

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ОКИСЛИТЕЛЯ НИТРАТ АММОНИЯ/ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ

В.Н. Попок¹, Н.В. Бояринова²

¹ ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

В статье представлены результаты исследования горения и термического разложения энергетических конденсированных систем на основе смешанного окислителя нитрат аммония/перхлорат аммония (НА/ПХА). Показано, что при содержании перхлората аммония в количестве 30–40 масс. % наблюдаются резкие изменения в параметрах горения и термического разложения рассматриваемых систем, что, по-видимому, обусловлено наличием расплавленного слоя нитрата аммония на поверхности горения и взаимодействием компонентов в конденсированной фазе.

Ключевые слова: нитрат аммония, перхлорат аммония, скорость горения, термическое разложение.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом количества технических устройств, использующих энергетические конденсированные системы (ЭКС), встала задача разработки нового класса ЭКС, характеризующегося низким воздействием на экологию, низкой стоимостью, высокой взрывобезопасностью при изготовлении и эксплуатации, а также высокими энергетическими параметрами, сравнимыми с реализуемыми на используемых штатных композициях [1, 2]. ЭКС на основе перхлората аммония и углеводородных связующих при введении в рецептуру до 20–25 масс. % циклических нитраминов, таких как HMX или RDX, позволяют снизить содержание HCl в выхлопе на ~30 % [3]. Однако при таком содержании циклических нитраминов рассматриваемые ЭКС становятся детонационноспособными с критическим диаметром детонации меньше 30 мм. ЭКС на основе активных горючие-связующих и нитраминов позволяют принципиальным образом решить проблему хлорсодержащих выхлопов при горении, но при реализации крайне неблагоприятных характеристик чувствительности к внешним воздействиям и опасности. Последнее ограничивает использование таких ЭКС преимущественно в системах специального назначения.

Одним из возможных путей решения данной задачи является использование в ЭКС смешанного окислителя нитрат аммония (НА)–перхлорат аммония (ПХА). Более низкая в сравнении с ПХА энергетическая эф-

фективность НА может быть компенсирована варьированием рецептурного состава ЭКС-, например, за счет увеличения содержания металлического горючего [4]. Литьевые ЭКС на основе смешанного окислителя являются недетонационноспособными. Однако проблема эффективности горения таких смесей с позиций уровня скорости горения и энергомассовых потерь требует дополнительных исследований, в том числе в плане взаимодействия этих окислителей при температурах ≤600–800 К, реализуемых в к-фазе в процессах горения таких ЭКС [4].

Целью настоящей работы является исследование влияния соотношения НА/ПХА на параметры горения и термического разложения металлизированных ЭКС на основе инертного горючего связующего СКДМ-80.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались ЭКС на основе смешанного окислителя, включающего нитрат аммония марки «ЖВ» и перхлорат аммония. В качестве горючего - связующего (ГСВ) применялся каучук СКД, пластифицированный нефтяным маслом (СКДМ-80). В качестве металлического горючего вводилась смесь микропорошка алюминия марки «АСД-1» и нанопорошка алюминия марки «ALEX» в соотношении 2/1. Выбранное соотношение микро- и нанопорошков алюминия обеспечивает вязкость композиций, необходимую для переработки ЭКС в изделие стандартными литейными способами, устойчивое воспламенение

и горение смесей в исследованном интервале давлений 0,1-10 МПа. Содержание металлического горючего во всех рассматриваемых ЭКС составляет 15 масс. %. Рассмотрены системы с различным массовым соотношением НА/ПХА, которое характеризуется значением параметра Z. Рецептура исследованных систем и дисперсность компонентов представлены в таблице 1. Все рассматриваемые системы характеризуются значением коэффициента избытка окислителя $\alpha=0.5$.

