

Катализ разложения и горения нитрата аммония и высокоэнергетических материалов на его основе оксидом алюминия

Попок В.Н. (Popok_nauka@mail.ru)

Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр «АЛТАЙ»»
Томский государственный университет

Введение

Применение ультрадисперсных порошков (УДП) металлов, прежде всего алюминия (ALEX), в смесевых высокоэнергетических материалах (ВЭМ) 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 [1]. В свою очередь, присутствие окиси алюминия приводит при горении ВЭМ к существенным энергомассовым потерям, определяющим саму возможность практического использования материалов, имеющих, прежде всего, низкие значения температуры горения. Особую важность этот вопрос имеет для ВЭМ, содержащих нитрат аммония (НА) в качестве окислителя. С другой стороны, окись алюминия является катализатором различных химических процессов, в том числе окислительных [2]. Последнее, с учетом мощного влияния ALEX на скорость горения ВЭМ [3], требует анализа возможного катализа окисью алюминия процессов термического разложения НА и горения ВЭМ на его основе. Окись алюминия на поверхности частиц УДП алюминия (ALEX) находится в аморфном состоянии и является каталитически активной. Применительно к смесям ВЭМ и пиротехническим составам в ряде работ показан катализ окисью алюминия-белой (аморфной и γ -окисью), находящейся в высокодисперсном состоянии- в том числе на поверхности частиц алюминия марки ALEX, процессов горения и термического разложения безметалльных смесей горючего-связующего НТРВ с перхлоратом аммония и смесей тефлона с различными марками алюминия [4, 5]. Дополнительным основанием для проведения исследований в этом направлении служит наблюдаемый катализ разложения нитрата аммония порошками алюминия различной дисперсности [6] и увеличение, в сравнении с исходными, скорости горения ВЭМ при использовании частично окисленных при длительном хранении порошков марок АСД (содержание окиси- 5-6 масс. %). Катализ процессов горения ВЭМ на основе НА окисью алюминия позволил бы существенно снизить требования на содержание основного вещества в промышленных порошках алюминия и расширить области применения ALEX. Ниже приведены результаты анализа влияния окиси алюминия на процессы термического разложения НА и горения ВЭМ на основе НА, инертного горючего-связующего и порошков алюминия различной дисперсности.

Объекты и методы исследования

Применялся порошок окиси алюминия (окись алюминия белая) марки ЧДА (ТУ 6-09-426-75) с размером частиц 30-50 мкм. На рис. 1-3 представлены фотографии частиц рассматриваемой окиси алюминия полученные на электронном микроскопе. В качестве объекта исследований выбрана смесь, включающая НА (72.25 мас. %) марки ЖВ (не имеющая фазовых переходов в интервале температур $-50^{\circ}\text{C} \div +50^{\circ}\text{C}$ [6, 7]) с размером частиц от 160 мкм до 315 мкм, на основе каучука СКД, пластифицированного нефтяным маслом (12.75

мас. %) и различные марки алюминиевого порошка (15 мас. %)- АСД-1, АСД-6, АСД-8 и ультрадисперсный порошок алюминия марки ALEX (таблица 1).

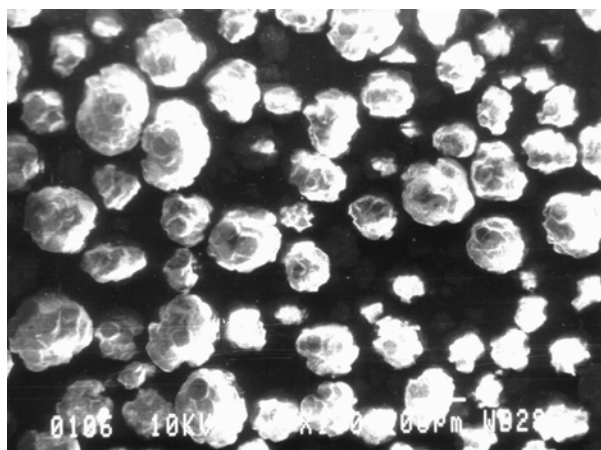


Рис. 1. Частицы исследуемой окиси алюминия (увеличение x100)

