

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТИЧНОГО КУМУЛЯТИВНОГО ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Ж.Б. Бексултан¹, М.И. Тулепов^{1,2}, М.К. Атаманов³

¹КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

³Северо-Западный политехнический университет, ул. Дунсян, 1, район Чанъань, Сиань, Китай

Дата поступления:
10 августа 2020

Принято на печать:
21 сентября 2020

Доступно онлайн:
29 сентября 2020

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследовано влияние гелеобразующего вещества «карбоксиметилцеллюлоза» на кинетику разложения, скорости горения, распространение пламени и температурного профиля энергетических композиций на основе нитрата аммония которая широко используется для применения в кумулятивных зарядах. Представлены результаты демонстрирующие улучшения характеристик процесса горения и стабилизацию фронта пламени нитрата аммония, повышение температуры горения и снижения начальной температуры разложения при добавке карбоксиметилцеллюлозы. Температура горения состава нитрата аммония и гелеобразующего находится в интервале 900-1100 °С. Температура разложения при добавке карбоксиметилцеллюлозы снизилось с 267 до 245 °С.

Ключевые слова: кумулятивные заряды, гелеобразующие, нитрат аммония, карбоксиметилцеллюлоза.

Введение

В связи с постоянным ростом требований к эффективности, рентабельности и безопасности энергетических материалов (ЭМ), были предложены высокоэнергетические составы на основе гелеобразующих веществ. Композиционные гелевые топлива фактически обладают как жидкостными, так и твердыми характеристиками. Получение гелевых композиционных топлив происходит за счет добавки в состав ЭМ полимерного гелеобразующего вещества [1].

К эффективному и успешному технологическому решению, и применению гели в составе ЭМ, можно отнести гелевые промышленные взрывчатые вещества к которым входит большая группа пироксилиновых ЭМ, гелеобразные окислители, полиакриламид и

другие. Результаты применения гелевых ЭМ показали низкую бризантную и фугасную мощность, экспериментальные результаты показали небольшое расстояние разлета осколков [2]. Применение гелевых составов оказалось более безопаснее твердых аналогов. Так же были представлены и другие альтернативные составы гелевых ЭМ, которые были подкреплены экспериментальными и теоретическими результатами [3]. Добавка гелеобразующего вещества, приводит к снижению чувствительности композиции ЭМ к удару или трению, то есть не восприимчивость к механическим внешним воздействиям, что объясняется за счет реологического эффекта. Стабилизация на практике достигается введением в состав взрывчатой смеси специальных веществ – флегматизаторов [4]. Гелевые ЭМ в комбинации с дру-

гими энергетическими составами показали существенное повышение работоспособности при буровзрывных работах [5]. Следует отметить, что гели имеют отрицательный градиент плотности по отношению к колебаниям внешней температуры [6]. Гелевое топливо дает сравнительно меньшую дымность и низкую интенсивность эмиссии видимого сектора по сравнению с соответствующими жидким и твердыми ЭМ. Например, широко распространены топлива на основе перекиси водорода и карбида бора с добавкой силикагеля, которые являются одним из распространенных композиций в промышленной индустрии. Другим альтернативным и экологически безопасным гелеобразным составом является композиты на основе нитрат гидроксиламмония [7].

Гелевые ЭМ широко используются при получении кумулятивных зарядов, которые представляют собой композиции, которые во время горения производят относительно минимальное количество конденсированной фазы и относительно большое количество газа. Для исследования газогенераторных систем применяется закон «газификации». Это характерное соотношение, связывающее давление, температуру и удельный объем газа, позволяет в дальнейшем применять полученные зависимости для определения необходимых параметров в условиях работы зарядов [8].

Кумулятивные заряды широко применяются не только в военной, так и в гражданской сфере. Например, при прокладке различных коммуникаций, при разрушении бетонных кирпичных конструкций, скал и твердых грунтов. В условиях тесноты и массовой застройки в городских условиях очень важны соображения эффективности и безопасности. Подавляющее большинство материалов, используемых в настоящее время для добычи блочного камня немеханического типа, являются взрывчатыми веществами, к которым относятся различные пороха, тротил, гексоген и прочие энергоемкие материалы в той или иной степени обладающие фугасным действием. Как правило, их использование всегда сопряжено с большими рисками [9]. В основном газообразующая смесь состоит из: а) топлива, которое легко

преобразуется в газе; б) окислитель; в) связующие [10]. Полезные горючие вещества должны иметь максимальную степень перехода в газовую фазу при термическом разложении [11]. Нельзя забывать об экологической стороне и влиянии продуктов сгорания газогенераторов на организм человека.