Таблица 1

Рецептура ЭКС (содержание металлического горючего 15 масс. %)

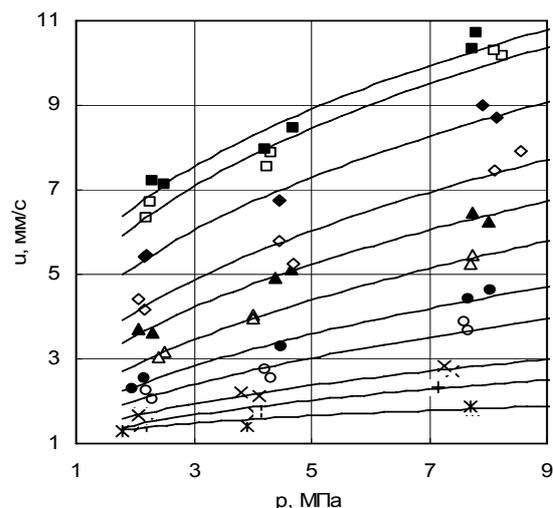
№ ЭКС	Z	Окислитель		ГСВ
		НА	ПХА	
1	10/0	71.8	0	13.2
2	9/1	64.3	7.2	13.5
3	8/2	57.0	14.3	13.7
4	7/3	49.7	21.3	14.0
5	6/4	42.5	28.3	14.2
6	5/5	35.25	35.25	14.5
7	4/6	28.1	42.1	14.8
8	3/7	21.0	49.0	15.0
9	2/8	13.9	55.8	15.3
10	1/9	7.0	62.5	15.5
11	0/10	0	69.2	15.8
Дисперсность, мкм		160-315	160-315	-

Эксперименты по исследованию скорости горения проводились в приборе постоянного давления в среде азота. Скорость горения определялась методом перегорающих проволочек. Погрешность определения скорости горения не превышала 3 %, при доверительной вероятности 0.95. На каждую точку проведено 3-5 экспериментов. Исследовались образцы отвержденных ЭКС цилиндрической формы высотой 25-30 мм, диаметром 14 мм, бронированные по боковой поверхности и одному торцу [5]. Масса шлаков, остающихся на месте сгорания образцов, оценена весовым методом с погрешностью 0.01 г. Представленные результаты являются средним арифметическим из 3-5 экспериментов [5].

Параметры термического разложения ЭКС и смесей НА/ПХА определялись с использованием термоанализаторов TGA/SDTA 851^E и DSC 822^E фирмы «Mettler Toledo». Проводился совмещенный дифференциально-термический/термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) в открытых ячейках в атмосфере азота при скорости нагрева 10 град/мин [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены зависимости скорости горения рассматриваемых ЭКС от давления. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны параметры закона скорости горения в степенном виде $u(p)=bp^v$. В таблицах 2, 3 представлены значения параметров b и v и массы шлаков (M) в рассмотренном интервале давлений для исследуемых смесей.



× Z=10/0 + Z=9/1 × Z=8/2 ○ Z=7/3 ● Z=6/4 △ Z=5/5
▲ Z=4/6 ◇ Z=3/7 ◆ Z=2/8 □ Z=1/9 ■ Z=0/10

Рисунок 1. Зависимости скорости горения ЭКС от давления

Таблица 2

Параметры закона скорости горения ЭКС.

Z	b	v
10/0	1.11	0.22
9/1	1.16	0.36
8/2	1.26	0.39
7/3	1.45	0.45
6/4	1.70	0.46
5/5	2.06	0.47
4/6	2.64	0.43
3/7	3.08	0.42
2/8	4.02	0.37
1/9	4.82	0.35
0/10	5.28	0.33

Из представленных данных видно, что с уменьшением параметра Z (увеличением массовой доли ПХА в составе окислителя) скорость горения ЭКС возрастает. При этом

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

необходимо отметить, что для $Z = 1/9$ и $0/10$ скорость горения ЭКС меняется незначительно.

Таблица 3

Зависимости массы шлаков ЭКС от давления.

Z	M (%), при p (МПа)		
	2	4	8
10/0	13.02	8.62	6.39
9/1	8.03	7.64	6.15
8/2	5.31	3.56	2.32
7/3	5.04	3.37	2.08
6/4	1.52	1.13	0.73
5/5	0.83	0.37	0.28
4/6	0.51	0.31	0.11
3/7, 2/8, 1/9, 0/10	<0.10		

Аналогичная ситуация наблюдается (рисунок 2) при содержании в смесях НА более 40-50 % по массе, что обусловлено, по видимому, образованием слоя расплава НА на поверхности горения образцов ЭКС (перколяционный эффект [5, 7]).