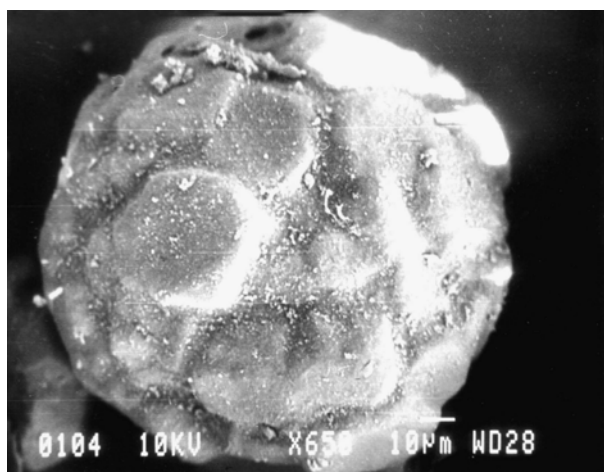


Рис. 2. Частица окиси алюминия (x650)

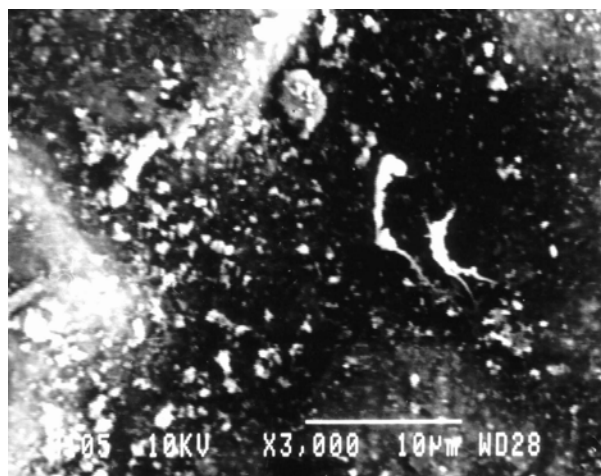


Рис. 3. Поверхность частицы окиси алюминия (x3000)

Таблица 1. Марки алюминия и содержание окиси алюминия в исследуемых ВЭМ

№ ВЭМ	Используемая марка алюминия	Содержание окиси алюминия, мас. %
1	Без Al	0
2	Без Al	2
3	АСД-1	0
4	АСД-1	2
5	АСД-6	0
6	АСД-6	2
7	АСД-8	0
8	АСД-8	2
9	ALEX	0
10	ALEX	2

Порошок НА готовился размолотом гранулированной аммиачной селитры марки ЖВ в шаровой мельнице с последующим рассевом и сушкой под вакуумом до постоянной массы. Смеси готовились на малогабаритном смесителе типа Беккен. Образцы формовались в текстолитовые пресс-формы диаметром 14 мм, высотой до 30 мм. Специальными экспериментами было установлено отсутствие влияния материала пресс-формы на параметры горения смесей. Образцы сжигались в бомбе постоянного давления, в среде азота. Скорость горения определялась методом перегорающих проволочек, масса шлаков определялась весовым методом с точностью до 0,01 г. Погрешность определения скорости горения не превышала 3 %, при доверительной вероятности $\alpha=0.95$. Параметры термического разложения НА и смесей определялись с использованием дериватографа DSC-62 фирмы Mettler Toledo. Проводился совмещенный дифференциально-термический/термогравиметрический анализ (ТГА/ДТА) в открытых ячейках в атмосфере азота при скорости нагрева 10 град/мин. В некоторых опытах использовался метод дифференциально-сканирующей калометрии (ДСК) в закрытой ячейке при аналогичных условиях нагрева.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Как отмечено выше, в качестве одного из оснований для проведения исследований по влиянию окиси алюминия на характеристики термического разложения и горения смесей на основе НА явилось каталитическое влияние порошков алюминия, прежде всего УДП алюминия, на разложение НА. На рис. 4 приведены данные ДСК НА и его смеси с УДП алюминием в соотношении 2:1. Наблюдается существенное уменьшение значения температуры пика разложения и его ширины. На качественном уровне можно говорить об увеличении теплового эффекта рассматриваемой стадии разложения НА, по-видимому, в результате взаимодействия продуктов разложения НА с добавкой. Несколько меньшие эффекты катализа разложения НА наблюдаются при использовании порошков алюминия марок АСД-1, АСД-6 и АСД-8.

