

энергиями активации реакции (8) солей I – III по данным ДТА (см. таблицу 2 и рис. 2), что также может быть объяснено влиянием степени ионности соли на скорость ее термораспада. Корреляционное уравнение при этом имеет вид:

$$E_8^{\#} = 22,44 + 1,56 pK_b,$$

где $E_8^{\#}$ – энергия активации на стадии (8).

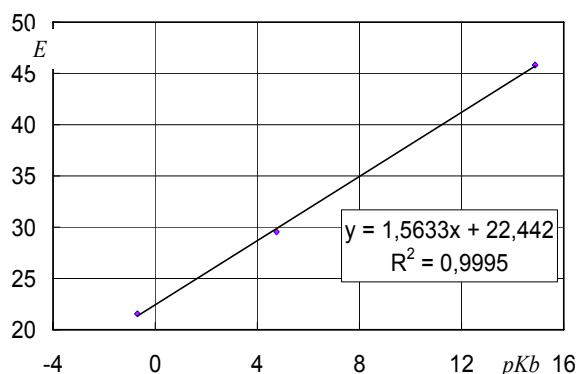


Рисунок 2. Корреляции энергии активации термораспада солей I-III по данным ДТА с основностью соответствующих катионов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Лимитирующей стадией при термораспаде солей I – III является окисление би-радикалом $:N-NO_2$ нитраминной группы мочевины в цепной реакции (8), сопровождающейся генерацией N_2O .

2. Окисленный остаток солей I – III (соль V), в свою очередь, может декарбоксилироваться по реакции (9) с выделением CO_2 .

3. Наблюдаются хорошие корреляции скоростей реакций (8, 9) и энергии активации реакции (8) с основностью катионов солей I – III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Глухачева В.С. // Ползуновский вестник. - № 3, 2008. – С. 51-54.
2. Шу Ю., Корсунский Б.Л., Назин Г.М. // Успехи химии., - 2004. - Т. 73, № 3, - С. 319-335.
3. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. –Серия химиче-ская. – 1971. – № 7. – С. 1554-1556.
4. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. – Киев: «Наукова дум-ка», 1979 г. –153 с.
5. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: «Химия», 1964 г. – Т.3 – 281 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЭМ С РАЗЛИЧНЫМИ ПАРТИЯМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

А.М. Степанов, С.А. Зяблицкий, В.Н. Попок, Б.В. Певченко

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).

Исследована термическая стойкость составов ВЭМ с наноалюминием марки «Аlex». Показано, что использование наноалюминия в конкретных изделиях гражданского и военного назначения ограничено из-за отсутствия возможности длительного хранения в связи с сильным его каталитическим взаимодействием с остальными компонентами.

Ключевые слова: энергетические материалы, наноалюминий, химическая стабильность.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие потребителями (военными и гражданскими, [1,2]) выдвинуты на первый план требования чистоты продуктов сгорания, как в плане содержания особо вредных выбросов, так и в плане конденсированных веществ и специального состава газов. Особое внимание уделяется проблемам безопасности ракетных носите-

лей, [3,4,5]. Нитрат аммония рассматривается как один из перспективных компонентов при разработке топливных элементов для различных технических систем с пониженной сигнатурой- с низкой возможностью обнаружения работы таких систем различными средствами диагностики, с одновременным удовлетворением требований пониженного риска [6-10].

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЭМ С РАЗЛИЧНЫМИ ПАРТИЯМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Проблема возможности использования нитрата аммония в составе энергетических материалов, прежде всего в твердых ракетных топливах, при полной или частичной замене традиционного окислителя перхлората аммония решается введением наночастиц металлов в состав твердого топлива. Основным целевым назначением использования этих компонентов было и является увеличение скорости горения и скорости энерговыделения при использовании ЭКС. Это касается, прежде всего, применения наноразмерного порошка алюминия, а также других металлов, оксидов металлов и неметаллов.

Применительно к ЭКС, используемым в качестве ВВ, проводятся широкие исследования по установлению влияния добавок и, в частности, наноразмерного алюминия на метательную способность, теплоту взрывчатого превращения, скорость детонации и др. характеристики металлизированных взрывчатых композиций.

