

РАЗДЕЛ II. КОМПОНЕНТЫ И МЕТОДЫ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирошниченко, М.И. Излучение электромагнитных импульсов при зарождении трещин в твердых диэлектриках / М.И.Мирошниченко, В.С. Куксенко // Физика твердого тела. – 1980. – Т.22. – В.5. – С. 1531–1533.
 2. Пат. № 2145416 Российская Федерация G 01 N 29/14 Способ определения долговечности образцов из композиционных материалов при циклических нагрузках / В.И. Климов, В.В. Иванов, П.В. Егоров, Т.М. Черникова и др. – № 98113702/28; заявл. 09.07.1998; опубл.10.02.2000, Бюл. № 4.
 3. Определение кинетических констант прочности и критического размера разрушения композиционных материалов на основе регистрации импульсного электромагнитного излучения при их разрушении / В. В. Иванов [и др.]. // Прикладная механика и техническая физика. – 1994. – Т. 35. – № 4. – С. 153–159.
 4. Иванов, В.В. Кинетика разрушения и усталостная прочность полимерных композиций./ В.В. Иванов, В.И. Климов, Т.М. Черникова. – Кемерово: ГУ КузГТУ, 2003.– 233 с.
 5. Михайлова, Е.А. Контроль процесса разрушения композиционных материалов на основе изменения частоты импульсного электромагнитного излучения при нагружении / Е.А. Михайлова // Ползуновский вестник. – 2010. – №2. – С. 78-81.
 6. Петров, В.А. Термодинамический подход к микромеханике разрушения твердых тел / В.А. Петров // Физика твердого тела. – 1983. – Т.25, в.10. – С. 3110 – 3113.
 7. Куксенко, В.С. Модель перехода от микро- к макроразрушению твердых тел / В.С. Куксенко // В сб. Физика прочности и пластичности. – Л.: Наука. – 1986. – С.36 – 41.
 8. Харкевич, А.А. Спектры и анализ / А.А. Харкевич.– М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1962. – 236 с.
 9. Розанов, Ю.А. Случайные процессы / Ю.А. Розанов. – М.: Наука, 1971. – 286 с.
 10. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
 11. Журков, С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел / С.Н. Журков // Вестник АН СССР. – 1968. – В.3. – С. 46 – 52.
- Т.М. Черникова, к.т.н., доц., Кузбасский государственный технический университет, тел. (3842)39-63-63, chernika@kemt看el.ru; В.В. Иванов, д.т.н., профессор, Кузбасский государственный технический университет; Е.А. Михайлова, специалист 1 категории, Объединенное диспетчерское управление энергосистемами Сибири, г. Кемерово.*

УДК 629.7

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА К ИССЛЕДОВАНИЮ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НИТРАТА АММОНИЯ

В.Н. Попок

В статье представлены результаты исследования термическими методами анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциально-термический анализ, термогравиметрический анализ, термомеханический анализ) фазовой стабильности различных марок нитрата аммония. Проведены циклические испытания образцов в интервале температур от -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$. Установлено, что наиболее оптимальной маркой нитрата аммония в плане фазовой стабилизации является марка ЖВ.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциально-термический анализ, термогравиметрический анализ, термомеханический анализ, циклические испытания, нитрат аммония, полиморфные переходы.

Введение

Термические методы анализа, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально - термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), термомеханический анализ (ТМА) позволяют определять такие термокинетические параметры исследуемых веществ и их смесей, как температурные интервалы полиморфных и фазовых переходов, температуры плавления и разложения, испарения и

соответствующие им тепловые эффекты, потерю массы в процессе нагревания (охлаждения), изменение линейных размеров в стационарных и нестационарных температурных условиях в различных газовых средах [1]. При этом современное оборудование, на котором внедрены эти методы исследования, позволяет проводить испытания с различными скоростями нагрева (охлаждения), различными массами исследуемых образцов, циклические

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА К ИССЛЕДОВАНИЮ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НИТРАТА АММОНИЯ

испытания, выдержку образцов при определенной температуре [2].

