

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОЕМКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА ДЛЯ ПИРОЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ

Ш.Е. Габдрашова*, Д.А. Байсейитов, Б.У. Рахимова, М.И. Тулепов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
5 Ноября 2019

Принято на печать:
10 декабря 2019

Доступно онлайн:
26 декабря 2019

УДК: 666:622.2

АННОТАЦИЯ

В данной работе был разработан энергоемкий состав на основе диборида титана и хромата бария. Исследованы закономерности горения разработанного замедлительного состава. Замедлительный состав горит со скоростью 1,26 мм/сек, температура горения состава 1400-1500 °С. Процесс горения состава $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ протекает по режиму «безгазового», поскольку скорость горения не зависит от давления инертной среды. Приведены результаты исследований по определению состава продукта горения образца $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$. Впервые используя пиротехнические компоненты были синтезированы шпинели и перовскиты $\text{Ba(B}_2\text{O}_4)$, $\text{Ba(TiO}_3)$ и $\text{Ba}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_4)\text{O}_{13}$. Разработанный состав также, не чувствителен к механическим воздействиям, стабилен и может быть применен в герметизированных замедлительных устройствах.

Ключевые слова: пиротехнические замедлители, пиротехнический состав, диборид титана, энергоемкий состав.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется к разработке новых модифицированных энергоемких составов, которые могут быть применены для решение практических задач. Энергоемкие составы нашли широкое применение в горнодобывающей отрасли, в военном деле, в области пироавтоматики, а также в народном хозяйстве (в сельском хозяйстве, в промышленности и т.д.) [1-3]. Среди многообразия энергоемких составов большой интерес представляют замедлительные пиротехнические составы, которые служат для создания временных задержек необходимой длительности [4, 5].

Замедлительные составы сгорая с постоянной скоростью обеспечивают временную задержку в срабатывании пиротехнического изделия. Различают два вида замедлительного состава [6, 7]:

1. Замедлительные составы, которые при сгорании образуют газы;
2. Малогазовые или безгазовые замедлительные составы.

В нашем случае интерес вызвал второй вид малогазовый состав, по той простой причине, что горение газообразующих составов более восприимчиво к внешним условиям, в связи с этим эти

составы используются когда нет необходимости в точности временной задержки, что ограничивает их практическое применение. Наибольший практический интерес представляют малогазовые замедлительные составы, обеспечивающие меньшую зависимость скорости горения от внешнего давления за счет того, что при горении этих составов выделяется очень малогазообразных продуктов горения и точную временную задержку.

Для разработки медленногорящих замедлительных составов большое значение имеет минимизация количества газов, выделяющихся при горении. Эти составы должны устойчиво гореть в условиях невозможности свободного оттока газообразных продуктов. В основном малогазовые замедлительные составы состоят из малоактивных окислителей и горючих, поэтому энергетика и температура горения в них сравнительно невелики. Низкая температура способствует уменьшению количества выделяющихся при сгорании газообразных продуктов.

Анализируя информации [8-10] по совокупности физико-химических свойств, нами в качестве перспективного горючего в медленносгораемых пиротехнических составах было определено включить в состав порошки тугоплавких металлов и их соединения, так как эти горючие при высоких тем-

*Ответственный автор
E-mail: gabdrash.sh@gmail.com (Ш.Е. Габдрашова).

пературах могут взаимодействовать с расплавом окислителей и при окислении не образуют газообразных продуктов.

В данной работе были получены результаты исследований по созданию новых малогазовых замедлительных составов, горение которых не зависит от давления и температуры. Были разработаны пиротехнические замедлительные составы со следующими компонентами: хромат бария и диборид титана.

Экспериментальная часть

Для приготовления экспериментальных образцов использовались в качестве окислителя хромат бария (ТУ 4211-75, 99,2% BaCrO_4) и диборид титана (ТУ 113-07-11.040-89, 98% TiB_2) в качестве горючего. В качестве связующего в малых количествах использовалась динитроцеллюлоза (ГОСТ 4976-83). Проводились исследования на скорость горения и полноту выгорания. Для определения скорости горения, образцы запрессовывались в цилиндрической прессформе с диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм с помощью гидравлического пресс-инструмента YES Series Compression Testing Machine в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда. Эксперименты по исследованию процесса горения образцов проводили в бомбе постоянного давления в среде аргона. Образцы иницировались с помощью нихромовой спирали. Температуру горения измеряли пирометром Raytek Zi1M, с помощью секундомера определялось время горения.