С учетом высокого содержания окиси алюминия в ALEX, целесообразно было оценить ее вклад в процессы термического разложения и горения НА и смесей на его основе. На рис. 5, 6 приведены кривые ДТА и потери массы образцов (ТГА) НА и его смесей с окисью алюминия (Al_2O_3) в соотношении 93:7 по массе в смеси.

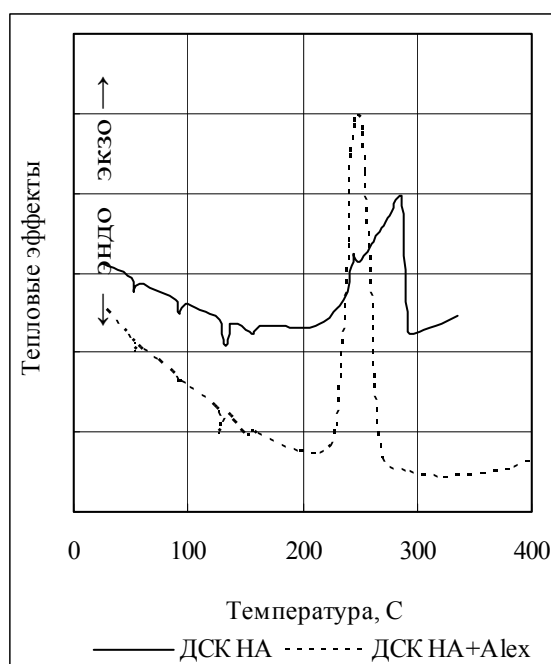


Рис. 4. Влияние ALEX на разложение НА (соотношение ALEX:НА=1:2) (ДСК)

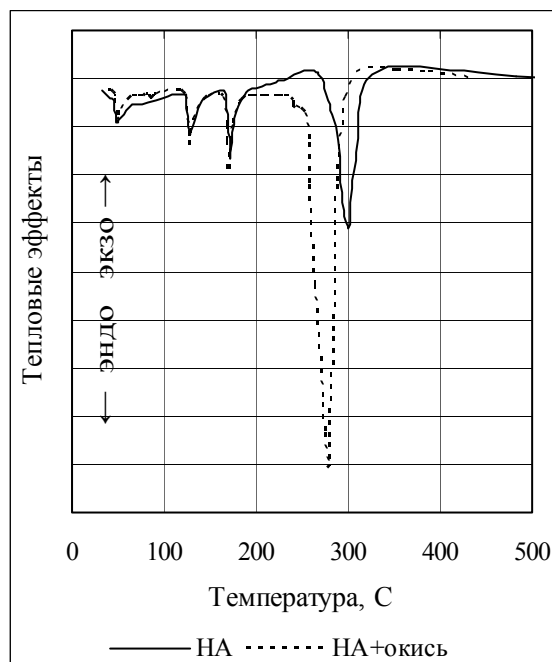


Рис. 5. Влияние окиси алюминия на разложение НА (ДТА)

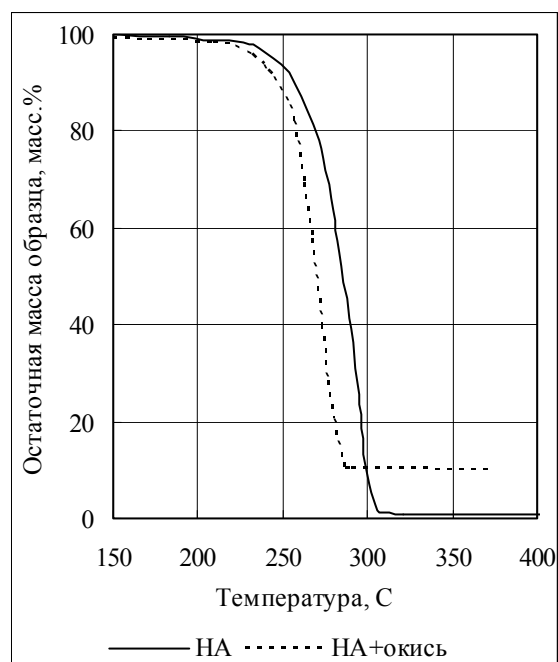


Рис. 6. Влияние окиси алюминия на разложение НА (ТГА)