В работе представлено добавка гелеобразующего вещества карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в состав нитрата аммония (НА) для улучшения характеристик горения последнего. КМЦ это целлюлозогликолевая кислота, $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$, где $x = 0,08-1,5$, которая является производной целлюлозы. Имеющиеся в КМЦ карбоксиметильные группы ($-CH_2-COOH$) соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров и образуют устойчивое полимерное соединение. Впервые был синтезирована и запатентована немецким химиком Янсенем в 1918 году [12]. В качестве загустителя входит в состав зубной пасты, пищевых продуктов (пищевая добавка E469, E466), косметики, лака для волос, слабительных средств. Применяется в производстве клея (например, клея бустилат). Входит в состав моющих средств и наполнителей для аккумуляторов холода [13]. А также может использоваться как полимер для пенообразователей, для улучшения стойкости пены [14]. Гели на основе КМЦ смешанные с водой бесцветны, имеют желтоватый оттенок. Глинистые суспензии на основе гидрохлорида карбоксиметилцеллюлозы используются при бурении в газовой, нефтедобывающей промышленности, геологических исследованиях, где полимер выступает как модификатор вязкости и удерживающий воду агент. Получения ЭМ на основе гелеобразующего вещества могло бы обеспечить наилучшую гомогенизацию состава, термическую и механическую стабилизацию, увеличить температуру и скорость горения, а также продлить срок хранения [15].

Экспериментальная часть

На использовался в качестве окислителя в гелевой композиции с диаметром частиц от 212 до 250 мкм. Имеет чистоту $\geq 99\%$ (без

дополнительной очистки). Полимер КМЦ использованный в этом исследовании, поставлялся в виде порошка (степень чистоты 98%) и смешивался в раствор для гелеобразования с абсолютированным 95%-м этанолом.

Для проведения экспериментов по исследованию горения состава КМЦ/НА с последующим определением скорости горения составов и температуры горения применялась камера высокого давления совместно с высокоскоростной видео камерой с настройкой до 1000 кадров в секунду, частотой 60 Гц и разрешением до 1280x768 пикселей. Данная аппаратура позволяет фиксировать динамику горения образца в динамическом режиме от точки инициирования до момента полного сгорания. Графические данные позволяют дистанционно вычислить скорость горения, температуру и другие характеристики сжигания образцов ЭМ. Для достижения высокого давления системы был использован газ азота из внешнего источника. Схема общей экспериментальной установки показана ниже на рисунке 1.

На рисунке 2 представлена схема подготовки образца из гелевого ЭМ для исследования характеристик горения в камере высокого давления или при атмосферном давлении. Состав готовится с механическим смешиванием НА/КМЦ в соотношении 1/1 и добавкой 3% от общей масс C_2H_5OH . Образец высотой 15 мм, массой 2 г, диаметром 6 мм,

снабжается k-типе термопарой, свинцовыми проводами для исследования линейной скорости горения и нагревательной спиралью для инициирования горения топлива.

Дифференциально-термический анализ применялся для исследования основных преобразованиях вещества, фазовых переходов, эндотермических и экзотермических реакции при термическом нагреве. Исследуемый материал и эталонный образец находится в инертной среде азота для прохождения одинаковых термических циклов при разных скоростях нагрева. Производную тепловых процессов накладывают на график с временным или температурным отрезком. При физической или химической реакции, сопровождаемой при нагреве образца, происходит процесс разложения либо окисления с поглощением или выделением тепла (экзотермическая или эндотермическая реакция) [17]. ДТА-ТГ является модулированным аппаратом, работающим в интервале температур от $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+725\text{ }^{\circ}\text{C}$, с точностью $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ и со скоростью нагрева от 0.1 до 25 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, с погрешностью $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0.2\text{ мг}$, с максимальным рабочим весом до 200 мг с вертикальной загрузкой образцов. Скорость нагрева в приборе варьировалась в диапазоне с 5 до 25 К/мин. Для исключения влияния воздуха на получаемые термограммы, исследования проводятся в среде азота (скорость подачи азота – 100 $\text{см}^3/\text{мин}$). Образцы помещаются в алюминиевые тигли с вертикальной загрузкой.