Результаты и обсуждение

Известно, что скорость горения пиротехнических составов возрастает с увеличением внешнего давления. При повышении давления увеличивает-

ся концентрация взаимодействующих веществ и следовательно скорость реакции увеличивается, и зона повышенной температуры приближается к поверхности конденсированной фазы. В результате увеличивается количество тепла, которое передается из газовой в конденсированную фазу в единицу времени.

Сообщается [11], что в «безгазовом» режиме горения, все исходные реагенты, конечные и промежуточные продукты горения находятся в конденсированном состоянии, поэтому скорость горения в безгазовом режиме не должна зависеть от внешнего давления инертного газа. Эти явления впервые наблюдались при горении хромоалюминиевого термита [12].

На рисунке 1 представлены фотографии исходного образца, процесса горения и сгоревшего образца. Сгоревший в аргоне образец почти не меняет свою форму и при горении образца наблюдается спиновое горение (рис. 1б), которое можно объяснить тем, что при горении цилиндрического образца на боковой поверхности образуются два очага энерговыделения, которые распространяются в противоположных направлениях по окружности.

Как видно из рисунка 1в образец после горения снаружи имеет спиралевидный рисунок и соответствующую структуру. Спиральные волны возникают из разрывов волнового фронта в двухмерной среде. Характер формирования существенно зависит от интенсивности выделения тепла в зоне горения. Если интенсивность тепловыделения достаточно велика, свободный конец волны «прорастает», отстает и скручивается в спираль [13]. В нашем случае химическая реакция взаимодействия хромата бария и диборида титана протекает в конденсированной, также можем предположить, что при горении интенсивность тепловыделения превышает теплоприход в зону реакции. Все это способствует к реализации спинового режима горения.