Применение ультрадисперсных порошков (УДП) металлов, прежде всего алюминия (Alex), в смесевых высокоэнергетических материалах на основе различных окислителей сдерживается из-за низкого содержания основного вещества в таких порошках. Массовая доля основного вещества в них не превышает, как правило, величины 90 масс. %. Применительно к Alex основной составляющей примесей является оксидная пленка на поверхности частиц алюминия [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы было определение изменения химической стабильности, происходящее в композициях на основе активного связующего, нитрата аммония и нитрамина за счет применения наноалюминия в зависимости от содержания в нем основного вещества. Дополнительным основанием для проведения исследований в этом направлении служит катализ разложения нитрата аммония порошками алюминия различной дисперсности [12].

Для проведения исследования использовался состав, содержащий 30 % активного горючего связующего на основе тетраэзоляного полимера и нитроэфир-нитраминного пластификатора, 30 % нитрата аммония, алюминий или наноалюминий – 20 %, остальное энергетические добавки. В качестве рецептуры сравнения для определения изменения химической стабильности состава (вносимое наноалюминием) использовалась рецептура содержащая алюминий сферический дис-

персный АСД-6 (20 %). Оценка влияния на изменение химической стабильности при введении наноалюминия в состав (замена 10 % АСД-6) проводилась с использованием наноалюминия марки Alex, содержание основного вещества всех исследуемых партий наноалюминия Alex (изготовленного в 2006-2008 гг) от 80 до 90 %.

На стадии разработки ВЭМ рекомендуется применять, что заложено в стандартах ООН, метод опорного ряда, который блокирует использование в изделиях компонентов и смесей ВЭМ по уровню газовыделения большему, чем у нитроглицерина [13]: в стандартной пробе испытаний по ампульно-хроматографической методике, это соответствует уровню газовыделения более 0,08...0,1 см³/г за 24 часа при 80°C. Этот же критерий используется при оценке химической стойкости компонентов и смесей в методике, применяемой в настоящем исследовании и других работах.

Испытания на термическую стойкость проводили на хроматографе Кристалл-2000М. Режимы испытания на хроматографе следующие: установлен датчик по теплопроводности, среда испытания гелий – расход 32 мл/мин, температура колонок 30°C. Результаты исследования термической стойкости ВЭМ представлены в таблице 1.

Все используемые компоненты брались из одних партий, изменялись только партии алюминия Alex. Начальной точкой стало определение термической стойкости горючего связующего (ГСВ). Тестирование ГСВ показало объем газовыделения 0,014 см³/г за одни сутки. На рисунке 1 представлена хроматограмма с типичными пиками для этих составов.

Для композиции скомпонованной только с использованием АСД-6 объем выделившихся газов составил 0,016 см³/г за 24 часа. Хроматограмма представлена на рисунке 2.

Полученное значение использовалось как точка сравнения для дальнейшего исследования. При частичной замене АСД-6 на 10 % наноалюминия марки Alex и содержанием активного алюминия около 80 % объем газовыделения за 24 часа составил 0,2-0,4 см³/г. Следует отметить, что в присутствии легирующей добавки – Fe в количестве 0,5 % от массы наноалюминия марки Alex объем газовыделения составил 0,4 см³/г, а при содержании добавки Fe в количестве 0,4 % от массы наноалюминия марки Alex объем газовыделения снижался до 0,2 см³/г. На рисунке 3 представлена типичная хроматограмма для этих составов ВЭМ.

Таблица 1

Термическая стойкость образцов при исследовании химической совместимости ВЭМ с различными партиями наноалюминия марки Alex

Наименование образца	Объем газовыделения, см ³ /г	Концентрация газов, %			
		NO	N ₂	CO ₂	N ₂ O
ГСВ	0,014	-	66	34	
ВЭМ АСД-6=20 %	0,016	-	55	43	2
Содержание активного алюминия ~ 80 %					
ВЭМ АСД-6/Alex=10/10 %% (Сод. Fe – 0.0% в Alex)	0,06	4,4	41,0	52,2	2,4
ВЭМ АСД-6/Alex=10/10 %% (Сод. Fe – 0.4% в Alex)	0,209	9	70	18	3
ВЭМ АСД-6/Alex=10/10 %% (Сод. Fe – 0.5% в Alex)	0,40	10	74	13	3
Содержание активного алюминия ~ 90 %					
ВЭМ АСД-6/Alex=10/10 %% (Сод. Fe – 0.0% в Alex)	3,062	-	92,1	5,4	2,5
ВЭМ АСД-6/Alex=10/10 %% (Сод. Fe – 0.4% в Alex)	4,145	-	93,7	4,0	2,3