Как отмечено выше, термические методы анализа позволяют определять температурные интервалы полиморфных переходов в кристаллической решетке различных веществ. В настоящей работе рассмотрено применение методов ДСК, ДТА, ТГА, ТМА в исследованиях фазовой стабильности такого окислителя энергетических конденсированных систем (ЭКС), применяемых в различных газогенераторах и энергетических установках, как нитрат аммония. Перспективность нитратных ЭКС обусловлена экологической чистотой продуктов его сгорания, низкой стоимостью и высокими параметрами безопасности на стадиях производства и применения ЭКС на его основе [3-22]. Одним из факторов сдерживающих широкое распространение нитратных ЭКС является наличие полиморфных переходов в кристаллической решетке НА в интервале температур от -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$ [3-5]. В имеющихся сегодня работах [6-8] приводятся решения задачи блокирования полиморфных переходов НА различными методами, однако зачастую эти разработки не учитывают необходимость обеспечения стабильности физико - химических свойств фазостабилизированного НА во времени, его совместимость с другими компонентами ЭКС, влияние фазостабилизирующих добавок на такие характеристик ЭКС как баллистические и взрывчатые. Кроме того, работы по фазовой стабилизации НА, как компонента ЭКС, не учитывают большой опыт с этим окислителем в других областях, в частности в создании промышленных взрывчатых веществ [9].

Таким образом, целью настоящей работы является сравнение различных марок фазостабилизированного НА, в том числе выпускаемых в промышленных масштабах, в условиях циклических испытаний методами термического анализа.

Методы и объекты исследования

В качестве методов исследования выбраны дифференциально-термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) термомеханический анализ (ТМА). Первые два метода позволяют определять температуры полиморфных и фазовых переходов, температуру начала интенсивного разложения и соответствующие им тепловые эффекты. Метод термогравиметрического анализа позволяет устанавливать изменение массы образца в течение испытаний, методом ТМА исследуются линейные изменения образцов в течение эксперимента.

В.Н. ПОПОК

Исследования проводились при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, в среде азота. Исследования методами ДСК, ДТА, ТГА проводились на образцах массой 5-7 мг. ТМА проводился на сферических гранулах диаметром ~ 3 мм, на прессованных образцах (таблетках) порошков НА. В последнем случае использовались образцы следующих размеров: диаметр 10 мм, высота 3-5 мм. Давление прессования при изготовлении таблеток 300-600 МПа. Достигнутая плотность запрессовки составляла величину 0,9-0,95 от максимальной для монокристалла НА.

В качестве объектов исследования, как определено выше, выбраны образцы НА марок А и ЖВ, НА стабилизированный окисью никеля, меди и цинка, сокристаллизат (из водного раствора) НА с ПХА и бихроматом аммония (БХА) и другие [9-11].

Сводные данные по характеристикам полиморфных модификаций кристаллической структуры чистого НА приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Температурные интервалы существования кристаллических модификаций НА.

Модификация	Температурные интервалы, $^{\circ}\text{C}$	ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$
I	169,6–125,2	1440
II	125,2–84,2	1690
III	84,2–32,3	1660
IV	от 32,3 до -16,9	1726
V	Ниже -16,9	1725

