

УДК: 662.221-222

## СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

А.Б. Сейсенова<sup>1,2</sup>, С.Х. Акназаров<sup>1,2</sup>, О.Ю. Головченко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

E-mail: z\_aknura@mail.ru

### Аннотация

В материале рассмотрены основные направления использования высокоэнергетических веществ и материалов в мирных целях, в основном в современной технике и технологиях, в промышленности. Особое внимание уделено проблемам применения высокоэнергетических твердых соединений в космической технике, в машиностроении, при получении новых и сверхтвердых материалов, а также недостатками существующих известных твердых соединений.

**Ключевые слова:** взрывчатые вещества, пиротехнические средства, ракетное топливо

### Введение

Использование достижений химии и технологии высокоэнергетических материалов в различных областях техники и народном хозяйстве позволяет не только резко повысить эффективность и экономичность многих технологий, но и создавать принципиально новые материалы, изделия и технологические процессы. Особенно широко такие исследования и разработки развернулись в последние годы в связи с конверсией оборонных предприятий и военной техники.

Поскольку пороха и взрывчатые вещества (ВВ) являются чрезвычайно компактными носителями энергии, не требующими для ее реализации сложных устройств, они давно используются для производства трудоемких работ, таких, как строительство дорог, дамб, плотин, прокладка туннелей, каналов, добыча полезных ископаемых. В самом деле, 200 г аммонита (ВВ на основе нитрата аммония), взрываясь со скоростью 5 км/с, развивают мощность, равную 21,5 млн л.с., в мгновенный отрезок времени, равный 5 "10- 5 с; 400 г тротила при взрыве в течение 9 "10- 5 с производят работу, эквивалентную одновременному усилию более миллиарда человек. Если не считать атомную энергию, то ни одна машина не в состоянии при равных массе и размерах развивать такую титаническую мощность. Недаром изобретение пороха, а затем и взрывчатых веществ считается одним из величайших достижений человечества.

В горном деле твердые высокоэнергетические материалы стали применять еще в XVII

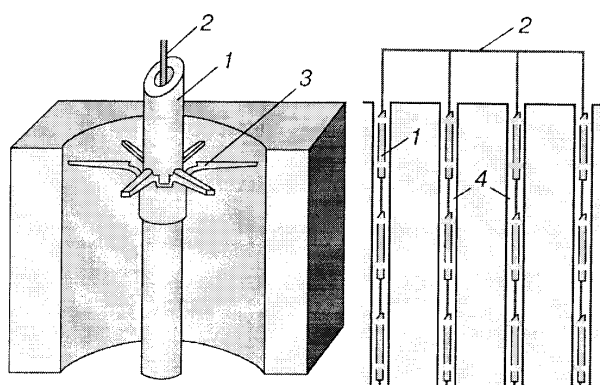
веке, однако широкое использование таких материалов для добычи полезных ископаемых началось только с появлением динамита, около 130 лет тому назад. В течение длительного времени горнодобывающая промышленность была практически единственным объектом мирного использования ВВ, и даже сейчас она является потребителем 80-90% всех промышленных ВВ. Без применения ВВ горные разработки практически невозможны. В частности, 3/4 всего угля добывается с помощью взрыва.

Техника взрывных работ при добыче полезных ископаемых относительно проста. В залежи руды или пласте угля пробуривают узкие наклонные, горизонтальные или вертикальные скважины (шпуры) длиной до 5 м. Заряд ВВ закладывают или заливают внутрь шпура, вставляют детонирующее устройство и производят взрыв. Так как условия взрыва могут быть весьма различными из-за вариации плотности залежей, степени насыщения их водой, необходимости получения кусков или блоков породы определенных размеров, то удовлетворить все эти требования с помощью лишь одного типа ВВ невозможно.