Необходимо также отметить, что с увеличением содержания ПХА в составе ЭКС в рассмотренном интервале изменения Z скорость горения систем возрастает более чем в 5 раз. Замена крупнодисперсного ПХА на мелкий (размер частиц менее 50 мкм, площадь удельной поверхности $2900 \text{ см}^2/\text{г}$) позволяет в 1,5-2 раза поднять уровень скорости горения во всем исследованном интервале давлений.

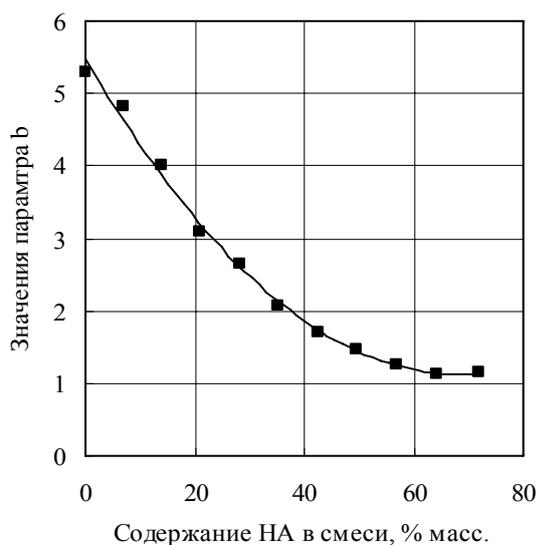


Рисунок 2. Зависимость значений параметра b от содержания НА в составе ЭКС

Уменьшение значения параметра Z сопровождается увеличением значения параметра b, что, в свою очередь, на качественном уровне свидетельствует о росте тепловыделения в к-фазе. Установлено, что значения параметра v как функция Z носят экстремальный характер- наблюдается максимум значений параметра v при значения Z близких к 5/5 (рисунок 3).

Необходимо отметить, что для всех рассмотренных ЭКС значения параметра $v < 0.5$ (таблица 2), что свидетельствует о перспективности использования ЭКС на основе смешанного окислителя НА-ПХА.

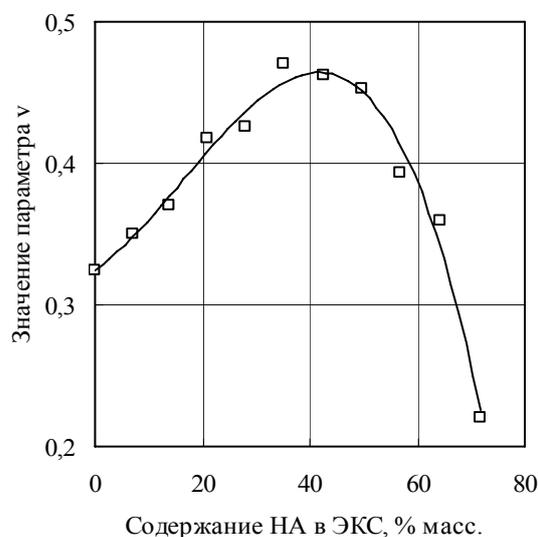


Рисунок 3. Зависимость значений параметра v от содержания НА в составе ЭКС

Приведенные данные в таблице 3 показывают существенное снижение массы шлаков с увеличением давления и ростом содержания ПХА в смесях. Так при $Z=3/7$ и ниже масса шлаков составляет менее 0.1 масс. % от массы исходного образца. С другой стороны, увеличение содержания в смесях нитрата аммония более 40-50 % по массе приводит к интенсивному увеличению массы шлаков, что по понятным причинам является неприемлемым.

На рисунках 4, 5 представлены кривые ДТА и ТГА для систем со значениями параметра $Z = 10/0, 8/2, 5/5, 2/8, 0/10$.

Из представленных на рисунке 4 данных видно, что для систем, характеризующихся значениями параметра $Z = 10/0, 8/2, 5/5$, экзотермический пик интенсивного разложения лежит в области температур $230-260^\circ\text{C}$.

