

повышением температуры и времени обработки за счет активного протекания процесса кристаллизации уплотняется не только изделие, но и элементарное волокно, его образующее. В материале сокращается количество пор, заполненных воздухом, что и приводит к росту коэффициента теплопроводности.

ВЫВОДЫ

Термическая обработка супертонких волокон за счет перестройки в результате кристаллизации их структуры приводит к изменению основных технических параметров базальтовой ваты.

У закристаллизованной ваты из васильевского диабазы 10 %-ная усадка происходит при температурах 700-750 °С, что, безусловно, является преимуществом ее перед стекловидной, так как позволяет расширить температурную область применения на 70-120 °С.

Низкая гигроскопичность закристаллизованной базальтовой ваты открывает большие перспективы ее применения, главным образом, в условиях возможной конденсации вла-

ги, когда недопустимо увеличение массы изделия.

Термообработка стекловидной ваты обеспечивает значительное повышение ее устойчивости в щелочной и, особенно, в кислой средах.

Оптимальная объемная масса закристаллизованной базальтовой ваты, при которой коэффициент теплопроводности имеет минимальное значение, составляет 40-60 кг/м³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
2. ГОСТ 4640-93. Вата минеральная. Технические условия. – М.: МНТКС, 1993. – 8с.
3. ГОСТ 17177-94. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. – М.: МНТКС, 1994. – 62с.
4. Гагарин В.Г., Мехнецов И.А., Ивакина Ю.Ю. // Строительные материалы. Архитектура. – 2007. – №9. – С. 50-53.

ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В.Н. Попок, Ю.В. Передерин

В работе представлены результаты исследований влияния добавок из различных классов на скорость горения двух типов нитратных высокоэнергетических композитов при атмосферном давлении. Показано, что наиболее эффективными добавками, повышающими скорость горения рассматриваемых композитов, являются дикарболлильные комплексы и ортокарборан, которые позволяют увеличить скорость горения до 20 раз.

Ключевые слова: нитрат аммония, высокоэнергетические композиты, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрат аммония (НА) и смесевые высокоэнергетические композиты (ВК) на его основе при высоком содержании нитрата аммония характеризуются низкими скоростями горения и высокими значениями нижнего предела по давлению ($p_{пр}$) устойчивого воспламенения и самоподдерживающегося горения [1]. Это обусловлено рядом причин, главными из которых являются низкая температура поверхности горения НА и композитов, а также образование расплавленного слоя НА на поверхности горения. Блокирование этих нега-

тивных факторов может быть осуществлено введением в ВК быстрогорящих компонентов или соединений, реагирующих с НА в окрестности температуры плавления с достаточно высоким положительным тепловым эффектом. Последнее может достигаться, в том числе, применением соединений с положительной энтальпией образования или эффективных катализаторов (сажи, соединений хрома и др). Однако даже применение быстрогорящих компонентов, типа желатинированных нитроэфиров не способно обеспечить устойчивое воспламенение и горение таких ВК при давлениях, близких к атмосферному при содержании НА в смесях более 70-80

масс. % [1]. В целом в литературе приводится крайне ограниченный круг смесевых ВК на основе НА, способных устойчиво воспламеняться и гореть при нормальных условиях [1, 2], что важно для различных технических систем.

В последние годы, в связи с повышенным интересом разработчиков экологически чистых безопасных ВК различного назначения, исследована большая группа базовых компонентов и катализаторов нитратных ВК. Особого внимания в этом плане заслуживают триазолы и тетразолы, как индивидуальные соединения, так и в качестве функциональных групп полимеров, линейные нитрамины, в том числе содержащие энергоемкие фрагменты и окислительные группы. При этом следует отметить, что ряд этих соединений давно используется для создания литевых эвтектических сплавов, применяемых в качестве ВВ. Показана эффективность применения ряда соединений триазолов, нитраминопропионитрила, линейных нитраминов для фазовой стабилизации НА или в составе горючих-связующих в качестве пластификаторов различных полимеров, в том числе тетразолсодержащего МПВТ. Определенные успехи достигнуты в применении солей металлов переменной валентности триазолона в качестве эффективных катализаторов композиции НТРВ/НА [3]. Максимальная величина коэффициента катализа, полученная с использованием солей триазолона, ~2. При этом сам НТО взаимодействует с НА с достаточно мощным экзотермическим эффектом [3], а для таких ВК характерно наличие всей гаммы полимерных переходов и плавления НА.