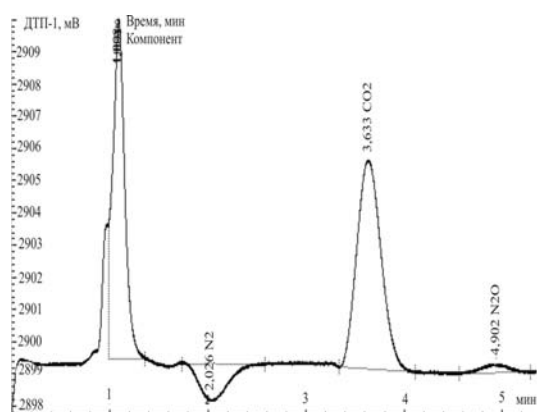


Рисунок 1. Хроматограмма ГСВ после термостатирования при 80°C в течение 24 часа

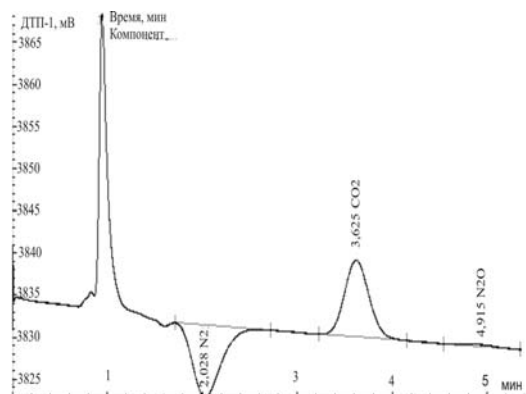


Рисунок 2. Хроматограмма ВЭМ с АСД-6 – 20% после термостатирования при 80°C в течение 24 часа

Составы с таким высоким газовыделением имеют крайне малый срок хранения и могут использоваться только для не продолжительных исследований. При использовании наноалюминия в котором отсутствовали примеси Fe, был получен объем газовыделения 0,06 см³/г. Это показывает сильное влияние даже небольшого содержания Fe на химическую стойкость составов, в которые входит наноалюминий. Полученные данные согласуются с результатами исследований проведенных для таких порошков наноразмерных металлов как Fe, Cu, Ni, Zn и др. наблюдаются твердофазные реакции с кристаллическими окислителями и энергетическими добавками при низких температурах минус 25...120 °C [14-23]. Также в работах [24, 25] показана деструкция при низких температурах углеводородных и активных связующих (и их компонентов) на нанооксидах Fe₂O₃ др.

Применение наноалюминия Alex с содержанием активного алюминия около 90 % показало, что объем газовыделения увеличивается на порядок и составляет 3,062-4,145 см³/г. Следует также отметить, что содержание в Alex 0,4 % Fe также значительно сказывается на объеме выделившихся газов который составляет порядка 4,145 см³/г, а при полном отсутствии Fe снижался до 3,0 см³/г. На рисунке 4 показана хроматограмма с типичными пиками для этих составов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЭМ С РАЗЛИЧНЫМИ ПАРТИЯМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

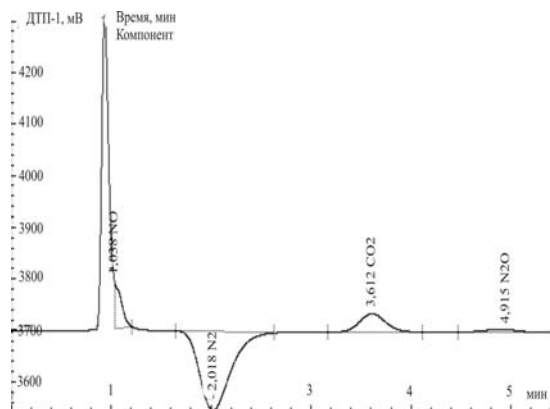


Рисунок 3. Хроматограмма ВЭМ с АСД-6/Alex = 10/10 после термостатирования при 80°C в течение 24 часа с объемом газовой выделения 0,2-0,4 см³/г