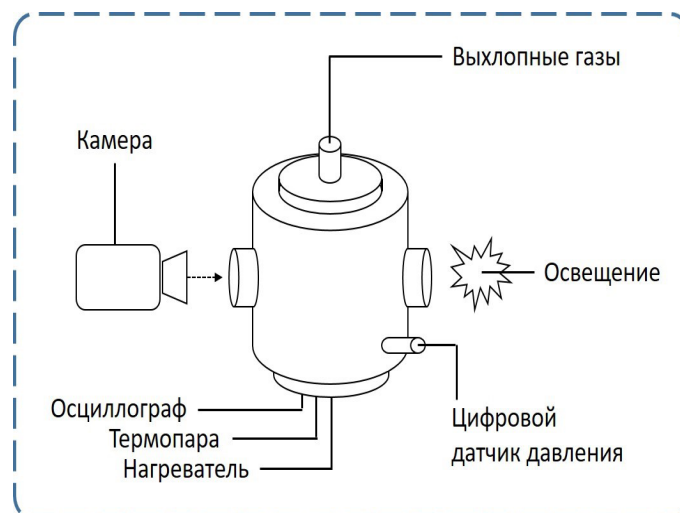


Рис. 1. Схема экспериментальной установки камеры давления.

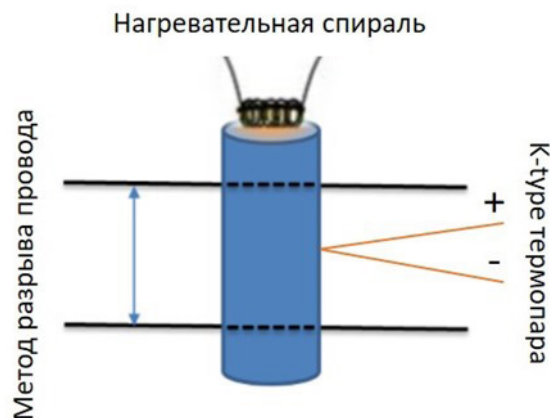


Рис. 2. Схема подготовки образца для сжигания в камере высокого давления.

Результаты и обсуждение

На рисунке 3 представлена термограмма ДТА-ТГ термического разложения NH_4NO_3 в чистом в атмосфере азота при скорости нагрева 5 K мин^{-1} . При разложении чистого состава NH_4NO_3 снижение массы достигает до 99.5%. Начиная с $165 \text{ }^\circ\text{C}$ до $267 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит основное разложение, скорость теплового потока на основном пике составляет $\mu\text{V} = 2986.1 \text{ Ватт}\cdot\text{сек}/\text{мг}$. Разложение сопровождается четырьмя эндотермическими пиками (фазовые переходы окислителя).

На рисунке 4 представлена термограмма ДТА-ТГ термического разложения NH_4NO_3 с добавкой КМЦ в соотношении 1/1 в атмосфере азота при скорости нагрева 5 K мин^{-1} .

При добавке КМЦ стало заметно снижается значение поглощаемого образцом тепла, максимальная температура полного разложения составила $245.1 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость теплового потока составило $\mu\text{V} = 2759.9 \text{ Ватт}\cdot\text{сек}/\text{мг}$, что значительно ниже в сравнении с результатом разложения чистого состава НА. Результаты свидетельствуют об изменении механизма термического разложения НА. Установлено, что добавление КМЦ влияет на температуру фазовых переходов при разложении НА, смещая вершины тепловых пиков в левую сторону, происходит снижение температуры полного разложения и повышение скорости реакции.

На рисунке 5 представлены результаты влияния давления в 1 МПа на характеристику горения состава нитрата аммония и КМЦ

при соотношении реагентов 50% НА/50% КМЦ где отображается динамика горения с отражением скорости сгорания образцов проведенных в камере высокого давления снятой со специализированной высокоскоростной камерой высокого разрешения.

Судя по снимкам можно предположить, что образцы полностью сгорают в атмосфере азота, не оставляя твердых продуктов горения, сопровождается с выделением тепла и газа. Полученные результаты указывают на стабильное ламинарное горение состава. Скорость горения оставляет $1.6 \text{ мм}\cdot\text{сек}^{-1}$ в образцах при давлении 1 МПа. Горение отличается обильным газообразованием, высокой температурой горения и отчетливо видимым фронтом пламени. Характеристика горения составов, приведенных выше показывают хорошую перспективу применения данной комбинации в качестве эластичногокумулятивного заряда.

