

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ
Физико-технический факультет
Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа
(ННЛОТ)
Научно-исследовательский институт экспериментальной и
теоретической физики (НИИЭТФ)

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ, НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

(Сарсембиновские чтения)

Сборник трудов V Международной научной конференции

17-18 мая 2018 года

Алматы

Алматы, 2018

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сейсенова А.Б.^{1,2}, Акназаров С.Х.^{1,2}, Байракова О.С.², Головченко О.Ю.^{1,2}, Капизов О.С.²,
Хуан Мария Гонсалес-Лил³

(1) КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

(2) ТОО НППЦ «ЖАЛЫН», г. Алматы, Казахстан

(3) Университет Кадис, г. Кадис, Испания

Z_aknura@mail.ru

В современной жизни любого государства большое значение имеют энергонасыщенные материалы или энергетические конденсированные системы.

Энергетические конденсированные системы это ракетные, артиллерийские, плазменные, лазерные и винтовочные пороха, смесевые ракетные твердые топлива все виды взрывчатых веществ, пиротехнических средств и гидрореагирующие твердотопливные композиции [1]. Энергонасыщенные конденсированные системы являются основой обороноспособности государства и оказывают влияние на экономику, на развитие науки и техники.

Системы с высокими энергетическими характеристиками – ЭКС (энергетические конденсированные системы)- эффективный источник энергии для техники и новых технологий. Специальные ЭКС позволили создать уникальные и весьма актуальные технологий. Так на базе плазменных твердых ракетных топлив впервые в мире разработаны пороховые магнитные гидродинамические генераторы (МГД-генераторы) электрической энергии, которые позволяют вести поиск полезных ископаемых на больших глубинах, осуществлять долгосрочный прогноз землетрясений, исследовать строение земной коры на глубинах до 70 км и более. Специально градобойные ракеты и артиллерийские системы используются для борьбы с лесными пожарами и градами, стимулируют искусственное выпадение осадков [2].

С помощью ЭКС производится сварка на свариваемых классическим методом материалов, штамповка и резка металлов, упрочнение стальных конструкции, синтез алмазов из углерода и многое другое.

Основная задача при созданиях высокоэнергетических твердых материалов заключается в получении наиболее высокого импульса, достигаемого при наиболее высокой температуре и наименьшего молекулярного веса продуктов сгорания.

Большинство современных технологий основано на использовании горения. Классификация процессов горения основана на их пространственной и временной зависимости начальных условия смешения реагентов, скоростей их потоков и фазового состояния, места реакцией их скоростей естественной или вынужденной конвекции степени окисляемости потока и скорости волны горения.

Требования к физико-химическим свойствам: составляющие твердого топлива должны позволять создавать высокоэнергетические заряды конфигурации, сохранять заданную форму и склонность при хранении, воспламенении и горении; должны быть достаточно эластичными; должно быть исключено растрескивание топливного заряда при его хранении, транспортировке, а также при воспламенении и горении, когда заряд подвергается топливному удару и действию больших градиентов давления.

Современные высокоэнергетичные топлива состоят из трех компонентов: кристаллического минерального окислителя, полимерного горючего, выполняющего роль связующего и порошкообразного металла.

Окислителями обычно служат твердые соли хлорной и азотной кислот, богатые кислородом.

Роль окислителя многофункциональна, но прежде всего она является поставщиком активного (свободного) окисляющего агента (O_2 , F_2). Кроме того окислитель оказывает огромное влияние на плотность и объем газообразных продуктов горения топлива, так как вводится в состав до 70,0-72,0% и определяет токсичность продуктов горения.

Роль окислителя могут выполнять соли азотной кислоты (нитраты), соли хлорной кислоты (перхлораты) и нитросоединения органических веществ. При их разложении выделяется определенное количество кислорода. [3]

Топлива на основе нитратов $NaNO_3$, KNO_3 , NH_4NO_3 и др. эффективны в тех случаях, когда необходимо иметь небольшую скорость горения, умеренную температуру продуктов сгорания и высокое удельное газообразование. Поэтому основная область применения нитратных топлив – газогенерирующие системы различного назначения. В последнее время в связи с необходимостью разработки экологически «чистых» СТРТ к нитратаммониевым составам проявляют повышенный интерес, поскольку в продуктах сгорания их, в отличие от перхлоратных топлив, отсутствуют хлорсодержащие соединения. Основным недостатком этих окислителей – их гигроскопичность и нестабильность механических характеристик.