Из приведенных результатов видно, что каталитическая активность окиси алюминия начинает проявляться только после плавления НА, так как температурные области эндоэффектов, соответствующих полиморфным переходам в кристаллической решетке НА и температуре его плавления практически не изменились. Кривые потери массы образца и пики кривых ДТА для смеси НА с окисью алюминия смещены в низкотемпературную область на 20-25 °С по сравнению с результатами для чистого НА. Остаточная масса образца смеси практически соответствует массе окиси алюминия, введенной в смесь. Таким образом, с учетом полученных эффектов можно констатировать, что окись алюминия является катализатором процессов разложения НА.

При определении влияния окиси алюминия на скорость горения она вводилась в смеси в количестве 2-4 % по массе сверх 100% массы смеси. Дополнительно проведены испытания смеси без алюминия без добавки и с добавкой окиси алюминия. Соотношение НА и горючесвязующего (ГСВ) в этой смеси соответствовало их соотношению в смеси с порошками алюминия: 85:15.

Результаты определения скорости горения смесей с добавкой окиси алюминия и без приведены на рис. 7-9 (без алюминия, с АСД-1, АСД-6, АСД-8 и ALEX).

Прежде всего необходимо отметить, что введение окиси алюминия приводит к увеличению скорости горения всех базовых смесей- как без алюминия, так и с различными марками алюминия. При этом сохраняется наблюдаемое различными исследователями увеличение скорости горения базовых смесей с введением алюминия и уменьшением его дисперсности.

Таким образом, наблюдается однозначное каталитическое влияние окиси алюминия на горение как смесей НА/ГСВ, так и смесей НА/ГСВ/алюминий различных марок.

Анализ термограмм разложения (ТГА/ДТА) базовых смесей и с добавкой окиси алюминия (рис. 10) в целом соответствует результатам определения влияния окиси алюминия на разложения НА (рис. 5, 6).

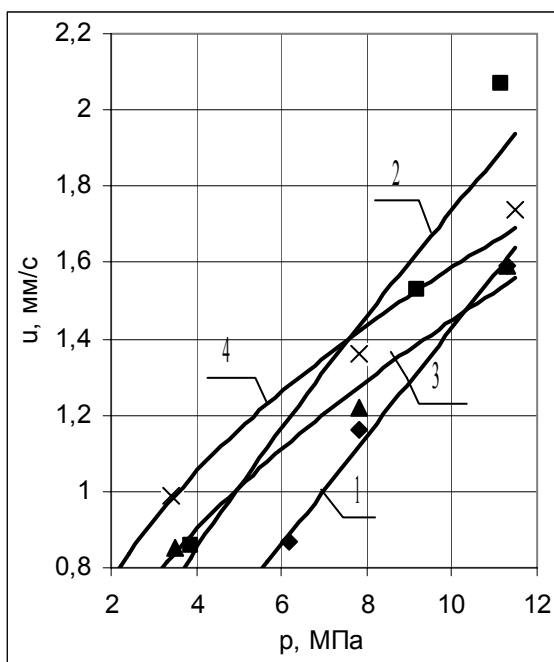


Рис. 7. Влияние окиси алюминия на скорость горения ВЭМ без алюминия и с алюминием марки АСД-1