Например, при добыче декоративного камня, используемого при изготовлении памятников, художественных изделий, в облицовочных работах, обычные ВВ неприменимы из-за высокого бризантного (дробящего) действия. Поэтому до последнего времени в этих целях использовали дымный (черный) порох, при сгорании которого в замкнутом объеме давление нарастает значительно медленнее, чем при взрыве ВВ. При этом в откалываемой

породе не образуются трещины. Однако из-за большой опасности в обращении с черным порохом в настоящее время для этих целей и

пользуются специальные эластичные ВВ с низкими скоростями детонации 2-3 км/с (рис. 1).



1 – заряд, 2 – детонирующий шнур, 3 – центратор, 4 – шпуры

**Рис. 1.** Схема расположения эластичных трубчатых зарядов «Гранилен» в шпурах.

Незаменимы ВВ и при разведке земных недр. Разработка и использование быстрых, дешевых и надежных способов обнаружения полезных ископаемых в земной коре являются весьма актуальными задачами. Одним из самых эффективных геофизических методов разведки полезных ископаемых является сейсмический, основанный на закономерностях распространения в толще земной коры возбужденных взрывом упругих волн. С

помощью сейсморазведки ведут работы по поиску месторождений нефти и газа, угля, металлических руд, изучают обширные геологические массивы, составляют прогноз землетрясений и т.д. С помощью сейсморазведки во всем мире открыто и разведано множество месторождений, в частности нефтяных и газовых. [1]

Этот метод применяют также для интенсификации нефти и газодобычи.



**Рис. 2.** Газогенератор для интенсификации нефти и газодобычи.

Такие газогенераторы предназначены для разрыва и термогазохимической обработки нефтегазоносных пластов продуктами сгорания твердого топлива в целях восстановления или повышения фильтрационных свойств прискважинной зоны.

Эффект достигается благодаря одновременному механическому, тепловому и физико-

химическому воздействию пороховых газов на горные породы, насыщающие их жидкости и твердые отложения в прискважинной зоне и в трещинах [2].

Принцип сейсморазведки основан на различии в упругих свойствах горных пород, что приводит к изменению скорости распространения сейсмических волн.

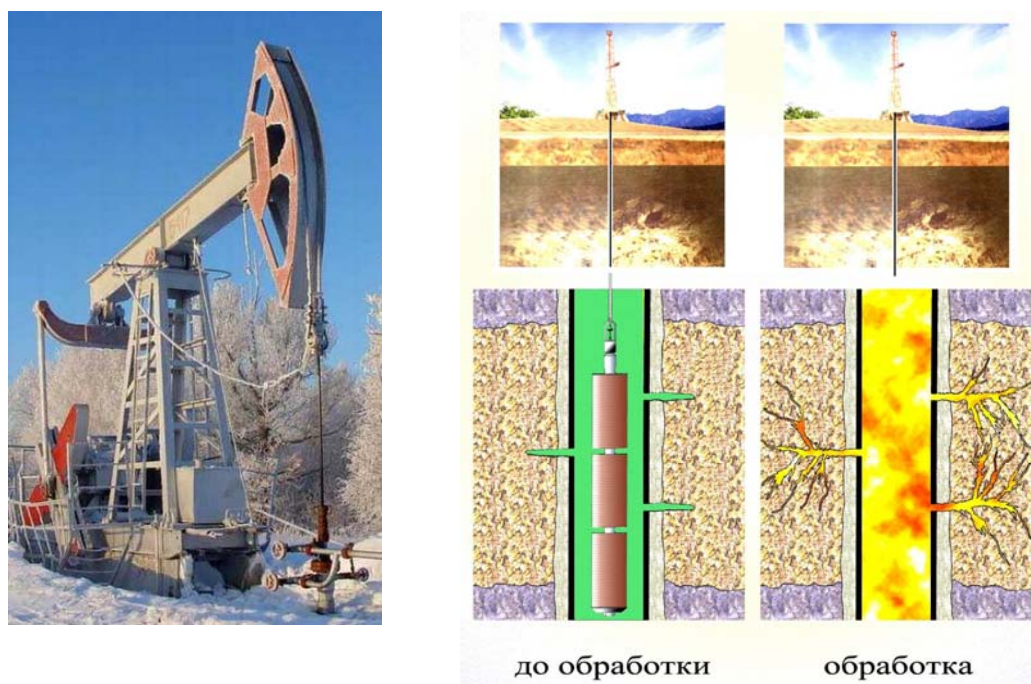


Рис. 3. Принцип работы газогенераторов для добычи нефти и газа.