В данной работе рассмотрена проблема низкой эффективности горения твердых соединений на основе нитрата аммония. Рассмотрено влияние дисперсности алюминия, наличия добавок НМХ и хлорида олова $SnCl_2$, значения коэффициента избытка окислителя α на закономерности горения и шлакообразование нитратных систем.

Рассмотрены системы на основе нитрата аммония (НА) и бутадиенового каучука (БК), пластифицированного нефтяным маслом.

В качестве металлического горючего использовался алюминий двух марок: ультрадисперсный алюминий (УДП) и порошок микронного размера АСД-4, размер частиц которого составляет ~1,2 мкм. В качестве энергетической добавки в смеси вводили бутадиеновый каучук с сохранением значения коэффициента избытка окислителя путем изменения соотношения окислителя. В качестве каталитической добавки использовался хлорид олова ($SnCl_2$). Выбор данной добавки обусловлен имеющимися данными о влиянии хлорида олова на горение алюминия - блокирование нитридообразования алюминия, идущее в эндотермическом режиме и повышение образования окислов алюминия, идущее в экзотермическом режиме [4] и разложение НА - ионы хлора катализируют разложение НА [5].

Состав исследованных систем, дисперсность компонентов и значения α представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав исследованных ВЭМ и дисперсность компонентов

ВЭМ	α	Содержание компонентов, масс. %					
		НА	БК	АСД-4	УДП	НМХ	$SnCl_2$
1-а	0.5	71.8	13.2	15	-	-	-
1-б	0.5	71.8	13.2	15	-	-	2
1-в	0.5	63.2	11.8	15	-	10	-
2-а	0.5	71.8	13.2	-	15	-	-
2-б	0.5	71.8	13.2	-	15	-	2
2-в	0.5	63.2	11.8	-	15	10	-
3-а	0,6	75,4	9,6	-	15	-	-
3-б	0,6	75,4	9,6	-	15	-	2
3-в	0,6	66,8	8,2	-	15	10	-
Дисперсность, мкм		100-125	-	20-30	~0.1	85-100	20-30

Примечание: хлорид олова вводили в состав ВЭМ сверх 100 % и при расчетах α не учитывали. Образцы, использованные в работе, получены смесевым способом. Все работы проводились в узком интервале температур (20-30°C), что позволило избежать проявления полиморфных переходов НА.

В качестве сшивающего компонента использовался ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол [5], что позволило отверждать образцы при температуре 20-30°C и исключить влияние полиморфных переходов НА на структуру образцов. Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления, в атмосфере азота, в интервале давлений 2-12 МПа. Исследовали образцы цилиндрической формы, высотой 45-50 мм, диаметром 10 мм. Для формования, отверждения и бронирования образцов использовались текстолитовые стаканчики. Дополнительными экспериментами установлено отсутствие влияния данного типа бронировки на горение образцов. Воспламенение образцов осуществлялось нихромовой спиралью. Скорость горения измеряли методом сгорающих проволочек.

На рис. 2 представлены зависимости скорости горения исходных композиций (НА+БК+Al) от давления. Надо отметить, что системы с микронным алюминием не воспламеняются при давлении 2 МПа в условиях эксперимента. Замена микронного алюминия на УДП приводит к снижению порога воспламеняемости по давлению до 2 МПа.