На рисунке 6 представлены температурные профили в волне горения образца НА/КМЦ в соотношении 1/1 и добавкой 3% от общей масс $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которые определяли по методике фиксации температуры осциллографом с помощью хром алюминивой термопары толщиной 50 мкм при атмосферном давлении.

Основные результаты обработки осциллограмм заключаются в следующем: профиль горения состава имеет нелинейную кривую с множеством минимальных скачкообразных перепадов температуры. Тем не менее горение состава протекает со ста-

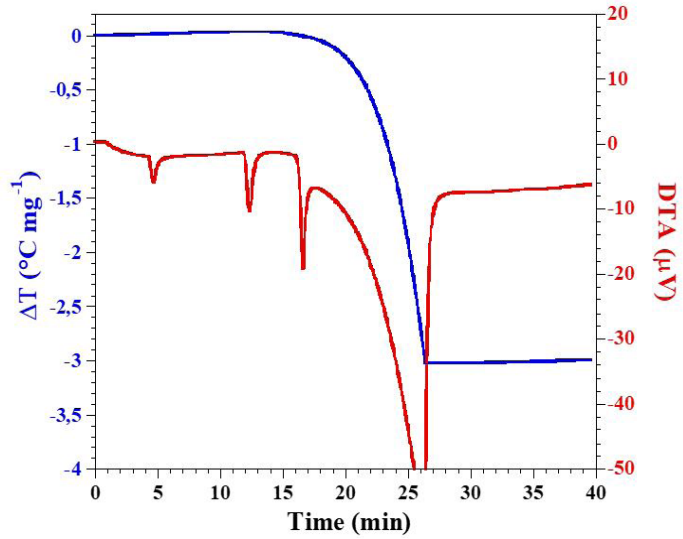


Рис. 3. ДТА-ТГ термического разложения NH_4NO_3 в чистом виде.

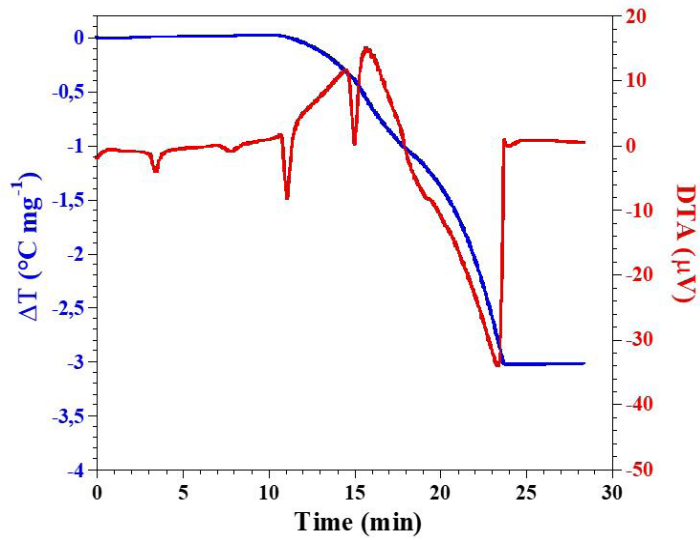


Рис. 4. ДТА-ТГ термического разложения NH_4NO_3 с добавкой КМЦ.

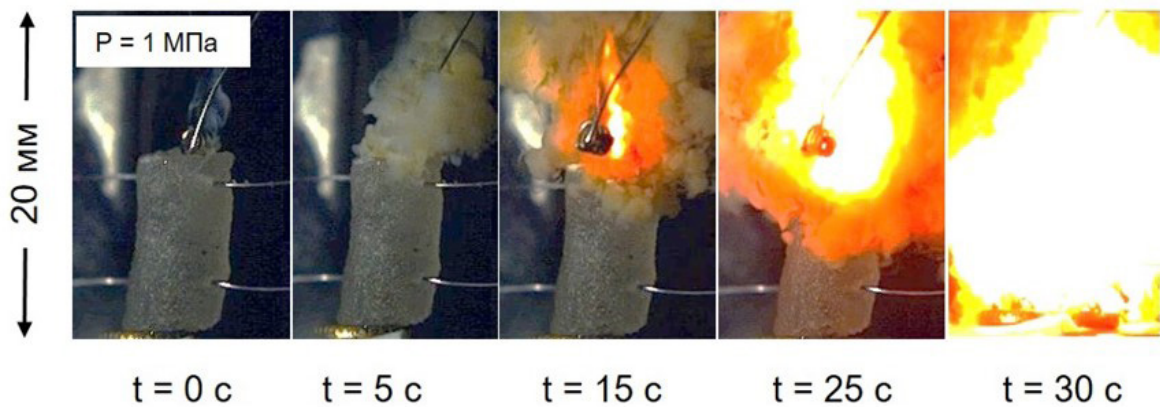


Рис. 5. По кадровая съемка горения образца НА/КМЦ в соотношении 1/1 и добавкой 3 % от общей масс $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при начальном 1 МПа в давлении атмосфере азота.