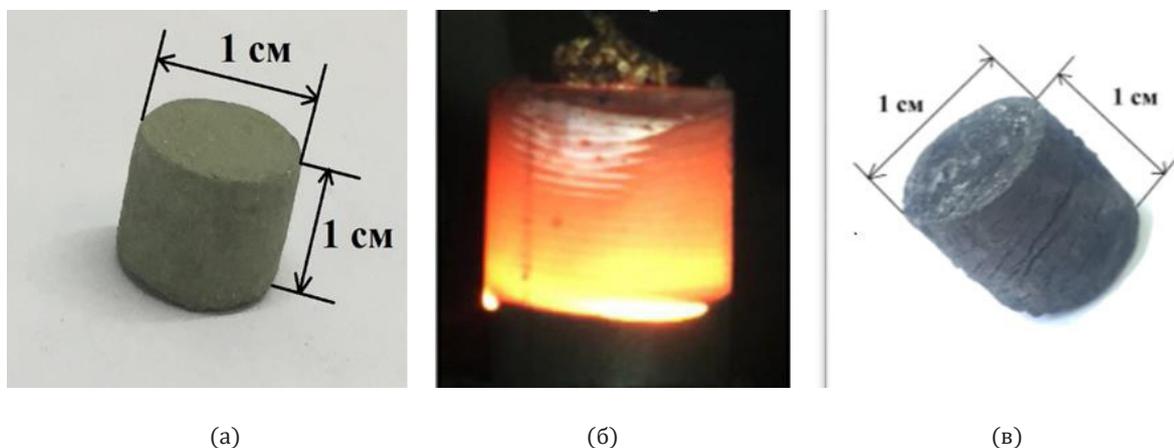
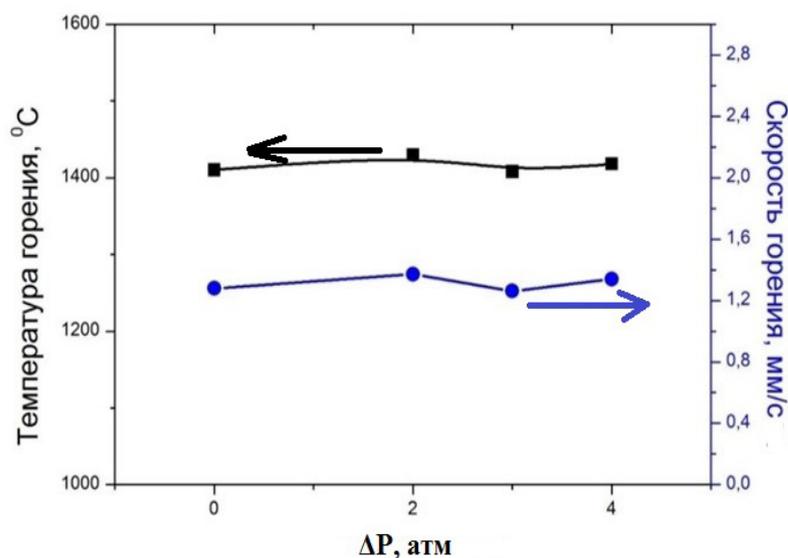
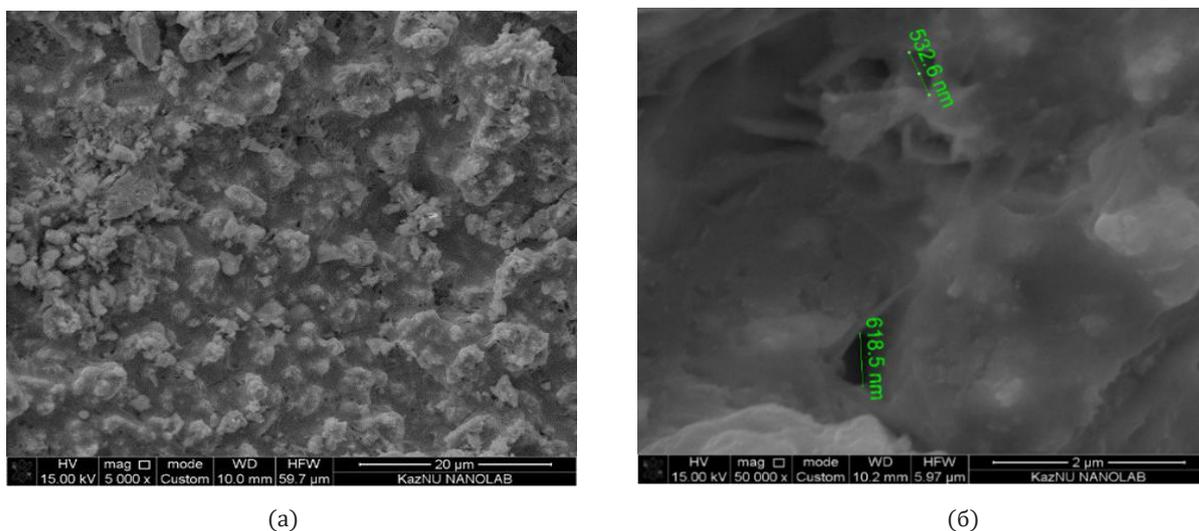


Рис. 1. Горение $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, в среде аргона: (а) – исходный образец; (б) – процесс горения; (в) – конечный продукт.

Рис. 2. Зависимость температуры и скорости горения системы $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ от давления.Рис. 3. Микрофотографии продуктов горения системы $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$: (а) – разрешение 20 мкм; (б) – разрешение 2 мкм.

Одним из основных требований, предъявляемые к медленно горящим малоугловым замедлительным составам является малая зависимость температуры и скорости горения от давления. На рисунке 2 представлена зависимость температуры и скорости горения образцов от давления. Как видно из рисунка 2 температура горения практически не зависит от давления, для системы $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ температура горения остается постоянной во всем диапазоне давления аргона. При этих условиях воспламенение смеси вызывает распространение фронта пламени и началу процесса горения смеси в стационарном режиме.