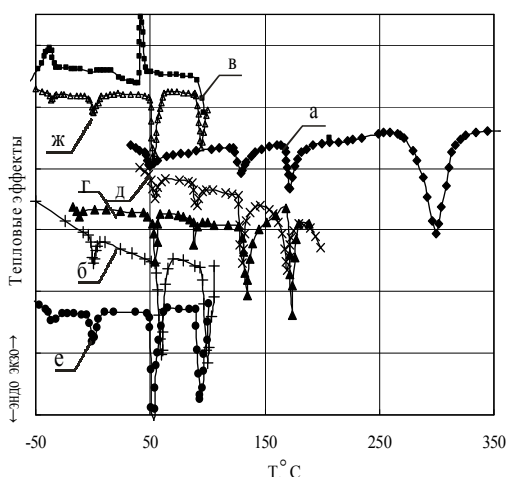
Для проверки фазовой стабильности НА в смесях были исследованы ЭКС на основе рассматриваемых марок нитрата аммония и различных типов горючих-связующих (ГСВ) [12-14]. Рассматривались как смеси НА со связующими СКДМ-80 (полимер СКД, пластифицированный нефтяным маслом), ГН (полимер МПВТ, пластифицированный нитрамино-нитроэфирным пластификатором), ДС (полимер МПВТ, пластифицированный нитрамино-триазольным пластификатором) соотношение в смесях: 50-90 масс. % НА и 10-50 масс. % ГСВ, так и металлизированные смеси, содержащие 15 масс. % порошка алюминия марки АСД-6 [8, 9]. Все металлизированные смеси характеризуются значением коэффициента избытка окислителя $\alpha=0,5$. Использовались порошки НА, приготовленные размолот гранулированной аммиачной селитры марок А и ЖВ. Для сравнения используются литературные данные для смесей фазостабилизированного оксидами металлов НА с аналогами используемых ГСВ [13, 16, 19].

РАЗДЕЛ II. КОМПОНЕНТЫ И МЕТОДЫ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показаны кривые ДСК/ДТА порошков НА марок А, ЖВ и фазостабилизированного НА в широкой области температур вплоть до разложения образцов НА.

Эндотермические эффекты на кривых ДТА соответствуют фазовым, полиморфным переходам и разложению НА. Нитрат аммония марки А имеет полиморфные переходы в окрестности значений температур $T = -30^\circ\text{C}$, $T = 52^\circ\text{C}$, $T = 80-90^\circ\text{C}$ и $T = 128-130^\circ\text{C}$. Фазовые переходы, соответствующие плавлению закристаллизованной воды (и эвтектики [15]) при $T = 0^\circ\text{C}$, плавлению НА при $T_{\text{пл}} = 169^\circ\text{C}$ и сублимации–разложению НА при температуре $200^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$. Следует отметить, что НА марки А полностью сублимирует–разлагается при более низкой температуре, чем НА марки ЖВ.



а- ДТА НА ЖВ; б- ДСК НА ЖВ; в- ДСК НА А (охлаждение); г- ДСК НА+2 масс. % CuO; д- ДТА НА А; е- ДСК НА А; ж- ДСК НА А (нагрев, 2 цикла)

Рисунок 1 - Кривые ДТА, ДСК образцов нитрата аммония

Полученные результаты в целом соответствуют данным для чистого НА, за исключением ярко выраженного смещения области полиморфного перехода фазы IV→III в область $T \approx 50-52^\circ\text{C}$. ДТА, ДСК НА марки ЖВ показывают отсутствие полиморфных переходов в области температуры меньше $+50^\circ\text{C}$, а также полиморфного перехода при $T \approx 84^\circ\text{C}$ (III→II), который однозначно обнаруживается в образцах НА марки А.

Значения температуры T и тепловых эффектов Q фазовых и полиморфных переходов, полученные методом ДСК следующие: $T \approx 0^\circ\text{C}$, $Q \approx -(3-4)$ Дж/г; $T \approx 52^\circ\text{C}$, $Q \approx -(16-25)$ Дж/г; $T \approx 84-90^\circ\text{C}$, $Q \approx -15$ Дж/г (отсутствует в

НА марки ЖВ); $T \approx 128^\circ\text{C}$, $Q \approx -50$ Дж/г; $T_{\text{пл}} \approx 169-170^\circ\text{C}$, $Q \approx -70$ Дж/г и хорошо согласуются с литературными данными [5, 9-11, 15]. Оценки величины энергии активации (по данным ТГА) распада расплава НА марок А и ЖВ в интервале температур $200-300^\circ\text{C}$ дают значения 30-35 ккал/моль, что соответствует имеющимся литературным данным для чистого НА (32 ккал/моль) [5].