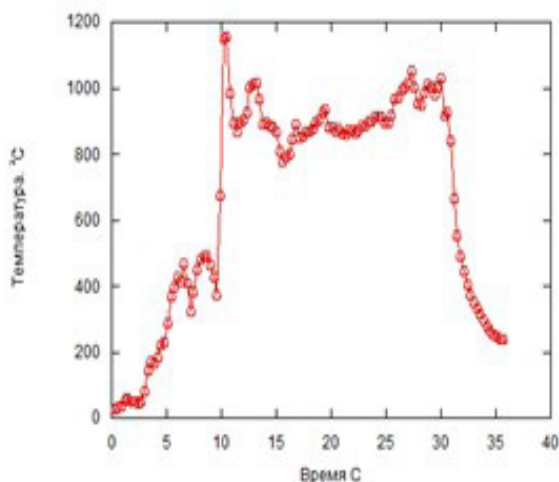


Рис 6. Температурный профиль горения НА/КМЦ в атмосферном давлении.

бильным пламенем без затухания и обрыва пламени. В области температур примерно от 600 до 900 °С для обоих образцов наблюдается эффект повышения измеренной термопары температуры, что может быть связано с перегревом термопары, которая привела к увеличению температурного градиента. Значение максимальной температуры пламени T_f для образца не имеют явных различий и находятся в диапазоне 900-1100 °С.

Заключение

Получены и обработаны экспериментальные результаты характеристик горения и термического разложения композиции на основе карбоксиметилцелюлозы и нитрата аммония для применения в качестве перспективного материала в составе кумулятивных зарядов. Состав показал низкую температуру начала разложения 245.1 °С и снижение потребляемого тепла для полного разложения $\mu V = 2759.9$ Ватт·сек/мг. Характеристики процесса горения такие как скорости горения, распространение пламени и температурный профиль энергетических композиций на основе нитрата аммония и карбоксиметилцелюлозы исследованы при давлении от 1 МПа (в инертной среде) и при атмосферном давлении. Исследования по сжиганию образцов проведенные в камере высокого давления свидетельствуют о скорости горения равной 1.6 мм·сек⁻¹, максимальная тем-

пература горения топлива составила 1100 °С. Можно заключить, что гелевые ЭМ имеют множество преимуществ по сравнению с жидкими или твердыми составами за счет эластичности, высокой скорости испарения в предпламенной зоне, эффективной плотности, долгим сроком хранения, и термической стабильности.

Литература

- [1]. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., «Sol-Gel Science,» Academic Press, Inc., Boston, 1990.
- [2]. Flory, P.J., «Introductory lecture,» in «Gels and Gelling Processes,» Faraday Discussions of the Chemical Society, Vol. 57, 1974, pp. 7-18.
- [3]. Kukushkin, V. and Ivanchenko, A., «The pasty Propellant Rocket Engines Development,» AIAA paper 93-1754, June 1993.
- [4]. Feng L.-L., Cao D.-L., Wang J.-L., Liu P.-H., Zhang N. Review on synthesis of nitroimidazoles energetic materials Chin J Energet Mater, 23 (4) (2015), pp. 376-385.
- [5]. Lee Y.J., Litzinger T.A. Combustion Chemistry of HAN, TEAN, and XM46 // Combustion Science and Technology Journal. – 1999. – №141. – P. 19-36.
- [6]. Gupta, B.L., Varma, M. and Munjal, N. L., «Rheological Studies on Virgin and Metallized Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine,» Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 11, No. 2, 1986, pp. 45-52.
- [7]. Atamanov M.K., Amrousse R., Jandosov J., Hori K., Kerimkulova A.R., Chenchik D.I., Kolesnikov B.Y. Combustion Characteristics