Как видно из рисунка 2, при изменении давления аргона в интервале 1–4 атм скорость горения меняется слабо, от 1,26 мм/сек до 1,37 мм/сек. Это сви-

детельствует о том, что реакция горения во многих случаях происходят в твердой фазе до достижения твердой смесью температуры воспламенения. Максимальное значение скорости горения наблюдается при давлении 2 атм., минимальное значение при 3 атм. Эти процессы можно объяснить тем, что при воспламенении пиротехнической замедлительной смеси происходит интенсивная экзотермическая окислительно-восстановительная реакция в основном в конденсированной фазе без образования газообразных продуктов. Процесс горения состава $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ протекает по режиму «безгазового», поскольку скорость горения не зависит от давления инертной среды.

Методом электронной микроскопии была исследована морфология продукта горения (рис. 3).

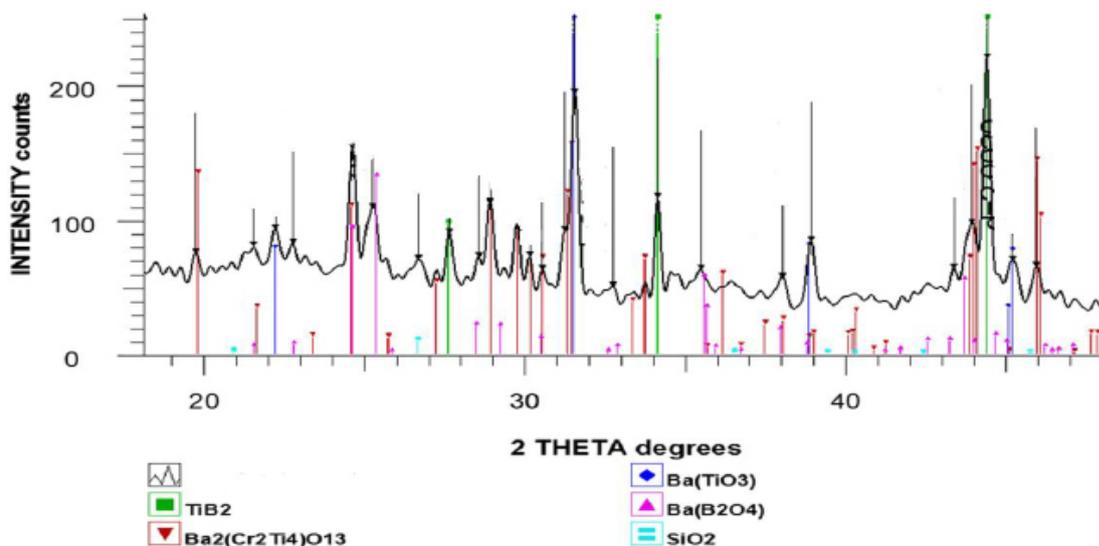


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов горения системы $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$.

Из рисунка 3а и б видно образец расплавлен и образовались волокнистые и шпинельобразные твердые кристаллические структуры в результате фазового превращения. При горении образцов произошло развитие микро-мезопористой структуры, таким образом поверхность сгоревшего образца характеризуется шероховатостью, которую можно объяснить появлением пор и трещин.

Также продукты горения были исследованы методом рентгенофазового анализа (рис. 4). По результатам рентгенофазового анализа продуктами горения образца $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ являются TiB_2 – 40.3%, $\text{Ba}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_4)\text{O}_{13}$ – 27.7%, $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$ – 22.1%, $\text{Ba}(\text{B}_2\text{O}_4)$ – 6.7%, SiO_2 – 3.1%.

В нашем случае впервые используя пиротехнический компонент были синтезированы перовскиты. Перовскиты широко используются как материалы для высокотемпературных электродов, керамических изделий, нагревательных элементов и др. Перовскиты обладают высокой активностью и высокой устойчивостью структуры в условиях реакционной среды до высоких температур [14].