На рисунке 2 приведены данные по растворимости НА в воде при различных температурах [15], показывающие образование льда из раствора НА+H₂O при температуре $T \leq -16^\circ\text{C}$. Наличие остаточной влаги в образце НА должно приводить к смещению точек плавления – кристаллизации воды в зависимости от того нагревается или охлаждается образец в процессе эксперимента [5, 15].

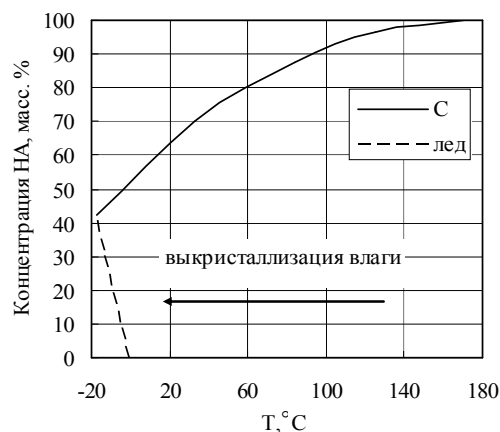


Рисунок 2 - Растворимость НА в воде при разных температурах (С – концентрация НА в растворе)

На рисунке 1 показаны кривые ДСК, полученные при охлаждении образцов НА марок А и ЖВ.

Сравнение с кривыми ДСК, полученными при нагреве образцов, показывает незначительное (гистерезис) смещение положения полиморфного перехода II→IV в низкотемпературную область в сравнении с переходом IV→III в НА марки А и IV→II в НА марки ЖВ и существенное смещение точки кристаллизации воды (фазовый переход) из раствора в область отрицательных температур $T \leq -25^\circ\text{C}$, что соответствует данным работ [5, 15].

В целом, полученные для НА марки А результаты хорошо согласуются с результатами исследований фазовой стабилизации НА нитратом магния [16]. Смещение температуры полиморфного перехода IV→III в область температур более 50°C сохраняется до содержания влаги в образцах ~ 1 масс. % с

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА К ИССЛЕДОВАНИЮ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НИТРАТА АММОНИЯ

уменьшение температуры гигроскопической точки до ~ 25 °С, что практически блокирует возможность применения нитрата аммония марки А в составах ЭКС.

Повторный нагрев (как и многократные циклические температурные испытания) образцов НА марок А и ЖВ в этих условиях дает полностью идентичную картину расположения полиморфных и фазовых переходов, полученную в первом цикле нагрев-охлаждение. На рисунке 1 также приведены литературные данные по ДСК, ДТА НА, стабилизированного оксидами металлов, которые в целом соответствуют результатам испытаний НА марки А и образцам, изготовленным по методике работы [17], как по положению точки полиморфного перехода IV→III ($T \approx 52$ °С), так и по наличию фазового перехода в окрестности температуры $T \approx 0$ °С, обусловленного плавлением остаточной влаги в образце.

Для сравнения смещений положения полиморфных и фазовых переходов в НА, стабилизированном оксидами металлов в цикле нагрев – охлаждение проведены эксперименты с получением НА, стабилизированного оксидами металлов в условиях ДТА [9, 10].

На рисунке 3 показаны результаты ДСК/ДТА смеси, сплава НА/ZnO и НА/ПХА/БХА с включением области высоких температур. Реакция НА с ZnO сопровождается мощным экзотермическим эффектом (~ 1 кДж/г) [9, 10]. Разложение и сублимация образца заканчивается при $T \approx 250$ °С, что меньше температуры полного разложения (сублимации) чистого НА. На этом же рисунке показаны кривые ДТА сплава НА/ZnO при охлаждении и повторном нагреве образца после нагрева до 180 °С. Охлаждение образца однозначно показывает наличие полиморфного перехода при $T \leq 50$ °С и фазовый переход в области $T \approx -30$ °С.