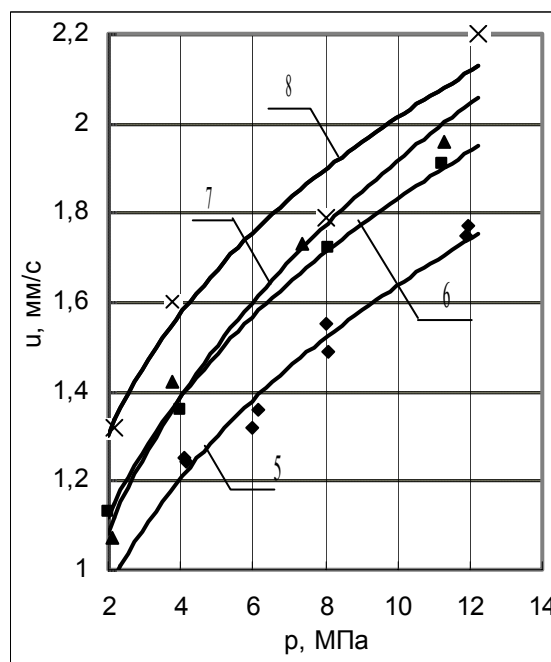


Рис. 8. Влияние окиси алюминия на скорость горения ВЭМ с алюминием марок АСД-6 и АСД-8

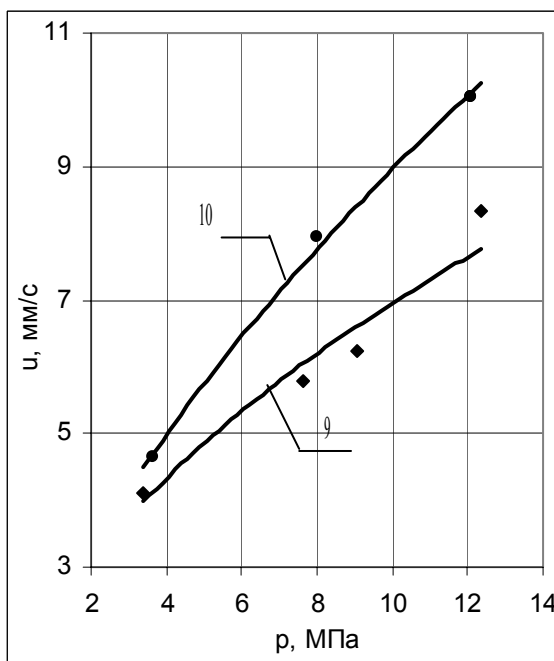


Рис. 9. Влияние окиси алюминия на скорость горения ВЭМ с алюминием марки ALEX

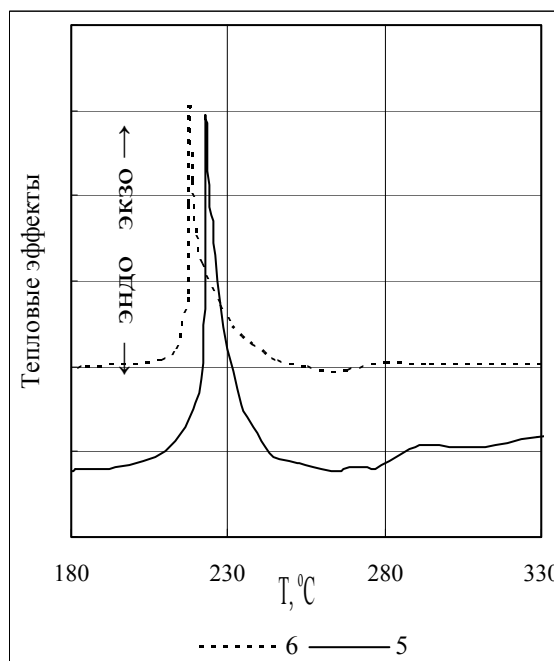


Рис. 10. Влияние окиси алюминия на разложение ВЭМ с алюминием марки АСД-6

Введение алюминия и окиси алюминия не оказывает влияния на температуры полиморфных переходов и плавления, но выше точки плавления наблюдается однозначное смешение параметров разложения смесей, как по данным ТГА, так и по ДТА, в область низких температур при введении алюминия и окиси алюминия. При этом остаточная масса образца практически соответствует суммарному содержанию алюминия и окиси алюминия в смесях. Таким образом, окись алюминия несомненно является катализатором термического

разложения и горения как нитрата аммония, так и смесей на его основе, включающих горючее-связующее и алюминий разных марок, в том числе ALEX.