Таким образом, нами получены шпинели и перовскиты $\text{Ba}(\text{B}_2\text{O}_4)$, $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$, и $\text{Ba}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_4)\text{O}_{13}$, которое кристаллизуется с моноклинной элементарной ячейкой. Под действием высоких температур в результате процесса горения образовывались перовскиты (ABO_3) и шпинели (AB_2O_4). Общеизвестны традиционные методы синтеза перовскитов, это керамический способ и соосаждение. К недостаткам этих методов относятся трудоемкость, энергоёмкость, высокие температуры и длительность, значительное количество водных стоков и т.д. [15].

К настоящему времени существуют многочисленные методы синтеза перовскитов [16, 17], но отсутствует способы получения перовскитов по-

средством процесса горения. Известно, процесс горения протекает с выделением значительного количества теплоты и с быстрым химическим превращением. Так как перовскиты занимают лидирующие позиции в качестве перспективных материалов, в мире продолжается синтез перовскитов с помощью разных методов.

Одним из важных характеристик замедлительных составов являются их физико-химическая стабильность и чувствительность к внешним факторам. При исследовании чувствительности замедлительных составов применяется контролируемый уровень энергии к определенному количеству образца, и положительными признаками является вспышка света, искра, дым, характерный запах или слышимый отчет. Необходимо испытывать новых замедлительных составов на чувствительность к механическим воздействиям: к трению, к удару.

Нами были проведены экспериментальные работы по исследованию чувствительности разработанных малогазовых замедлительных составов к механическим воздействиям, к удару и к удару со скольжением на Копре Коста. По результатам проведенных экспериментальных испытаний разработанные замедлительные составы на основе $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ не чувствительны к удару, к удару со скольжением и к трению на маятнике.

Специфические два фактора окружающей среды могут влиять на стабильность пиротехнического замедлительного состава, это влажность и температура. Предварительные испытания на продолжительность хранения смесей проводились в течение одной, двух и четырех недель. После хранения путем химического анализа не обнаружено заметного изменения состава смеси, но выявилась тенденция к увеличению времени горения [18].

Заключение

Таким образом, в результате проделанной работы, был разработан медленногорящий замедлительный состав на основе хромата бария и диборида титана со скоростью горения 1,26–1,28 мм/с. Наблюдаемая в данной работе прямолинейная зависимость скорости горения от давления инертного газа и незначительные потери в весе, позволяют считать, что горение состава протекает по механизму «безгазового» и состав можно применить в герметизированных замедлительных устройствах. Состав нечувствителен к механическим воздействиям, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения, обладает высокой физико-химической стабильностью и не требует специальных хранилищ.