Последующий нагрев образца от -50 °С до $+100$ °С обнаруживает фазовый переход, соответствующий плавлению льда при $T = 0$ °С, полиморфный переход IV→III при $T \approx 50$ – 52 °С и полиморфный переход III→II при $T \approx 80$ – 90 °С. Полученные результаты, в целом, соответствуют литературным данным и хорошо согласуются с результатами по полиморфным и фазовым переходам в НА марки ЖВ, за исключением перехода III→II при $T \approx 80$ – 90 °С, отсутствующего в НА марки ЖВ, как при нагреве, так и охлаждении образцов. Повторные циклические испытания полученного образца фазостабилизированного НА приводят к распаду твердого раствора с восста-

новлением, по крайней мере, одного полиморфного перехода в области $T \approx -30$ °С.

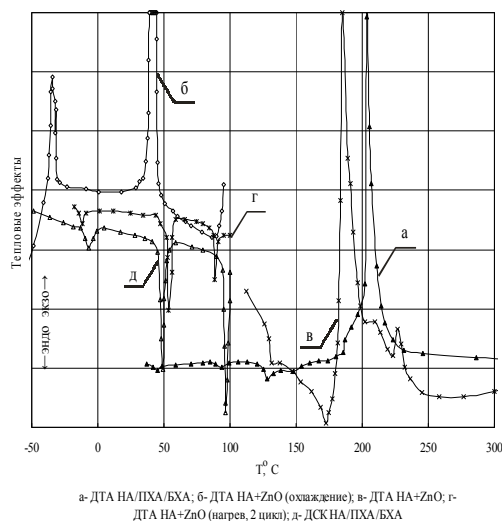


Рисунок 3 – Кривые ДТА, ДСК нитрата аммония

Аналогичные исследования с использованием методов ДТА/ДСК были проведены и с образцами тройного сокристаллизата НА/ПХА/бихромат аммония (БХА) с соотношением компонентов в частях смеси соответственно 12/8/1. Результаты испытаний полностью согласуются с данными для НА марки ЖВ [9, 10]. Использование бихромата аммония приводит к мощному катализу разложения сокристаллизата с узкой температурной областью полного разложения в окрестности $T \approx 200$ °С. Эвтектический сплав ПХА/НА (в соотношении 10/90 по массе) имеет полиморфный переход в области температур $T \approx 52$ – 56 °С [9, 10].

Оценки тепловых эффектов плавления льда в рассмотренных образцах НА при $T \approx 0$ °С соответствуют содержанию остаточной влаги на уровне ~ 1 масс. %.

В целом необходимо отметить, что тепловые эффекты полиморфных переходов для фазостабилизированных образцов НА значительно меньше, чем для чистого НА, что в целом соответствует данным ТМА.

На рисунке 4 приведены данные ДСК по определению фазовых и полиморфных переходов в ЭКС на основе НА типа ЖВ и ГСВ СКДМ-80, ГН, ДС в области температур от -50 °С до $+50$ °С.

Если исключить из рассмотрения небольшой пик в окрестности $T = 0$ °С, то можно констатировать, что в рассматриваемом интервале температур полиморфные переходы как в НА типа ЖВ, так и в ЭКС на его основе, отсутствуют. Аналогичные результаты получены и для смесей на основе сокристаллизата НА с ПХА и бихроматом аммония.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА К ИССЛЕДОВАНИЮ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НИТРАТА АММОНИЯ

ных переходов в области температур $0^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50^{\circ}\text{C}$, а НА марки ЖВ не имеет полиморфных переходов в интервале температур $-50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50^{\circ}\text{C}$. Фазовый переход в НА марок А и ЖВ при $T \approx 0^{\circ}\text{C}$ обусловлен остаточной влагой.

Поэтому, с учетом необходимости продолжения работ по фазовой стабилизации НА в широкой температурной области выглядит целесообразным рекомендовать к использованию в разрабатываемых ЭКС на основе НА промышленно выпускаемый НА марки ЖВ, который длительное время используется в производстве промышленных ВВ в смесях с различными классами соединений (нитроэферы, нитраминаы, триазолы, тетразолы, полимеры, порошки алюминия и др.), используемых в качестве компонентов рассматриваемых в настоящей работе смесевых ЭКС.