Например, в граните она составляет около бкм/с, в каменной соли – 4км/с, в воде и песке – всего 1,5км/с. Встречая на своем пути поверхности, разделяющие породы, упругие волны отражаются от них, преломляются и частично возвращаются на поверхность Земли. Если на исследуемом участке расположить сейсмографы (специальные приборы, фиксирующие колебания почвы), то по времени прихода отраженных волн можно определить глубину и форму залегания различных горных пород.

Не менее важное и значимое для практики направление в использовании твердых материалов с высокоэнергетическими характеристиками – это его применения в областях касающихся министерства обороны, авиационном и космическом машиностроении.

Вывод космических аппаратов за пределы земной атмосферы и разгон до орбитальных скоростей требует огромных энергозатрат. Используемые в настоящее время топлива и конструкционные материалы ракет обеспечивают соотношение масс на старте и на орбите не лучше 30:1. Поэтому масса космической ракеты на старте составляет сотни и даже тысячи тонн. Отрыв такой массы от стартового стола требует превосходящей реактивной тяги двигателей. Поэтому основное требование к топливу первой ступени ракет – возможность создания значительной тяги при приемлемых габаритах

двигателя и запасах топлива. Тяга прямо пропорциональна удельному импульсу и массовому расходу топлива. Т.е. топлива с высоким удельным импульсом требуется меньше для вывода на орбиту равной нагрузки. Удельный импульс обратно пропорционален молекулярному весу продуктов горения, что означает низкую плотность высокоэффективного топлива и, соответственно, значительный объем и вес конструкции двигателя и топливной системы. Поэтому при выборе топлив ищут компромисс между весом конструкции и весом топлива. На одном конце этого выбора находится топливная пара водород + кислород с наивысшим удельным импульсом и низкой плотностью. На другом конце находится твердое топливо на основе перхлората аммония с низким удельным импульсом, но высокой плотностью. [3].

Стратегия развития оборонно-промышленного комплекса требует развития и внедрения приоритетных технологий, синтеза новых функциональных материалов, с использованием казахстанского сырья. Министерство обороны Республики Казахстан требует разработку и создание собственных новых технологий по созданию твердого ракетного топлива. Разработка физико-химических основ твёрдых веществ или смеси отдельных веществ, способных гореть выделяя при этом большое количество газообразного рабочего тела, нагретого до высокой температуры, для

улучшения реактивной тяги остается актуальной и важнейшей проблемой.

### Основная часть

Повышение энергетических характеристик высокоэнергетических материалов (ВЭМ) в последние 40 лет связано с использованием порошков металлов (в основном алюминия) в качестве одного из основных компонентов, весовое содержание которого в твердых материалах достигает 22 %. Опыт использования, а также обширные экспериментальные и теоретические исследования таких соединений, проводившиеся в России, США, Западной Европе, Японии и Китае, выявили ряд их недостатков, обусловленных недогоранием металла, двухфазными потерями удельного импульса тяги двигателя и эрозионным воздействием на стенки соплового блока [4].

Недостатками известных твердых соединений помимо перечисленного являются:

- низкая термическая устойчивость ряда солей, в частности хлоратов и перхлоратов;
- взрывоопасность некоторых окислителей, в известных условиях и без смешения с горючим;
- некоторые окислители являются дефицитными и дорогостоящими.

Основными показателями эффективности горения твердых соединений является скорость истечения продукта при его сгорании и возникающая при этом высокая энергия, при этом отсутствие детонирующих эффектов [5].