Кроме отмеченных эффектов, следует сказать о влиянии окиси алюминия на нижний предел по давлению воспламенения (горения) смесей. Так базовая смесь НА/ГСВ не воспламеняется при давлениях менее 4-5 МПа, в то время как эта смесь с добавкой 2-3 % окиси алюминия надежно воспламеняется и сгорает при давлении 2 МПа.

В дополнение к приведенным результатам были определены законы скорости горения (в степенном виде $u(p)=b \cdot p^v$) и массы шлаков, остающихся в пресс-формах после сгорания образцов при различных давлениях, таблица 2.

Введение окиси алюминия в ВЭМ с микронным алюминием (марки АСД-1, АСД-6, АСД-8) приводит к интенсификации реакций, идущих в к-фазе. При этом снижается чувствительность скорости горения к давлению (уменьшается параметр v в законе скорости горения). В ВЭМ с алюминием марки ALEX, наоборот, окись алюминия способствует снижению доли реакций идущих в к-фазе, при этом увеличивается чувствительность скорости горения к давлению. При уменьшении размера частиц алюминия эффективность добавки окиси алюминия возрастает, это объясняется, в частности, увеличением количества окиси алюминия в составе ВЭМ (за счет окиси, из которой состоит оксидная пленка на частицах алюминия). Это позволяет снизить требования к содержанию металлического алюминия в порошках применяемых в качестве горючего в ВЭМ на основе НА, в том числе алюминию марки ALEX.

Таблица 2. Законы скорости горения ВЭМ, эффективность введения окиси алюминия, масса шлаков

№ ВЭМ	Параметры закона скорости горения		К	Масса шлаков, %, при давлении, МПа				
				4	6	8	10	12
	b	v						
1	0.15	0.99	-	0	0	0	0	0
2	0.29	0.78	1.25	1.7	1.3	1.0	0.6	0.3
3	0.44	0.52	-	13.0	10.0	5.0	2.3	1.7
4	0.56	0.45	1.10	15.7	11.0	9.7	9.1	8.3
5	0.76	0.33	-	12.8	9.9	7.0	3.0	1.5
6	0.91	0.30	1.13	16.0	13.0	10.4	6.0	4.8
7	0.85	0.35	-	13.0	12.0	11.3	9.8	8.0
8	1.08	0.27	1.14	17.7	16.2	15.3	12.1	9.3
9	2.11	0.52	-	12.3	8.0	4.0	3.3	3.2
10	2.04	0.64	1.24	25.0	15.0	10.0	7.9	5.0

Примечание: К- коэффициент эффективности введения окиси алюминия

$$K = u / u_0,$$

где u - линейная скорость горения ВЭМ с добавкой окиси алюминия,

u_0 - линейная скорость горения ВЭМ без добавки.

Масса шлаков приведена в процентах от массы исходного образца.

Необходимо отметить, что масса шлаков при низких давлениях испытаний практически совпадает с массой остатка образцов в испытаниях на термическое разложение в условиях ТГА. В целом, масса шлаков увеличивается примерно на массу введенной в смесь окиси алюминия. Это косвенно подтверждает именно катализ окисью алюминия процессов горения и термического разложения смесей на основе НА и чистого НА. Кроме того, эти результаты позволяют объяснить наблюдаемый эффект увеличения массы шлаков при введении небольших (2-3% по массе) количеств алюминия марки ALEX в смеси на основе НА/ГСВ/АСД-6 [8].

Таким образом, приведенные результаты показывают высокую каталитическую активность окиси алюминия- вводимой в качестве добавки или находящейся на поверхности частиц алюминия- при термическом разложении и горении НА и смесей на его основе, в том числе ВЭМ, содержащих УДП алюминия ALEX. Для ВЭМ на основе НА, содержащих алюминий, эффективность катализа горения окисью алюминия увеличивается с ростом дисперсности частиц алюминия. Установлено влияние окиси алюминия на параметры в законе скорости горения ВЭМ на основе НА, проявляющееся в увеличении уровня скорости горения смесей во всем интервале реализованных давлений и в уменьшении значения параметра v в законе скорости горения- для безметалльных или содержащих частицы алюминия микронных размеров ВЭМ. Каталитическая активность УДП ALEX в смесях ВЭМ на основе НА обусловлена высоким содержанием окиси алюминия, что открывает широкие возможности применения существующих марок ALEX, с содержанием основного вещества на уровне 90% по массе. Наблюдаемое увеличение массы шлаков при горении и термическом разложении смесей соответствует количеству вводимой окиси алюминия и для рассмотренных ВЭМ является фактором второго порядка, особенно в области низких давлений, когда масса шлаков может достигать 10-20 % от начальной массы образца ВЭМ.