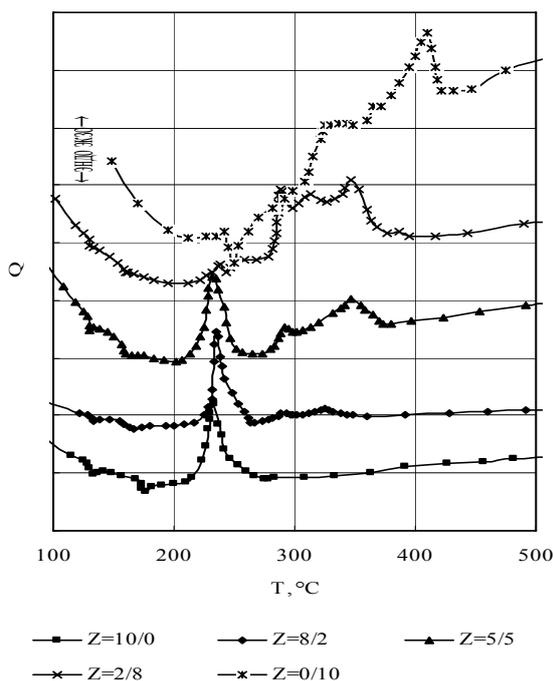


Рисунок 4. Кривые ДТА ЭКС

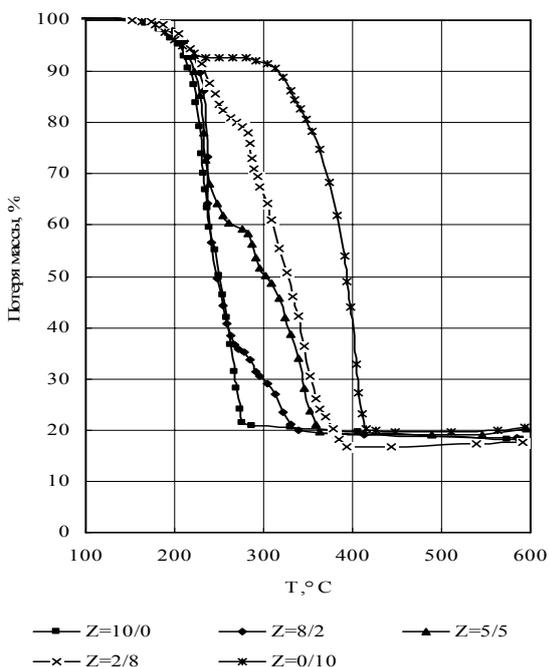


Рисунок 5. Кривые ТГА ЭКС

Для данных смесей не наблюдается смещения пика интенсивного разложения по температурной шкале с увеличением содержания ПХА (снижением значения Z). Однако необходимо отметить, что для ЭКС, характеризующихся значением параметра $Z = 5/5$, в температурном интервале наблюдаются еще два экзотермических пика при температурах

280–380 °С. При дальнейшем снижении параметра Z (увеличении доли ПХА в составе ЭКС) на кривых ДТА отсутствует экзотермический пик, характерный для систем с $Z = 10/0, 8/2, 5/5$. Однако при этом наблюдаются экзотермические пики в более высокотемпературной области 290–380°С (для системы с $Z = 2/8$) и 300–420 °С (для $Z = 0/10$). Необходимо отметить, что для ЭКС с $Z = 0/10$ при температурах около 240 °С наблюдается эндотермический пик, соответствующий полиморфному переходу в кристаллической структуре ПХА.

Из данных рисунка 5 видно, что при увеличении содержания ПХА в составе ЭКС (снижении значения параметра Z) происходит увеличение ширины температурного интервала интенсивного разложения ЭКС. Необходимо также отметить, что для системы на основе НА ($Z = 10/0$) наблюдается одностадийный характер потери массы, в то время как для систем на основе ПХА ($Z = 0/10$), так же как и для систем на основе смешанного окислителя НА/ПХА, наблюдается двухстадийный характер потери массы. Потеря массы для системы с $Z = 0/10$ на первой стадии составляет около 8 масс. %. Смещение кривых потери массы образцов на смешанном окислителе в низкотемпературную область (в сравнении с данными для смесей с ПХА в качестве окислителя) обусловлено растворением ПХА в расплаве нитрата аммония.