Все процессы горения (стадия инертного прогрева, стадия разложения компонентов твердых соединений, стадия химического взаимодействия газообразных окисления горючих элементов) протекают одновременно и практически не разделены на пространственные зоны у поверхности горящего твердого соединения. Высокое содержание в продуктах твердых частиц снижает влияние давления на скорость горения изделия. Для уменьшения влияния случайных перепадов давления и начальной температуры на скорость горения и колебания тяги, используют катализаторы. Чаще всего в качестве катализаторов горения выступают минеральные или органические соединения переходных металлов. Например: оксид железа, оксид хрома, бихромат свинца, оксид

свинца, карбонат свинца, ферроцен, триацетилацетонаты кобальта и хрома и др.

В любом случае, повышение давления в области горения приводит к некоторому увеличению скорости горения. При некоторых условиях это может привести к разрушению корпуса реактора.

Факторы, влияющие на величину скорости горения:

- Фракционный размер частиц окислителя и металлического горючего
- Состав твердых соединений.
- Влияние начальной температуры
- Влияние давления в камере сгорания
- Влияние технологических добавок
- Влияние скорости газового потока, обдувающего горящую поверхность изделия.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – это новая эффективная технология, базирующаяся на режиме протекания экзотермических реакций, в котором тепловыделение локализовано в узком слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [6]. Скорость горения этих процессов 0,1-120 см/с, температура горения в неорганических системах (2300-3800 К), в органических 70-250 °С. СВС-реакции протекают исключительно в экзотермических системах и по механизму преобладают окислительно-восстановительные реакции.

Первыми разновидностями твердых соединений с высокими энергетическими показателями были именно твердые материалы. В качестве рабочего вещества использовался белый порошок. Основные специфические требования, предъявляемые к твердым соединениям – равномерность распределения компонентов и, следовательно, постоянство физико-химических и энергетических свойств в блоке, устойчивость и закономерность горения в камере реактора [7-9]. Значительное увеличение удельного импульса твердого соединения произошло с применением перхлората аммония и полибутадиена, а в состав введено дополнительное горючее в виде порошкообразного алюминия. Почти все современные реакторы содержат заряды, изготовленные из перхлората аммония, алюминия и полимеров бутадиена.

Казахстан не имеет своего собственного производства твердого ракетного топлива. В то же время, в Казахстане имеет место авиационное и космическое применение, включая Министерство Обороны. Все возрастающее значение в мире ракетной и космической от-



расли требует развития и внедрения собственной технологии в этом направлении.

Создание нового поколения высокоэнергетических твердых материалов требует поиска новых альтернативных подходов, в качестве которых наиболее перспективными представляются разработка твердых соединений с принципиально новыми рецептурами окислителей и горючих, а также применение в составе ВЭМ ультрадисперсных порошков (УДП) металлов, размеры частиц которых на порядки ниже, чем у штатных порошков.

Создаваемое твердое соединение имеет принципиально новые физико-химические свойства, которые и дают возможность их широкого использования в современных отраслях высоких технологий. Не менее важное и значимое для практики направление в использовании твердых материалов с высокоэнергетическими характеристиками – это его применения в областях касающихся министерства обороны, авиационном и космическом машиностроении. А также в качестве современных твердых топлив позволяет значительно увеличить дальность полета реактивных снарядов. Однако с увеличением дальности стрельбы, накопленные отклонения движения ракеты, вызванные различными причинами, значительно увеличивают рассеивание снарядов в поле поражения, что приводит к уменьшению плотности огня и соответственно снижает эффективность ведения огня.

Наиболее важными причинами увеличения рассеивания реактивных снарядов являются внутрибаллистические характеристики твердотопливного реактивного двигателя, которые являются функцией макрокинетических характеристик процессов горения твердых композитов.

Гомогенные соединения, которые используются в традиционных реактивных системах, имеют привлекательность в виду сравнительно простой технологии изготовления моноблочных высокоэнергетических изделия, отсутствием значительного количества шлаков и конверсией всей массы порохового заряда в газообразные продукты. Однако, для этих материалов существуют специфические характеристики, которые несколько ухудшают комплексные внутрибаллистические характеристики изделия:

➤ Очень узкая линейная зона функции горения, описываемая соотношением

Зельдовича-Вейли, которая находится в диапазоне 10-20 МПа и выше.