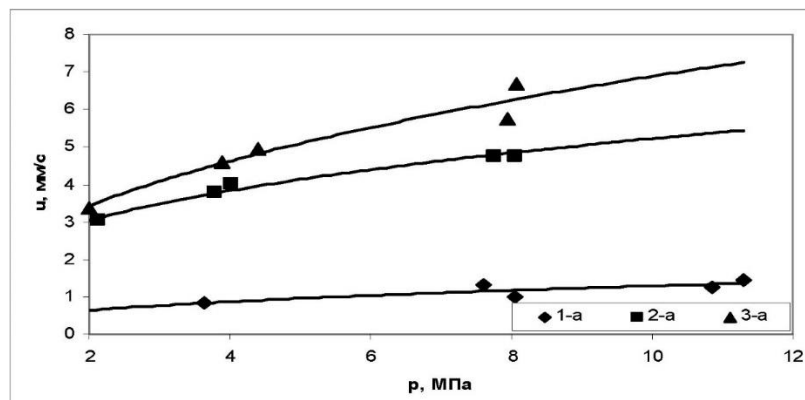


Рис.2. Зависимости скорости горения исходных систем от давления

Видно, что при замене микронного алюминия на УДП происходит значительное увеличение скорости горения исходных систем (более 4 раз в рассмотренном интервале давлений). При этом, надо отметить, что эффективность замены микронного алюминия на УДП в исходных системах с ростом давления снижается. При повышении значения α в системах с УДП наблюдается рост скорости горения, при этом, с ростом давления эффект от повышения значения α возрастает.

Таблица 2 – Законы скорости горения рассмотренных смесей в виде $u(p)=u_a*(p/p_a)^v$ в диапазоне давлений 2-12 МПа

ВЭМ	u_a , мм/с	v
1-а	0.48	0.43
1-б	0.60	0.45
1-в	0.84	0.34
2-а	2.40	0.34
2-б	3.10	0.40
2-в	2.67	0.41
3-а	2,50	0,44

3-б	3,02	0,74
3-в	2,54	0,55

Замена микронного алюминия на УДП приводит к снижению значения v и росту значения u_a в законе скорости горения (табл. 2, $p_a=0.1$ МПа). Что свидетельствует о том, что замена микронного алюминия на УДП смещает реакции, проходящие между компонентами систем, из газовой в ж-фазу.

Однако при повышении значения a в исходных системах с УДП происходит увеличение значения v до значения этого параметра в системах с микронным алюминием ($\alpha=0.5$), значение u_a при повышении значения a в системах с УДП меняется слабо. Замена микронного алюминия на УДП приводит к снижению массы шлаков при $P > 4$ МПа (табл. 3). Повышение значения a в системах с УДП оказывает положительный эффект на снижение массы шлаков.

Таблица 3

Масса шлаков исходных смесей

Давление, МПа	1-а	2-а	3-а
2	-	21	12
4	15	18	5
8	14	9	2.5
12	9	-	-

Масса шлаков приведена в процентах от массы исходного образца.

На рис. 3 представлены зависимости скорости горения систем с SnCl_2 от давления.

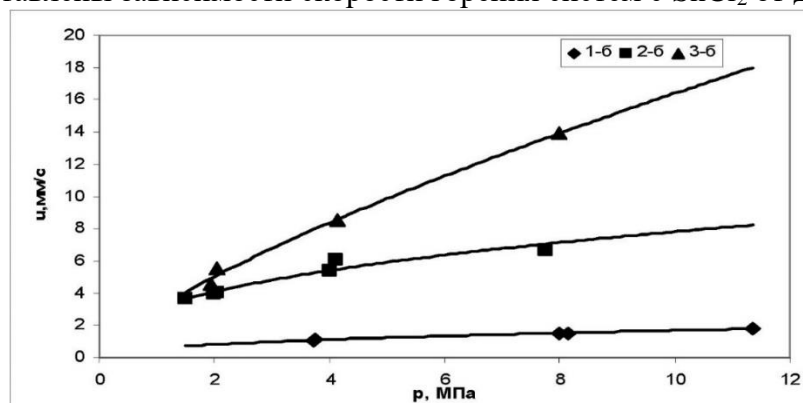


Рис. 3. Зависимости скорости горения систем с SnCl_2 , от давления

Эффективность SnCl_2 в системах с УДП с ростом давления увеличивается в отличие от систем с микронным алюминием, где с ростом давления эффективность данной добавки практически не меняется (табл. 4).

Таблица 4

Эффективность введения SnCl_2

Система	v	К, при давлении, МПа					
		2	4	6	8	10	12
1-б	0.45	-	1.29	1.30	1.34	1.31	1.31
2-б	0.40	1.35	1.41	1.44	1.47	-	-
3-б	0.74	1.49	1.83	2.07	2.25	-	-

Примечание: К- коэффициент эффективности введения добавки

$$K = U_{\text{доб.}}/U_{\text{исх.}}$$

где $U_{доб.}$ - линейная скорость горения системы с добавкой

$U_{исх.}$ - линейная скорость горения исходной системы (без добавок).