Необходимо отметить, что при проведении экспериментов по определению термодинамических параметров разложения ЭКС остаточная масса в тигле для всех рассматриваемых систем составляет около 18–20 масс. % от массы исходного образца.

Реализуемый уровень скорости горения смесей при значениях $Z = 6/4$ и $Z = 5/5$ позволяет при варьировании дисперсности ПХА или при использовании катализаторов [8] получать номинальные значения скорости горения 5–12 мм/с при давлении 10 МПа с сохранением значений параметра $\nu < 0,5$, что соответствует номинальным требованиям например, к составам на основе углеводородных связующих, ПХА и НМХ [3].

Использование рассмотренных ЭКС позволяет в 2–3 раза снизить содержание HCl в продуктах сгорания в сравнении с ЭКС на основе ПХА с сохранением приемлемого уровня энергомассовых характеристик [3]. Дальнейшее снижение содержания экологически неблагоприятных соединений в продуктах сгорания ЭКС с ПХА возможно при использовании активных связующих, способных к самоподдерживающемуся горению и с дос-

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

точно высоким значением коэффициента обеспеченности кислородом [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе с помощью комплексного исследования скорости горения и термического разложения проведен анализ влияния соотношения НА/ПХА на соответствующие характеристики ЭКС на смешанном окислителе. Показаны особенности горения таких ЭКС, обусловленные существованием концентрационных пределов по содержанию индивидуальных окислителей, существованием расплавленного слоя НА на поверхности горения образцов, растворением ПХА в расплаве нитрата аммония и связанного с этим катализом разложения ПХА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабук В.А., Глебов А.А., Долотказин И.Н. // Внутрикамерные процессы, горение и газо-

вая динамика дисперсных систем: Тр. IV Межд. школы–семинара. – СПб: БалтГТУ, 2004., С. 17–20.

2. Kuwahara T. // Journal of the Japan Explosives Society. –1999. – Vol.60. – N.2. – P. 66–69.

3. Muthiah Rm., Varghese T.L., Rao S.S. et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1998. – Vol. 23. – P.90–93.

4. Beckstead M.W. A // Astronautics Laboratory, Edwards: Final Report AL–TR–89–016, 1986–1988., P.87.

5. Попок В.Н. // Ползуновский альманах. – 2007. – № 1–2. – С. 132–137.

6. Уэндланд Т. Термические методы анализа.- М.: Мир, 1978., С 407.

7. Попок В.Н. // Изв. вузов. Физика.– 2009.– № 7/2. – С. 167–173.

8. Попок В.Н., Якушева Е.С., Савельева Л.А. // Физика и химия высокоэнергетических систем: Сб. докл. III Всерос. конф. молодых ученых. – Томск: ТГУ, 2007., С. 446–448.

9. Попок В.Н., Попок Н.И. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 10–16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ ВОЗДУХА

В.Н. Попок¹, Н.В. Бояринова²

¹ ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

В статье представлены результаты исследования термическими методами окисления порошков различной природы в среде воздуха. Определены тепловые эффекты при окислении порошков до температуры 550 °С, проведено сравнение порошков по тепловым эффектам окисления.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, микродисперсные порошки, окисление, тепловые эффекты.

ВВЕДЕНИЕ

Микро- и ультрадисперсные (нано- и ультрадисперсные) порошки металлов и неметаллов вводятся в состав гетерогенных конденсированных систем (ГКС), используемых в качестве твердых топлив в двигателях ракетно-космических комплексов, газогенераторах, системах пожаротушения и других технических устройствах, в качестве металлического горючего, а также как катализаторы горения и термического разложения ГКС [1].

Основными требованиями, предъявляемыми к таким порошкам, являются высокие

значения удельной теплоты сгорания ($Q_{уд}$), плотности, температуры горения, содержания основного вещества и отсутствие токсичных соединений в продуктах сгорания. В ряде работ [2–4] было показано сильное влияние порошков металлов и неметаллов различной дисперсности на скорость горения и термическое разложение ГКС на основе различных окислителей (перхлорат аммония, нитрат аммония и др.).

В последнее время, в связи с развитием нанотехнологий, были разработаны методики получения ультрадисперсных порошков (УДП) различных металлов и неметаллов.