➤ Низкая временная химическая стабильность пироксилиновых композиций и в частности высокоэнергетических соединений на основе твердых материалов, обусловленная естественным разложением нитроэфиров целлюлозы с накоплением кислых продуктов разложения.

➤ Очень высокая чувствительность внутрибаллистических характеристик гомогенного соединения к начальной температуре блока, что связано с малым температурным интервалом между температурой окружающей среды и началом процессов термokatалитического разложения и возгонки полупродуктов горения пироксилино-нитроглицериновых композиций обычно начинающихся при 120-300 °С.

➤ Сравнительная низкая плотность и низкая калорийность гомогенных соединений не обеспечивает достаточное количество энергосодержания газообразных продуктов горения, которое является рабочим телом. Кроме того, продукты горения гомогенных соединений имеют низкую температуру начала ионизации, что ограничивает целесообразность увеличения калорийности гомогенных материалов. [10].

Принципиальное отличие и новизна идеи разработки новых высокоэнергетических веществ от существующих аналогов заключается в том, что достижения химической технологии и теории процессов горения позволяют разработать твердые новые соединения с увеличенными значениями удельного импульса. Наиболее перспективными для исследования являются смесевые и гибридные материалы, позволяющие в широких пределах регулировать оптимальные показатели внутрибаллистических характеристик процессов горения за счет рецептуры и способа изготовления высокоэнергетического изделия, как в инертном состоянии, так и в рабочем. Уже известные на настоящий момент рецептуры смесевых изделий имеют значения удельного импульса более 200-220 с., широкий интервал линейного участка закона горения, отработанные методики приготовления пороховых шашек. Перечисленные особенности позволяют сформулировать направление исследования и сконцентрировать накопленные теоретические знания и практический опыт на разработку стабильных и прогнозируемых смесевых изделия с

расширенными эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, научная новизна заключается в том, что возникает необходимость получения новых данных о термодинамических и макрокинетических параметрах, синтезированных новых композиционных систем твердого соединения, а также о динамике изменения текстурных характеристик высокоэнергетических материалов в зависимости от режимных параметров синтеза с последующей активацией разными способами реактивной тяги синтезированных материалов.

Комплексность планируемых научно-исследовательских работ в этой области обеспечиваются созданием безотходной отечественной технологии переработки минерального и техногенного сырья и синтеза твердого соединения с улучшенными показателями реактивной тяги. Кроме того, результаты такой работы могут быть использованы и направлены на развитие смежных областей науки и техники: СВС технологии, нанотехнологии, авиационной и космической технологии, а также для целей Министерства Обороны. По показателям и качеству изучаемые системы будут не хуже лучшим образцам импортного производства, что обеспечивает возможность импортозамещение продукции из-за рубежа на собственное, более дешевое. Казахстан и его соседние страны нуждаются в новых композиционных материалах, которые имеют высокоэнергетические характеристики.

## Выводы

Разработка научных основ и синтез инновационных видов твердых соединений, включая методологию научных исследований, своевременна.

В отличие от существующих методов синтеза наиболее актуальным и перспективным является послойное горение материалов в режиме СВС. В экспериментах СВС определяется режим распространения фронта горения и легко измеряемых характеристик: скорость фронта, тип горения, максимальную температуру горения. Для определения возможности протекания процесса горения в СВС режиме используемого состава твердого соединения необходимы будут проведены термодинамические расчеты для реакций, проходящих при процессе горения системы, исследованы фак-

торы, влияющие на показатели эффективности твердых соединений.

Критическими точками является изменение режима распространения фронта горения в зависимости от таких характеристик как скорость горения заряда, зависящая от состава, структуры топлива, температуры, давления в камере сгорания, скорости движения продуктов сгорания вдоль поверхности горения и других факторов. Для получения зарядов твердого реактивного топлива с требуемыми параметрами горения будут произведены термодинамические расчеты, подобраны составы топлива, обеспечивающие необходимые технологические характеристики его горения (температура, скорость, тяга).

Важным моментом данной работы является информация об использовании собственно сырья РК для твердых соединений с улучшенными показателями в режиме само распространяющегося высокотемпературного синтеза. При создании этих материалов необходимо учитывать экологический фактор - использование в качестве исходных компонентов не токсичные или низкотоксичные составляющие.

