме этого, принималось во внимание, что некоторые катализаторы могут участвовать в обменных процессах с алюминием (например, хлорид олова (II)) при сопутствующем растворении окисной пленки на

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

поверхности частиц алюминия. Этот эффект широко используется в процессах пайки алюминия при предварительном "лужении" в растворе и расплаве хлорида олова [6]. Далее приводятся результаты исследования влияния различных добавок на эффективность горения топливных систем на основе нитрата аммония.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований выбрано два базовых класса катализаторов:

1. *Оксиды металлов.* При исследовании влияния оксидов металлов учитывалось, что наибольшей активностью в окислительных процессах обладают оксиды металлов переменной валентности: Cu, Ni, Fe, Co, V, Cr, Pb и другие. За исключением оксида ванадия, перечисленные окислы имеют яркую окраску, что согласно [5] говорит об их высокой каталитической активности в окислительных процессах. Известно, что пентаокись ванадия показывает высокую каталитическую активность в процессах горения НА [3]. С учетом растворимости окиси цинка в кислотах [7] (азотная кислота накапливается в расплаве НА) последняя также включена в список используемых катализаторов. Дополнительным основанием включения окиси цинка в качестве катализатора горения и разложения смесей на основе НА является положение цинка в электрохимическом ряду напряжений металлов [8].

Кроме этого в состав используемых катализаторов включен бихромат калия. Его включение обусловлено высокой каталитической активностью ионов калия и окиси хрома, входящих в состав продуктов его распада.

2. *Хлориды металлов.* Выбор в качестве катализаторов хлоридов металлов обусловлен их высокой каталитической активностью в процессах термического распада НА [3], что в условиях низких значений температуры поверхности горения НА и смесей на его основе может являться определяющим фактором. Использовались как хлориды металлов переменной валентности (SnCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , PdCl_2), так хлориды металлов постоянной валентности (ZnCl_2 , CdCl_2). Используемые хлориды металлов с известными исключениями (хлориды олова и цинка имеют белый цвет) также отличаются яркой окраской и образуют определенную последовательность в электрохимическом ряду напряжений металлов и замещаются алюминием в результате обменных реакций. Кроме этого, хлорид

олова блокирует образование нитрида алюминия в процессах горения ЭМ, особенно при низких температурах [9].

Дополнительно к рассмотренным катализаторам, в ряде топливных смесей, проверена каталитическая активность ультрадисперсной сажи, которая является мощным катализатором разложения НА и одним из немногих веществ, в смеси с которым НА горит при нормальных условиях [3].

В качестве базовой смеси, в которой проверялась каталитическая активность рассмотренных катализаторов, была выбрана металлизированная смесь НА с инертным горючим-связующим (ГСВ, каучук СКД, пластифицированный нефтяным маслом). Содержание металла (алюминия), НА и ГСВ фиксировано и составляет: алюминия АСД-6(АСД-8)-15 масс. %, НА -72,25 масс. %, ГСВ-12,75 масс. %. При проведении исследований по влиянию оксидов и сажи на эффективность горения в составах использовался алюминий марки АСД-6. При введении хлоридов использовался алюминий АСД-8. Катализаторы добавлялись в смесь в количестве 2 масс. % сверх 100 % массы смеси. Базовая смесь характеризовалась значением коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,5$. Для исследований использовался НА марки ЖВ крупной фракции с размером частиц 160-315 мкм и мелкой фракции с размером частиц менее 50 мкм с удельной поверхностью $S_{уд}=2500-2900 \text{ см}^2/\text{г}$. Специальными опытами было установлено, что дисперсность НА практически не влияет на закономерности горения смесей. В связи с вышеизложенным, при использовании однофракционного или двухфракционного НА в смесях определялось возможность получения технологических смесей.

Смеси готовились в лабораторных условиях с последующим формованием в текстолитовые "стаканчики" внутренним диаметром 14 мм и высотой от 10 до 30 мм. В качестве характеристик горения смесей выбраны скорость их горения при различных давлениях в интервале от 0,1 МПа до 12 МПа. Скорость горения образцов определялась по методике "микрообразцов" в приборе возрастающего давления в атмосфере азота. Погрешность определения скорости горения при доверительной вероятности 0,95 не превышала 3%. Для обработки экспериментальных данных по скорости горения использовался метод наименьших квадратов и степенная зависимость скорости горения (u) от давления (p) вида: $u=b \cdot p^v$.