Следует также отметить, что с ростом значения α систем с УДП эффективность $SnCl_2$ увеличивается. Введение данной добавки в системы с микронным алюминием приводит к незначительному росту значения v , при этом происходит увеличение значения параметра u_α , что говорит о том, что основные реакции между компонентами данных систем сдвигаются в к-фазу (табл. 2). В системах с УДП ($\alpha=0.5$) введение $SnCl_2$, также как и в системах с микронным алюминием, слабо влияет на значение v . При этом происходит значительное увеличение параметра u_α , что позволяет сделать заключение о том, что в системах с УДП ($\alpha=0.5$) основные реакции идут в к-фазе. Надо отметить, что данная добавка имеет большую эффективность в системах с УДП (табл. 4), поскольку в данных системах $SnCl_2$ является катализатором двух компонентов- НА и УДП, в отличие от систем с микронным алюминием, где $SnCl_2$ является только катализатором разложения НА. При увеличении значения α в системах с УДП происходит увеличение эффективности данной добавки. При этом, происходит увеличение параметров u_α и v . Значение последнего увеличивается почти в 2 раза (табл. 2), что позволяет говорить об увеличении доли реакций идущих в газовой фазе, по сравнению с исходной системой. Данная добавка приводит к значительному снижению массы шлаков, как для систем с микронным алюминием, так и для систем с УДП (табл. 5). Необходимо отметить, что данная добавка снижает порог воспламеняемости по давлению систем с УДП до 0.1 МПа.

Таблица 5

Масса шлаков систем с $SnCl_2$

Давление, МПа	1-б	2-б	3-б
2	-	20	3
4	13	8	1.2
8	5	4	0.1
12	0.1	-	-

На рис. 4 представлены зависимости скорости горения систем с НМХ от давления.

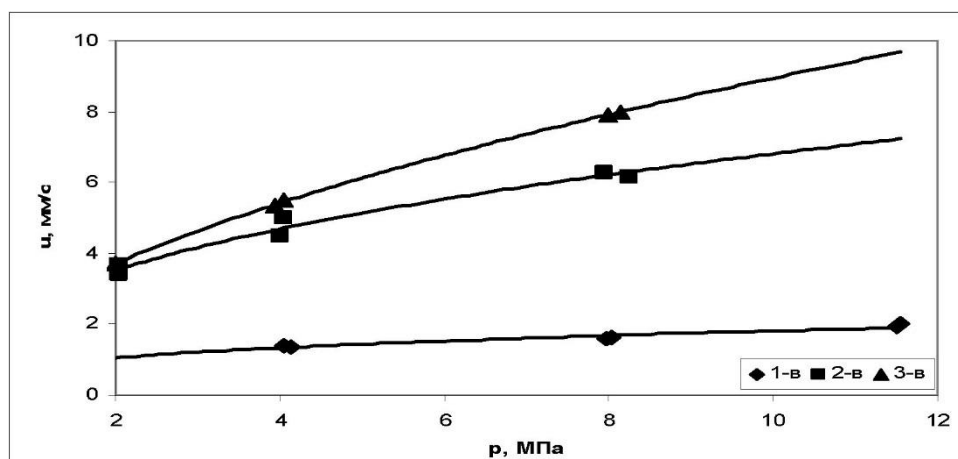


Рис. 4. Зависимости скорости горения систем с НМХ от давления

Введение НМХ в системы с микронным алюминием оказывает большее влияние на рост скорости горения, по сравнению с $SnCl_2$. Однако, в системах с УДП данная добавка работает хуже чем $SnCl_2$, это объясняется спецификой влияния $SnCl_2$ на компоненты систем, описанной выше. Эффективность НМХ с ростом давления уменьшается в

системах с микронным алюминием (табл. 6).