Существующее приборное оформление термоаналитических методов позволяет проводить детальный качественный и количественный анализ фазовых, в том числе полиморфных, переходов в индивидуальных и смесевых ЭКС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэндланд Т. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – 407 с.
2. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. – 400 с.
3. Бабук В.А., Глебов А.А., Долотказин И.Н. Топлива на основе нитрата аммония для ракетно-космических комплексов. Механизм горения, проблемы использования и направления совершенствования // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем: Тр. IV Межд. школы–семинара. – С.-Пб.: БалтГТУ, 2004. – С. 17–20.
4. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. New York: Wiley-VCH Verlag, 2002. – 310 p.
5. Позин М. Е. Технология минеральных солей. М.: Химия, 1974. – 308 с.
6. Клякин Г.Ф. Разработка концепции и основные направления фазовой стабилизации нитрата аммония как окислителя экологически чистых высокоэнергетических конденсированных систем // НЕМs–2004: Сб. докл. Межд. конф. – Белокуриха-Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай», 2004. – С. 14–16.
7. Нечипоренко Н.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В. Применение сокристаллизатов нитрата аммония как способ устранения фазовых переходов в кристаллической решетке нитрата аммония // НЕМs–2004: Сб. докл. Межд. конф. – Белокуриха-Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай», 2004. – С. 16–19.
8. Konkoly T. Phase transformation of ammonium nitrate by thermal factors and inoculation // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1994. – V. 12. – № 2. – P.152–157.
9. Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. Характеристики полиморфных модификаций промышленных марок и фазостабилизированного нитрата аммония // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 20–26.
10. Попок В.Н. К решению задачи фазовой стабилизации нитрата аммония // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2007. – № 159. – С. 1830–1846. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/159.pdf>
11. Popok V.N., Popok N.I., Bychin N.V. Analysis of results of works on ammonium nitrate phase stabilization–potential oxidizer of high energy systems // НЕМs-2008: Abstracts of IV International Workshop. – Bysk–Belokurikha: FSUE FR&PC Altay, 2008. – P. 58–60.
12. Сарнер С. Химия ракетных топлив. М.:Мир, 1969. – 348 с.
13. Попок В.Н. Попок Н.И., Савельева Л.А., Синогина Е.С. Влияние ультрадисперсных порошков на горение конденсированных систем на основе нитрата аммония // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 91–98.
14. Попок В.Н., Попок Н.И. Горение и термическое разложение энергетических конденсированных систем на основе нитрата аммония и активных связующих // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 10–16.
15. Технология аммиачной селитры / под ред. В.М. Олевского. - М.: Химия, 1978. – 304 с.
16. Engel P. Thermoanalytical Investigation of Stored Ammonium Nitrate Doped with Diammine Copper-(II) // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1985. –V.10. – № 2. – P. 84–86.
17. Process for producing phase-stabilized ammonium nitrate: patent 5063036 (US) C 01 C 001/18 / K. Thiel, N. Eisenreich, W. Engel. – 1990.
18. Трунин А.С., Макаров А.Ф., Юлина И.В., Зипаев Д.В. Физико-химические исследования систем на основе перхлората натрия и аммония // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – №1. – С.115–118.
19. Ammonium nitrate propellants and methods for preparing the same: patent 6913661 (US) C 06 B 45/10 / W.C. Fleming. – 2004.
20. Simones P., Pedroso L., Portugal A. Study of a PSAN/DNAM/HTPB Based Formulation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2001. – V. 26. – № 1. – P. 278–283.
21. Yoshio O. Insensitive Munition and Combustion Characteristics of GAP/AN Composite Propellants // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1996. – V. 21. – P. 271–275.
22. Menke K. Characteristic Properties of AN/GAP-Propellants // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1996. – V. 21. – P. 139–145.

В.Н. Попок, к.т.н., доцент Бийского технологического института (филиала) ГОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.