Литература

- [1]. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
- [2]. Agrawal J.P. High energy materials. Propellants, Explosives and Pyrotechnics. / Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. - 2010. – 464 p.
- [3]. Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Спанова Г.А., Elouadi B. Разработка пиротехнических замедлительных составов для обработки нефтяных скважин // Горение и плазмохимия. – 2018. – №16. – С. 120-124.
- [4]. Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho. – USA: Pyrotechnica Publications, 2001. – 430 p.
- [5]. Завадский В.А. Основы технологий пиротехнических веществ, порохов и смесевых ракетных топлив. – Алматы: «Қазақ Университеті», 2016. – 368 с.
- [6]. Мельников В.Э. Современная пиротехника. - М.; 2014. – 480 с.
- [7]. Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Спанова Г.А., Корчагин М.А., Elouadi B. Композиционные материалы, упрочненные с углеродными нанотрубками и их применение в пиротехнических замедлительных смесях // Горение и плазмохимия. – 2018. – № 16. – С.137-141.
- [8]. Габдрашова Ш.Е., Рахова Н.М., Пустовалов И.А., Спанова Г.А., Хамзина Б.С., Тулепов М.И., Elouadi B., Казаков Ю.В. Применение диборида титана в замедлительных составах // Промышленность Казахстана. – 2018 – №2(103). – С. 67-69.
- [9]. Демьяненко Д.Б., Дудырев А.С., Страхов И.Г., Цынбал М.Н. Комплекс новых пиротехнических замедлительных составов для временных устройств пироматики и средств инициирования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 16(42). – С. 3-7.
- [10]. Gonzalez R., Barandika M.G., Ona D. New binder phases for the consolidation of TiB₂ hardmetals // Mat. Sci. Engin. – 1996. – Vol. 216. – P. 185–192.
- [11]. Мержанов А.Г. Теория «безгазового» горения // Archiwum Procesow Spalania. – 1974. – Т. 5, №1. – С. 17-39.
- [12]. Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления // Физика горения и взрыва. – 1978. – №5. – С. 42-47.
- [13]. Клименок К.Л., Рашковский С.А. Особенности спинового горения безгазовых систем // Горение и Взрыв. – 2015. – Т. 8, №2. – С. 218-225.
- [14]. Baythoun M.S.G., Sale F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process // J. Mater. Sci. – 1982. – Vol.17. – P.2757-2769.
- [15]. Mao Y., Zhou H., Wong S.S. Synthesis, properties and applications of perovskite-phase metal oxide nanostructures // Material Matters. – 2010. – Vol. 5.2. – P. 50 – 54.
- [16]. Miller J.B. Ko E.I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method // Cat. Today. – 1997. – Vol.35. – P.269-292.
- [17]. Athayde D.D., Souza D.F., Silva A.M.A., Vasconcelos D., Nunes E.H.M., Diniz da Costa J.C., Vasconcelos W.L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods // Ceramic International. – 2016. – Vol. 42. – P. 6555 – 6571.
- [18]. Габдрашова Ш.Е. Разработка энергоемких составов для пиротехнических замедлителей: дис. ...докт. философ. (PhD): 6D073400. – Алматы, 2018. – 113 с.

Development and research of energy-intensive composition based on titanium diboride for pyrotechnic delays

Gabdrashova Sh.E., Bayseitov D.A., Rakhimova B.U., Tulepov M.I.

Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

ANNOTATION

In this paper, a pyrotechnic delay composition based on titanium diboride and barium chromate was developed. The combustion laws of the developed delay composition are investigated. The delay composition burns at a rate of 1.26 mm/sec, the combustion temperature of the composition is 1400–1500 °C. The combustion process of the BaCrO₄-TiB₂-C₆H₈N₂O₉ composition proceeds in the «gas-free» mode, because the burning rate does not depend on the pressure of the inert medium. The results of studies to determine the consist of the combustion product of the

sample $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ are presented. Spinel and perovskites $\text{Ba}(\text{B}_2\text{O}_4)$, $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$ and $\text{Ba}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_4)\text{O}_{13}$ were synthesized for the first time using pyrotechnic components. The developed composition is also not sensitive to mechanical influences, stable and can be used in sealed delay devices.

Keywords: pyrotechnic delays, pyrotechnic composition, titanium diboride, energy-intensive composition.

Пиротехникалық баяулатқыштар үшін титан дибориді негізіндегі энергия ауқымды құрам жасау және зерттеу

Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Рахимова Б.У., Тулепов М.И.

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті,
әл-Фараби даңғ. 71, Алматы қ., Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Бұл жұмыста титан дибориді мен барий хроматы негізінде энергияға бай құрам әзірленді. Әзірленген баяулатқыш құрамның жану заңдылықтары зерттелді. $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ құрамының жану процесі «газсыз» режимі бойынша өтеді, себебі жану жылдамдығы инертті ортаның қысымына тәуелді емес. $\text{BaCrO}_4\text{-TiB}_2\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ үлгісінің жану өнімінің құрамын анықтау бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Бірінші рет пиротехникалық компоненттерді қолдану арқылы шпинельдер мен перовскиттер $\text{Ba}(\text{B}_2\text{O}_4)$, $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$ және $\text{Ba}_2(\text{Cr}_2\text{Ti}_4)\text{O}_{13}$ синтезделді. Әзірленген құрам механикалық әсерлерге сезімтал емес, тұрақты және герметикалық баяулату құрылғыларында қолданылуы мүмкін.

Кілт сөздер: пиротехникалық баяулатқыштар, пиротехникалық құрам, титан дибориді, энергия ауқымды құрам.