Для некоторых ЭМ были проведены исследования термического разложения методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа с целью определения влияния рассматриваемых добавок на параметры термического разложения нитратных ЭМ. Исследования проводились на термоанализаторах типа TGA/SDTA 851^E и DSC 822^E фирмы METTLER TOLEDO при скорости нагрева 10 °С/мин. в интервале температур от 20 °С до 400 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены сводные данные по параметрам закона скорости горения смесей с оксидами металлов, а также данные по коэффициенту эффективности катализа (K_4 , K_{10}), являющемуся отношением скорости горения катализированной смеси к скорости горения базовой смеси при фиксированных значениях давления ($p=4$ МПа и $p=10$ МПа).

Таблица 1
Влияние добавок оксидов и сажи на параметры закона скорости горения ЭМ

| Добавка | b | v | K_4 | K_{10} |
|---|------|------|-------|----------|
| нет | 0.76 | 0.33 | - | - |
| Ni ₂ O ₃ | 0.72 | 0.38 | 1.01 | 1.06 |
| CuO | 0.79 | 0.38 | 1.11 | 1.15 |
| Co ₂ O ₃ | 0.89 | 0.33 | 1.16 | 1.16 |
| ZnO | 0.81 | 0.37 | 1.12 | 1.16 |
| V ₂ O ₅ | 0.84 | 0.35 | 1.12 | 1.13 |
| CuCr ₂ O ₄ | 0.83 | 0.35 | 1.13 | 1.15 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.78 | 0.35 | 1.06 | 1.07 |
| PbO ₂ | 0.57 | 0.49 | 0.93 | 1.08 |
| Сажа | 1.21 | 0.37 | 1.67 | 1.72 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.73 | 0.38 | 1.03 | 1.06 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 1.22 | 0.17 | 1.27 | 1.09 |

В целом, рассматриваемые добавки влияют как на величину коэффициента b, так и на величину показателя v в законе скорости горения. Бихромат калия имеет высокую каталитическую активность в узком интервале давлений. При $p=2$ МПа катализа горения смеси данным катализатором не наблюдается, так же как и резко снижается каталитическая активность при давлении большем 8 МПа. Это обусловлено существованием критического давления по горению рассматриваемых смесей и низким значением показателя степени в законе скорости горения.

В сравнении с оксидами металлов сажа оказывает наибольший каталитический эффект. Двуокись свинца снижает скорость горения при низких давлениях, в сравнении со

скоростью горения базовой смеси и увеличивает ее при высоких значениях давления, что является следствием уменьшения значения b и роста показателя степени в законе скорости горения. Это отражает увеличение вклада газофазных реакций.

В [8] приведены данные по активности окислов металлов, выражающиеся через значения таких свойств как сродство к электрону, электроотрицательность, первый потенциал ионизации и др. Из представленных в таблице 1 данных видно, что наибольшей каталитической активностью среди рассмотренных окислов металлов обладают окислы меди, кобальта, цинка, ванадия, медь/хром окиси. При этом коэффициенты их каталитической активности достаточно близки. Трехокиси хрома, железа и двуокись свинца обладают пониженной каталитической активностью. Очевидно, что полученные значения K_4 , K_{10} слабо коррелируют с перечисленными выше свойствами металлов. В связи с этим были проведены исследования параметров разложения рассматриваемых смесей методами ДСК и ТГА. Установлено, что наиболее значимые изменения при введении оксидов происходят в динамике потери массы образцов в условиях нестационарного нагрева.

Однозначного заключения о связи параметров разложения смесей с характеристиками горения сделать нельзя, прежде всего потому, что наиболее значимые изменения характерны для двуокиси свинца и бихромата калия, находящихся в области нижней и верхней границ области изменения полученных значений каталитической активности рассмотренных соединений. Поэтому в качестве результата представленных исследований можно привести ряд активности катализаторов- окислов металлов в порядке уменьшения каталитической активности: (ZnO, Co₂O₃) > (CuO, CuCr₂O₄) > V₂O₅ > (PbO₂, Fe₂O₃) > (Cr₂O₃, Ni₂O₃, PbO₂). Бихромат калия при низких и высоких значениях давления можно включить в группу с двуокисью свинца, при умеренных давлениях - в группу с окисью цинка. В отличие от катализа горения НА [3], окислы хрома применительно к смесям не являются наиболее эффективными катализаторами.

В таблице 2 приведены сводные данные по влиянию хлоридов на параметры горения ЭМ.