В последние годы опубликован ряд статей и запатентованы газогенерирующие композиции на основе нитрата аммония, МПВТ, широкой группы нитротриазолов, нитраминопропионитрила (НАПН), динитразапентана (ДНП) и гуанилмочевинной соли динитрамида (ГМС) [4, 5]. Имеющие относительно низкую температуру плавления нитротриазолы, нитраминопропионитрил и ДНП могут использоваться и как пластификаторы МПВТ, для грануляции смесевых композиций или для изготовления литевых композиций. В последнем случае в качестве горючего связующего используется полимер МПВТ, пластифицированный эвтектиками перечисленных низкоплавких соединений [6, 7]. Все перечисленные соединения (за исключением МПВТ) интенсивно реагируют с НА в окрестности температуры плавления, блокируя образование сплошного расплавленного слоя на поверхности горения. Гуанилмочевинная соль ди-

нитрамида обладает достаточно высокой скоростью горения как монотопливо (на уровне НМХ) и также блокирует плавление нитрата аммония в смесях [4, 8], что позволяет использовать оба механизма регулирования скорости горения композиций. При этом следует отметить, что практически все рассматриваемые компоненты не являются детонационноспособными, даже при испытаниях в толстостенных массивных трубах. ГМС обладает большим критическим диаметром детонации и чрезвычайно высоким значением давления возбуждения детонации. Использование низкочувствительных соединений при создании рецептур нитратных ВК обусловлено областью применения данных композитов [4, 5].

Целью настоящей работы является оценка возможностей регулирования скорости горения при атмосферном давлении нитратных ВК, содержащих указанные выше низкочувствительные соединения, добавками соединений из различных классов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование влияния добавок на скорость горения проводилось на двух типах базовых ВК – прессованном и смесевом литевом [4, 6]. Прессованный композит содержит НА, МПВТ и ГМС в соотношении 7/1/2. Также рассмотрена модификация этого ВК, содержащая НА и МПВТ в соотношении 8/2. Образцы получали тщательным механическим перемешиванием исходных порошкообразных компонентов с последующим прессованием до плотности 1,2-1,3 г/см³.

Базовый смесевой литевой ВК содержит НА, порошок алюминия марки «АСД-6», ультрадисперсный порошок алюминия марки «ALEX» и горючее связующее (ГСВ) включающее МПВТ, пластифицированный нитрамино-нитротриазольным пластификатором [6]. Содержание компонентов в базовом смесевом ВК следующее: НА – 60 масс. %, АСД-6 – 10 масс. %, ALEX – 6 масс. %, ГСВ – 24 масс. %. Состав ВК обусловлен его высокими энергомассовыми характеристиками, приемлемым уровнем технологических и взрывчатых параметров [2, 6]. Образцы получали перемешиванием порошкообразных компонентов с ГСВ с последующим формованием в пресс-формы и вакуумированием.

Высота цилиндрических образцов как для прессованных ВК, так и для литевых составляла ~ 30 мм, диаметр 14 мм.

В качестве добавок рассмотрена широкая гамма веществ и соединений, включаю-

щая сажу (С), ортокарборан (о-карборан), оксалаты металлов, ультрадисперсные (УДП) и микродисперсные порошки металлов и неметаллов, дикарболлильные комплексы (ДК) металлов, гамма-оксид алюминия (гамма- Al_2O_3), железо-железо синеродистое ($FeFe(CN)_6$), ацетилацетонаты (АС), бензоаты (БЭТ) металлов (АС-М, БЭТ-М) и ряд других соединений. Добавка вводилась в количестве 2 масс. %, если не оговорено иное содержание. Некоторые из перечисленных катализаторов исследовались в композициях на основе перхлората аммония и в модельных смесях с нитратом аммония [1].

Во всех представленных исследованиях использовался порошок нитрата аммония марки «ЖВ», не имеющего полиморфных переходов в температурном интервале от минус 50 °С до плюс 50 °С [9, 10].