- of HAN-based Green Propellant assisted with Nanoporous Active Carbons // Euras. Chem. Technol. J. – 2017. – Vol.19 (3). – P. 77-81.
- [8]. Rahimi, S. and Natan, B., «The Flow of Gel Fuels in Tapered Injectors,» J. of Propulsion and Power, Vol. 16, No. 3, 2000, pp. 458-471.
- [9]. M.K. Atamanov, I.V. Kazakov, A.R. Kerimkulova, M.A. Hobosyan, K.S. Martirosyan, Z.A. Mansurov and Keiichi Hori Gas Generators are based on carbonaceous materials // International Colloquium on the dynamics of explosion and reactive systems, Leeds, UK, 2-7 August 2015.
- [10]. B. Gaur, B. Lochab, V. Choudhary, I.K. Varma Azido polymers – energetic binders for solid rocket propellants J Macromol Sci Polym Rev, 43 (2003), pp. 505-545.
- [11]. I. Pustovalov, S. Aleshkova, M. Atamanov, E. Aliyev, Z. Mansurov Safety Problems of Commercial Cap-Sensitive Emulsion Explosives Turnover in the Territory of the Republic of Kazakhstan // International Colloquium on the dynamics of explosion and reactive systems (1010), Boston, USA, 2017.
- [12]. Hollabaugh, C.B.; Burt, Leland H.; Walsh, Anna Peterson (October 1945). «Carboxymethylcellulose. Uses and Applications». Industrial & Engineering Chemistry. 37 (10): 943-947.
- [13]. Bahramparvar, Maryam; Mazaheri Tehrani, Mostafa (October 2011). «Application and Functions of Stabilizers in Ice Cream». Food Reviews International. 27 (4): 389-407.
- [14]. Dexter, R.W., «Measurement of extensional viscosity of polymer solutions and its effects on atomization from a spray nozzle,» J. of Atomization and Sprays, Vol. 6, 1996, pp. 167-191.
- [15]. Rahimi, S. and Natan, B., «The status of gel propellants in year 2000», Combustion of energetic materials, 2001, pp.9
- [16]. Барзыкин В.В. Термический анализ реагирующих веществ // Горение и Плазмохимия. – 2004. – Т. 2, №4. – С. 275-292.

Development of an elastic cumulative charge based on gel-forming substances

Zh.B. Beksultan¹, M.I. Tulepov^{1,2}, M.K. Atamanov³

¹al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay batyr st., Almaty, Kazakhstan

³Northwestern Polytechnical University, 1 Dongxiang Road, Chang'an District, Xi'an, China

ABSTRACT

In this work, the effect of the gelling substance «carboxymethyl cellulose» on the kinetics of decomposition, burning rate, flame propagation and temperature profile of energy compositions based on ammonium nitrate is studied, which is widely used for use in shaped charges. The results are presented that demonstrate increased combustion characteristics and stabilization of the combustion of ammonium nitrate, an increase in the combustion temperature and a decrease in the initial decomposition temperature of EO with the addition of carboxymethyl cellulose. The combustion temperature of the ammonium nitrate and gelling composition is in the range 900-1100 °C. The decomposition temperature with the addition of carboxymethyl cellulose decreased from 267 to 245 °C.

Keywords: cumulative charges, gelling, ammonium nitrate, carboxymethyl cellulose.

Гель-формацияланатын заттарға негізделген эластикалық кумулятивтік зарядын өңдеу

Ж.Б. Бексұлтан¹, М.И. Тулепов^{1,2}, М.К. Атаманов³

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш., 172, Алматы қ., Қазақстан

³Солтүстік-Батыс политехникалық университеті, Дунсян көшесі, 1, Чанъань районы, Сиань қ., Қытай

АННОТАЦИЯ

Бұл жұмыста «карбоксиметил целлюлоза» гельді заттың аммиак нитратына негізделген энергетикалық композициялардың ыдырау кинетикасына, жану жылдамдығына, жалынның таралуына және температуралық профиліне әсері зерттелген, бұл пішінді зарядтарда қолдану үшін кеңінен қолданылады. Аммоний нитратының жану сипаттамалары мен жану процесінің тұрақтануын, жану температурасының жоғарылауын және карбок-

симетил целлюлозасын қосқанда ЭМ бастапқы ыдырау температурасының төмендеуін көрсететін нәтижелер ұсынылған. Аммоний нитраты құрамы мен гельдік агенттің жану температурасы 900-1100 °C аралығында. Карбоксиметил целлюлозасы қосылған ыдырау температурасы 267-ден 245 °C-қа дейін төмендеді.

Түйінді сөздер: кумулятивті зарядтар, гельдеу, аммиак селитрасы, карбоксиметил целлюлоза.