Полученные новые экспериментальные результаты могут быть использованы в развитии теоретических основ применения нового класса ВЭМ в энергоустановках разного назначения (ракетно-космической техники, средств вооружения, пиротехники, газогенераторах, регулируемых ракетных двигателях на твердых топливах). Замена штатного металлического порошка на ультрадисперсный в составе ВЭМ приводит к уменьшению времени задержки воспламенения и повышению скорости горения, снижению дисперсности конденсированных продуктов сгорания.

Разработанные физико-химические основы горения смеси отдельных твердых веществ в СВС режиме послужат основой для развития прикладных исследований в области химических технологий, нанотехнологий и нанотехнологии. На основании проведенных исследований необходимо рассчитать технологические параметры синтеза твердого соединения, получит развитие авиационное и космическое ракетостроения, оборонная промышленность, что будет способствовать социальному и экономическому улучшению ситуации в республике. Социальный и экономический эффект при реализации результатов работ в этой области заключается в создании инфраструктуры,

обеспечивающей развитие, интеграцию и социализацию населения, появиться возможность создания новых рабочих мест, поступление средств за счет налогов в местный и республиканский бюджет, подготовка специалистов в области химии и физики.

### Литература

1. Целинский И.В. Применение высокоэнергетических материалов в технике и народном хозяйстве. М.: Химия. – 1997.
2. Сакович Г.В., Жарков А.С., Высокоэнергетические материалы ради мира и для мирной жизни. М.: Наук. – 2015.
3. <https://ru.wikipedia.org>
4. Горение порошкообразных металлов в активных средах / Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Короткое А.И. М.: Наука, 1972. – 294 с.

5. Силантьев И.А. Твердые ракетные топлива». М.: Воениздат. – 1964. – 80 с.

6. Ракетные топлива. Под. ред. Я.М. Паушкина, А.З. Чулкова. М.: Мир. –1975. – 189 с.

7. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Под. ред. Левашова. М.: Бином. – 1999. – 176 с.

8. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Под. ред. Глушко В.П. М.: Москва. – 1971. – 265 с.

9. Сарнер С. Химия ракетных топлив. Пер. с англ. М.: Мир. – 1969. – 488 с.

10. Цуцуран Н.В., Петрухин Н.В., Гусев С.А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: МО РФ. – 1999. – 201 с.

---

## SYNTHESIS OF SOLID COMPOUNDS WITH HIGH ENERGY CHARACTERISTICS

A.B. Seisenova<sup>1,2</sup>, S.Kh.Aknazarov<sup>1,2</sup>, O.Yu. Golovchenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems

E-mail: z\_aknura@mail.ru

### Annotation

The material considers the main directions of using high-energy substances and materials for peaceful purposes, mainly in modern technology and technologies, and in industry. Particular attention is paid to the problems of using high-energy solid compounds in space technology, in machine building, in the production of new and superhard materials, as well as the shortcomings of existing known solid compounds.

**Keywords:** explosives, pyrotechnics, propellants

---

## ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯ СИПАТТАМАЛАРЫ БАР ҚАТТЫ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

А.Б. Сейсенова, С.Қ. Ақназаров, О.Ю. Головченко

<sup>1</sup>аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

<sup>2</sup>Жану проблемалар институты

E-mail: z\_aknura@mail.ru

### Түйіндеме

Ұсынылып отырған материалда жоғары энергетикалық сипаттамаларға ие қатты заттардың бейбіт мақсатта, негізінен заманауи техника мен технологияда, өндірісте қолданылуы турады жазылған. Жоғары энергетикалық қатты заттарды ғарыш техникасында, машина жасау өнеркәсібінде, қолданудың қиыншылықтарына айрықша көңіл бөлінген. Сондай-ақ белгілі қатты қосындылардың кемшіліктері де ескерілген.

**Түйінді сөздер:** жарылғыш заттар, пиротехникалық ресурстар, зымыран отыны