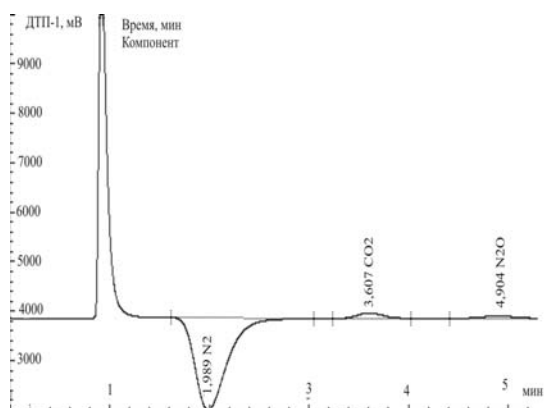


Рисунок 4. Хроматограмма ВЭМ с АСД-6/Alex = 10/10 после термостатирования при 80°C в течение 24 часа с объемом газовой выделения 3,062-4,145 см³/г

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что использование данного качества наноалюминия в конкретных изделиях гражданского и военного назначения ограничено из-за отсутствия возможности длительного хранения в связи с сильным его каталитическим взаимодействием с остальными компонентами. Только в крайне редких случаях объем газовой выделения за сутки составлял менее 0,06 см³/г, что характеризует такие составы как способные к хранению без специальных мероприятий обеспечения хранения, но и в данном случае процесс разложения часто имеет каталитический характер. Соответственно требуется проведение дополнительных исследований по пассивации поверхности для улучшения качества партий получаемого наноалюминия марки Alex.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гупта А.и др. // Журнал Аэрокосмическая техника. – 1991. – № 1. – С. 7-13.
- 2 Klohn W., Eisele S. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1987. – № 12. – P. 12-18.
- 3 Тимнат. Ракетные двигатели на химическом топливе. – М.: Мир, 1990. – 165с.
- 4 Энергетические конденсированные материалы. Краткий энциклопедический словарь / Под редакцией Б.П. Жукова. М.: Янус, 2000. – 596с.
- 5 Андриенко А.Я. и др. // Приборы и системы управления. – 1996. – № 12. С. 58-62.
- 6 Mimani T. and Patil K.C. // Mater. Phys. Mech. – 2001. № 4. – P. 134-137.
- 7 Kohsei Miyata, Robert A., Frederick Jr. // Propulsion Research Center University, Alabama, AL 35899. – 1996.
- 8 Chan, May L. // US Patent 356022. – 2003.
- 9 Frosch R.A. // US Patent 4158583. – 1977.
- 10 Yoshio Oyumi, Eishi Kimura, Shigeyuki Hayakawa, Goro Nakashita, Kazushige Kato. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1996. – Vol. 21. – P. 271-275.
- 11 Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У., Тайпель У. // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 61-69.
- 12 Архипов В.А., Попок В.Н., Савельева Л.А. // III Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы»: – Черноголовка, 2006. С. 130-131.
- 13 Б.Л. Корсунский, Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, П.Н. Столяров. // РХЖ. – 2007. – Т.41, №4. – 138-142.
- 14 Попок В.Н. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2007. – Т. XXI. №9 (77). – С. 114-119.
- 15 Hua Xua, Xiaobing Wanga and Lizhi Zhang. // Powder Technology. – 2008. – Vol. 185, Issue 2. – P. 176-180.
- 16 Hongzhen DUAN, Xiangyang LI Na, Guanpeng LIUa, Lei XUa and Fengsheng LI. // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2008. – Vol. 16, Issue 2. – P. 325-328.
- 17 Frigyes Solymosi, László Révész. // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 2004. – Vol. 322, Issue 1-2. – P. 86 – 100.
- 18 Jiang Zhi; Li Shu-fen; Zhao Feng-q; Chen Pei; Yin Cui-mei; Li Shang-wen. // Journal of Energetic Materials. – 2002. – Vol. 20, Issue 2. – P. 165 – 173.
- 19 Prajakta R. Patil, V. N. Krishnamurthy, Satyawati S. Joshi. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2008. – Vol. 33, Issue 4. – P. 266 – 270.
- 20 Melissa Mileham. // A Dissertation submitted to the Department of Chemistry and Biochemistry in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy. Degree Awarded, 2008.
- 21 L.-J. Chen, G.-S. Li and L.-P. Li. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2008. – Vol. 91, № 2. – P. 581-587.
- 22 Попок В.Н., Вдовина Н.П. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 193-197.
- 23 Попок В.Н. Вдовина Н.П. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 12/2. – С. 173-179.