Образцы сжигались при атмосферном давлении на воздухе. В качестве воспламенителя использовались отвержденные образцы ВК, содержащего углеводородное ГСВ (15 масс. %), порошок алюминия АСД-4 (15 масс. %) и перхлорат аммония (70 масс. %) массой 0,5 г. На каждую точку проведено 5 параллельных опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены средние значения скорости горения прессованных ВК с добавками. Скорость горения смеси НА/МПВТ (8/2) составляет около 0,1 мм/с и соответствует уровню скорости горения НА с добавкой сажи (96/4). Введение сажи в смесь НА/МПВТ приводит к росту скорости горения до уровня ~0,45 мм/с. Добавка о-карборана повышает уровень скорости горения исходной смеси НА/МПВТ в 20 раз до уровня 2 мм/с.

Частичная замена НА и МПВТ в смеси НА/МПВТ (8/2) на ГМС (базовый прессованный ВК) приводит к увеличению скорости горения до значения 0,25 мм/с. Введение в базовый ВК добавки ультрадисперсного порошка алюминия, который не растворяется в расплаве НА [11, 12], приводит к блокированию устойчивого горения и затуханию образца после сгорания небольшого прогретого слоя. Оксалат Fe, УДП Fe, Cu, Zn, Ni, В увеличивают скорость горения базового ВК до значений 0,25-0,4 мм/с. Наиболее эффективной добавкой из УДП является сажа, ВК с добавкой которой горит со скоростью 0,7 мм/с. Добавка 5 масс. % микропорошка W, который хорошо растворяется в расплаве НА с протеканием

высокоэкзотермических реакций окисления [11], повышает скорость горения базового ВК до уровня 0,4 мм/с, увеличение добавки до 10 масс. % приводит к росту скорости горения ВК до уровня 0,55 мм/с. Введение о-карборана приводит к росту скорости горения базового ВК до значения 0,9 мм/с. Дикарболлильный комплекс Fe увеличивает скорость горения базового ВК до 1,6 мм/с, а при замене половины ДК Fe на УДП Al в составе добавки наблюдается синергетический эффект (использование только УДП Al в качестве добавки ингибирует горение смеси) с увеличением скорости горения до 2 мм/с.

Скорость горения смеси НА/МПВТ (8/2) несколько ниже, чем для катализированной смеси НА/НТРВ (80/20). Введение в состав смеси НА/МПВТ гуанилмочевинной соли динитрамида позволяет реализовать более высокий уровень скорости горения, чем для смеси НА/НТРВ.

Скорости горения смесового литевального базового ВК и композитов с добавками (рисунок 2) выше, чем для прессованных ВК (рисунок 1). Базовый смесовой литевальной композит (рисунок 2, база) горит со скоростью 0,45 мм/с. Введение MgO и бихромата калия приводит к увеличению скорости горения базового смесового ВК до значений ~0,6 мм/с. Добавками УДП В, Fe_2O_3 удается поднять скорость горения базового смесового ВК до 0,65-0,7 мм/с. Введение смесовой добавки MgO+сажа, так же как и $FeFe(CN)_6$ приводит к росту скорости горения до 0,75-0,8 мм/с. Эффект введения добавки гамма- Al_2O_3 практически аналогичен эффекту от введения бензоата Cu – для ВК с этими добавками реализуются скорости горения на уровне 0,95-1 мм/с. Введением ДК Co, АС-Al, БЭТ-Ni удается поднять скорость горения смесового базового ВК до 1,1-1,2 мм/с. Введение бензоатов Al, Cr, Fe можно получить значения скорости горения 1,3-1,5 мм/с. При этом реализуется следующий ряд эффективности рассмотренных бензоатов металлов по влиянию на скорость горения композиции: БЭТ-Cu→БЭТ-Ni→БЭТ-Al→БЭТ-Cr→БЭТ-Fe.

Наибольшим эффектом на скорость горения, как и в случае с прессованными ВК, обладают добавки ДК Fe и о-карборана, позволяющие почти в 5 раз повысить скорость горения базового смесового ВК до уровня 1,8 и 2,25 мм/с, соответственно. Каталитический эффект таких металлов как Cu, Ni, W, Zn в значительной степени обусловлен растворением их в расплаве НА с протеканием экзотермических реакций окисления [2, 11, 13, 14].

ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

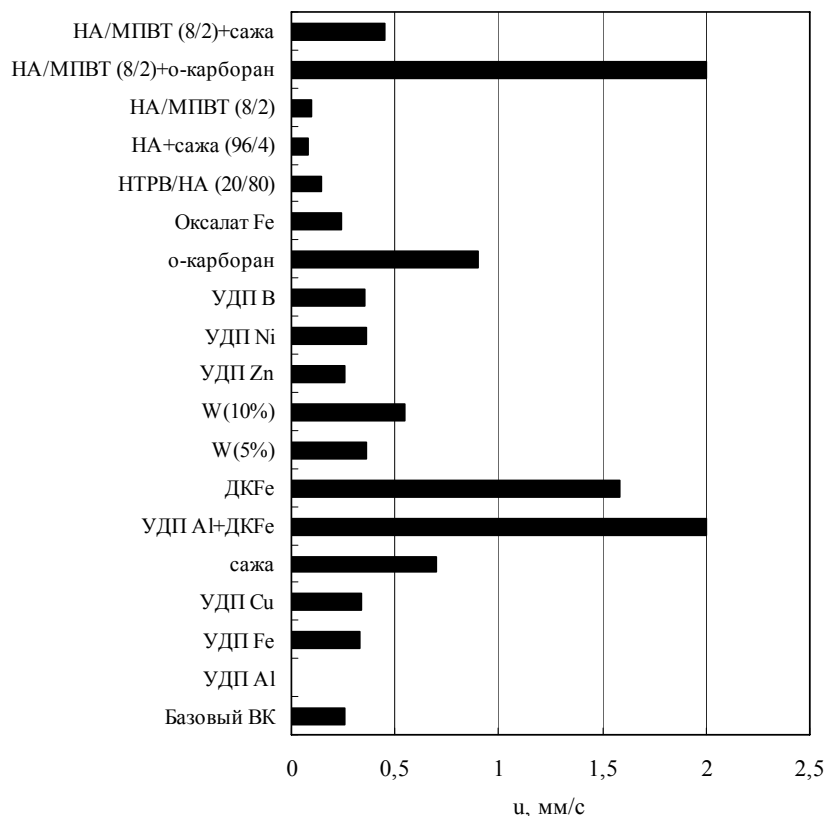


Рисунок 1. Влияние добавок на скорость горения прессованных ВК

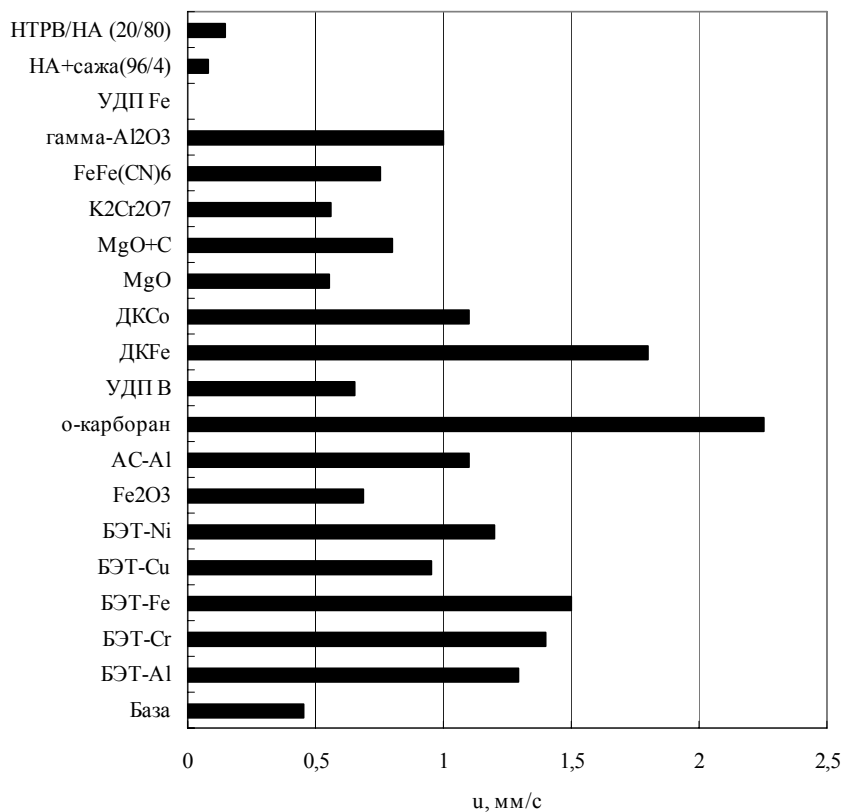


Рисунок 2. Влияние добавок на скорость горения смесового литьевого базового ВК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По полученным в настоящей работе результатам можно сделать следующие выводы:

1. Все рассмотренные в работе базовые смеси ВК устойчиво воспламеняются и горят при атмосферном давлении.
2. Введение в состав прессованных ВК НА/МПВТ гуанилмочевинной соли динитрамида приводит к росту скорости горения более чем в 2 раза.
3. Прессованный ВК, содержащий ГМС, имеет существенно более высокую скорость горения по сравнению с композитом НА/НТРВ [15].
4. Введением добавок о-карборана, ДК Fe, ДК Fe+УДП Al удается повысить скорость горения исходного ВК до 20 раз. Эффект от введения этих добавок выше, чем для сажи, которая является одним из наиболее эффективных катализаторов горения и термического разложения НА и ВК на его основе [1].
5. В смесевых литевых ВК наибольшим эффектом по влиянию на скорость горения обладают о-карборан, дикарболлильные комплексы, ацетилацетонаты, бензоаты, гамма модификация Al_2O_3 .

В целом необходимо отметить, что для реализации устойчивого воспламенения и повышения уровня скорости горения нитратных ВК с высоким содержанием НА (более 50-60 масс. %) в их состав необходимо вводить быстрогорящие соединения, которые дополнительно будут блокировать плавление НА, и эффективные катализаторы, взаимодействующие с нитратом аммония в конденсированной фазе. Эти подходы реализуются путем введения низкочувствительной быстрогорящей гуанилмочевинной соли динитрамида и добавок из класса карборанов и дикарболлильных комплексов. Такой компоновкой рецептур удастся реализовать устойчивое воспламенение нитратных ВК при атмосферном давлении, а скорости их горения поднять до уровня и выше составов на основе ПХА/Al/НТРВ [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. – М.:Наука, 1976. – 262 с.