Таблица 6 – Эффективность введения НМХ

Система	v	K, при давлении, МПа					
		2	4	6	8	10	12
1-в	0.34	-	1.54	1.48	1.43	1.40	1.39
2-в	0.41	1.17	1.22	1.26	1.28	-	-
3-в	0.55	1.10	1.19	1.24	1.28	-	-

В системах с УДП, наоборот, рост давления приводит к росту эффективности НМХ. При чем эффективность НМХ в системах с УДП выше при значении $\alpha=0.5$, т.е. с ростом значения α эффективность НМХ уменьшается. Надо также отметить, что с ростом давления эффективность НМХ в системах с УДП, характеризующимися значениями $\alpha=0.5$ и 0.6 , становится близкой и при давлении $P=8$ МПа НМХ имеет одинаковую эффективность в системах с УДП независимо от значения α . Можно также предположить, что при $P>8$ МПа эффективность НМХ будет выше в системах с УДП ($\alpha=0.6$). Введение в состав систем с микронным алюминием НМХ приводит к снижению значения v и значительному росту параметра u_α в законе скорости горения (табл. 2), что говорит о смещении реакций в к-фазу. При введении НМХ в системы с ALEX происходит увеличение как значения v , так и параметра u_α , что свидетельствует об интенсификации реакций в газовой фазе и в к-фазе. Однако, надо отметить, что влияние НМХ в системах с УДП на параметр v ярче выражено в системах характеризующихся значением $\alpha=0.6$, что позволяет говорить о том, что с ростом значения α происходит резкое увеличение реакций идущих в газовой фазе. Введение НМХ в системы с микронным алюминием при давлениях $P<4$ МПа приводит к незначительному росту массы шлаков, однако при $P>4$ МПа масса шлаков данных систем близка к массе шлаков систем с SnCl_2 (табл. 7).

Таблица 7

Масса шлаков систем с НМХ

Давление, МПа	1 -в	2-в	3-в
2	-	12	9
4	16	6	6
8	7	3	3
12	0.1	-	-

Влияние НМХ на снижение массы шлаков систем с УДП ($\alpha=0.5$) выше, чем влияние SnCl_2 в рассмотренном интервале давлений. Однако с повышением значения α систем с УДП влияние НМХ на снижение массы шлаков становится слабее, по сравнению с SnCl_2 .

Выводы

1. Замена микронного алюминия на ультрадисперсный приводит к росту скорости горения в 3-5 раз, в зависимости от давления и наличия добавок, а также к снижению значения α .
2. Замена микронного алюминия на ультрадисперсный приводит к снижению порога воспламеняемости по давлению до 2 МПа.
3. Применение хлорида олова позволяет снизить порог воспламеняемости по давлению до 0.1 МПа, что связано с каталитическим действием данной добавки на разложение нитрата аммония и окисление СТПА.
4. Влияние НМХ в значительной степени зависит от дисперсности алюминия и

наличия катализатора.

5. Увеличение коэффициента избытка окислителя приводит к росту эффективности горения нитратных систем (по скорости горения и шлакообразованию).

Список литературы

1. Талавар М.Б., Сивабалан Р., Астана С.Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 29-45.
2. Попок В.Н. Изучение горения топливных композиций на основе нитрата аммония//Международная школа- конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов>>: Материалы конференции. Томск, 2005. С.437-439.
3. Громов А.А., Попенко Е.М., Сергиенко А.В. и др. Закономерности нитридообразования при горении сверхтонких порошков алюминия в воздухе. Влияние добавок// Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 74-85.
4. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
5. Попок В.Н., Савельева Л.А. Горение высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония и инертной связки Электронный научный журнал «Исследовано в России» 332 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/035.pdf>.

Сейсенова А.Б., Акназаров С.Х., Байракова О.С., Головченко О.Ю., Капизов О.С., Хуан Мария Гонсалес-Лил Синтез высокоэнергетических твердых соединений	335
Есимканова У.М., Матаев М.М. Изучение содержания редкоземельных металлов в растворах подземного выщелачивания атомной промышленности казахстана	342
В.Д. Кравцова, Г.Х. Асылбекова, О.Ю. Приходько. Технология получения алициклических модифицированных полиимидных пленок	346
Кенжина И.Е., Козловский А.Л., Кадыржанов К.К., Здоровец М.В. Синтез Cu/CuO наноструктур методом электрохимического осаждения	351
Г.С. Суюндыкова*, А.К. Кенжегулов, Б.З. Мансуров, Б.С. Медянова, Г. Партизан, Исследование наноструктур SiC и C , полученных на поверхности буферного слоя меди	353