В работе также было проведено исследование влияние α -окиси алюминия на скорость горения ВЭМ на основе нитрата аммония (рис. 11). В качестве базовой композиции выбрана смесь НА:СКДМ-80=72.25:12.25 и 15 мас. % алюминия (смесь АСД-6:ALEX=2:1). Из представленных данных видно, что α -окиси алюминия, в отличие от аморфной и γ -окиси алюминия, не оказывает никакого влияния на скорость горения нитратных композиций и потому при горении ВЭМ на основе нитрата аммония является энергетическим балластом.

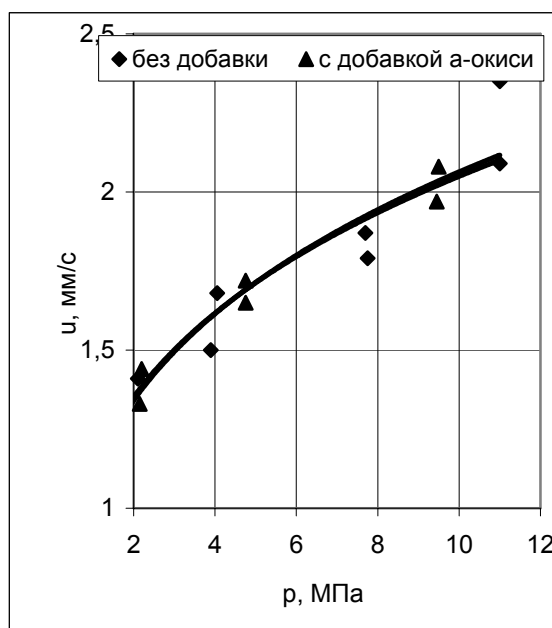


Рис. 11. Влияние α -окиси алюминия на скорость горения ВЭМ на основе НА.

Работа выполнена в рамках государственных контрактов № 4808р/7038 проект «Разработка нового класса высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония и нанопорошков металлов, характеризующихся низкой стоимостью, экологической и техногенной безопасностью», № 02.513.11.3009 по теме «Высокоэнергетические наноконпозиты», выполняемого в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы, а также поддержана РФФИ (проекты № 05-03-32729 и 05-08-18237).

Литература

1. Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У., Тайпель У. О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // Физика горения и взрыва, 2006. Т. 42. № 6. С. 61-69.
2. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М: Наука, 1976. С. 264.
3. Архипов В.А., Попок В.Н., Попок Н.И., Савельева Л.А. Горение металлизированных топливных композиций на основе нитрата аммония // Пятая международная школа-семинар «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем»: Материалы конференции. СПб., 2006. С. 36-39.
4. United States Patent 4084992, 1978-04-18. <http://www.freepatentsonline.com/4084992.html>
5. Valery Levitas. The effects of fuel particle size on the reaction of Al/Teflon mixtures. John Borrelli Dean of the Graduate School. May, 2006.
6. Архипов В.А., Попок В.Н., Савельева Л.А. Горение энергетических конденсированных систем на основе нитрата аммония // III Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы»: Материалы конференции. Черноголовка, 2006. С. 130-131.
7. Попок В.Н., Савельева Л.А. Горение высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония и инертной связки. Электронный журнал «Исследовано в России», 3, 332-342, 2007. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/035.pdf>.
8. Попок В.Н., Савельева Л.А. Горение высокоэнергетических композиций на основе нитрата аммония и активных связок // X Международная конференция «Решетневские чтения»: Материалы конференции. Красноярск, 2006. С. 79-80.