2. Попок В.Н. Разработка полимерных металлизированных композитов на основе нитрата аммония и исследование их свойств : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 – Бийск, 2010. – 154 с.
3. Singh G., Felix S.P. // Combustion and Flame. – 2003. – № 132. – P.422–432.
4. Попок В.Н., Хмелев В.Н., Вандель А.П. Твердотопливный низкотемпературный газогенерирующий состав: патент № 2393140 (РФ). – 2010. – Б.и. № 18.
5. Попок В.Н., Хмелев В.Н., Лукина Н.В. Твердотопливный газогенерирующий состав на основе нитрата аммония: патент № 2423339 (РФ). – 2011. – Б.и. № 19.
6. Попок В.Н., Попок Н.И. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 10–16.
7. Бахолдина Н.А., Певченко Б.В., Панченко Н.Ф. и др. // Современные проблемы технической химии: материалы Всероссийской научно-технической и методической конференции. – Казань, 2009. – С. 349–352.
8. Попок В.Н. // Физика и химия высокоэнергетических систем: материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск, 2010. – С. 270–273.
9. Попок В.Н. // Электронный журнал «Исследовано в России», 159, С. 1830-1846, 2007.
10. Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 20–26.
11. Audrieth L. F., Schmidt M.T. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1934. – №4. – P. 221–225.
12. Архипов В.А., Попок В.Н., Савельева Л.А. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – № 9/2. – 17–24.
13. Попок В.Н., Попок Н.И., Бычин Н.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 2. – С. 41–46.
14. Попок В.Н., Бычин Н.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 7/2. – С. 173–179.
15. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. – New York: Wiley-VCH Verlag, 2002. – 310 p.
16. Aziz A., Wan Ali W.K. // Journal of Aerospace Engineering & Technology. – 2011 – Vol. 1. – № 1.– P. 21-26.