В рассматриваемых смесях ряд металлов (Zn, Co, Ni, Sn, Cu) соответствует электрохимическому ряду напряжений металлов [8]. При этом, для меди характерно положительное значение характеристики - медь стоит правее водорода в данном ряду. С учетом

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

того, что алюминий находится левее цинка в электрохимическом ряду напряжений металлов, выбор этих хлоридов определялся предположением об их активности в реакции с алюминием - замещение металла хлорида на алюминий. При корректности сделанного предположения можно было ожидать повышение активности хлоридов в ряду (Zn, Co, Ni, Sn, Cu), с возможным исключением хлорида меди.

Таблица 2

Влияние добавок хлоридов на параметры горения ЭМ

| Добавка | b | v | K ₄ | K ₁₀ |
|-------------------|------|------|----------------|-----------------|
| нет | 0.99 | 0.29 | - | - |
| SnCl ₂ | 0.91 | 0.52 | 1.28 | 1.58 |
| NiCl ₂ | 0.97 | 0.38 | 1.13 | 1.23 |
| PdCl ₂ | 1.09 | 0.30 | 1.12 | 1.14 |
| CoCl ₂ | 0.87 | 0.42 | 1.06 | 1.20 |
| CdCl ₂ | 1.04 | 0.32 | 1.11 | 1.15 |
| CuCl ₂ | 0.87 | 0.41 | 1.04 | 1.16 |
| ZnCl ₂ | 0.87 | 0.35 | 0.97 | 1.03 |

Наибольшей каталитической активностью обладает хлорид олова, наименьшей – хлорид цинка, расположенный в электрохимическом ряду напряжений металлов рядом с алюминием. Хлориды меди, кадмия и палладия занимают промежуточное положение (с некоторыми перестановками в области низких значений давления) между хлоридами никеля и цинка. Также были проведены эксперименты по определению параметров разложения смесей. В целом, хлориды металлов ускоряют потерю массы при температурах до 200 °С и замедляют при более высоких температурах.

Уровень каталитической активности хлорида олова сравним с каталитической активностью сажи. Таким образом, при общем высоком уровне каталитической активности хлоридов металлов, обусловленной катализом процессов разложения НА, наблюдаются процессы, связанные с каталитической активностью металлов, соответствующих электрохимическому ряду напряжений металлов. Последнее качественно говорит в пользу обменных реакций между алюминием и хлоридами металлов, протекающими в конденсированной фазе.

В целом, необходимо отметить, что оксиды и хлориды металлов обладают ограниченной способностью по регулированию параметров горения ЭМ, однако, их введение в составы нитратных ЭМ позволяет существенно снизить предельное давление по воспламенению и горению для данного типа составов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наибольшей эффективностью по увеличению скорости горения рассматриваемых нитратных ЭМ обладают сажа и SnCl₂.
2. Показано, что ряд эффективности добавок по влиянию на горение НА [3] не совпадает с рядом эффективности добавок по влиянию на скорость горения нитратных ЭМ.
3. При выборе добавок необходимо учитывать возможность растворения некоторых оксидов и других соединений в расплаве НА на поверхности горящего образца.
4. Большая эффективность исследованных добавок выявлена по влиянию на предельное давление по воспламенению и горению нитратных ЭМ.
5. Используемые добавки позволяют существенно снизить уровень предельного давления по воспламенению и горению, вплоть до атмосферного [10, 11]. Это позволяет решить одну из важнейших задач применения нитратных ЭМ при низких давлениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Kubota. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. – Wiley-VCH Verlag, 2002. – 560 p.
2. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука, 1996. – 350 с.
3. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1976. – 234 с.
4. Бабук В.А., Глебов А.А., Долотказин И.Н. и др. // Сб. трудов Четвертой Международной школы-конференции «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем». – Санкт-Петербург, 2004. – С.17–20.
5. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. – М.: Химия, 1967. – 240 с.
6. Руководство по пайке металлов. Под ред. С.Н. Лоцманова. – М.: Оборонгиз, 1960. – 193 с.
7. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
8. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
9. Громов А.А., Попенко Е.М., Сергиенко А.В. и др. // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 74–85.
10. Попок В.Н., Попок Н.И., Савельева Л.А., Синогина Е.С. // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 91–98.
11. Попок В.Н., Савельева Л.А. // Сб. материалов Всероссийской научной конференции студентов-физиков (ВНКСФ-13). – Ростов-на-Дону, 2007. – С. 513–514.