

В. К. Мингазова, Л. К. Фомичева, А. В. Косточко

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛИТЕЛЯ И НИТРАМИНА. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ключевые слова: термостойкость, характеристики термического разложения, термодинамические расчеты.

Термодинамическими расчетами определены границы содержания компонентов бинарного наполнителя (окислитель-нитрамин) в составах на основе термопластичного связующего. Проведены исследования характеристик термического разложения бинарного наполнителя методом ДСК. Показана термическая совместимость выбранных компонентов.

Keywords: heat resistance, thermal decomposition characteristics, thermodynamic calculations.

Thermodynamic calculations determine the optimum ratio of the components in the binary filler (oxidant and nitramin) compositions based on thermoplastic binder. Were investigated of the thermal decomposition characteristics of the binary filler on the DSC. Was defined the thermal compatibility of selected components.

К зарядам, применяемым в нефтяных скважинных системах, предъявляют повышенные требования, связанные с улучшением эксплуатационных характеристики, в том числе по термостойкости.

При разработке предлагаемых составов помимо достижения требуемого уровня термостойкости исходили также из необходимости обеспечения повышенных энергетических характеристик в сравнении с ранее разработанными составами на основе термопластичного связующего и моноокислителей (перхлората аммония – ПХА и перхлората калия - ПХК) или их смесей [1-5].

По результатам проведенных термодинамических расчетов были определены границы содержания отдельных компонентов для обеспечения заданных энергетических характеристик композиций. В табл. 1 и 2 приведены значения работоспособности («силы» $f_{расч.}$), температуры горения $T_{расч.}$ и объема газообразных продуктов $V_{г.ф.}$ предлагаемых составов, рассчитанные для постоянного объема и при давлении $P = 100$ МПа.

Согласно полученным расчетам введение в состав на основе ПХА малых количеств нитрамина (от 5 до 15%) способствует увеличению «силы» $f_{расч.}$ более чем на 20% при сохранении температуры горения $T_{расч.}$ состава и объема продуктов сгорания $V_{г.ф.}$ в пределах допустимых значений (табл. 1).

Таблица 1 - Влияние содержания наполнителя на термодинамические характеристики

Бинарный наполнитель	Соотношение компонентов, %	$f_{расч.}$, кДж/кг	$T_{расч.}$, К	$V_{г.ф.} \cdot 10^2$, л/кг
ПХА/нитрамин	70/0	855,3	1855,2	6,78
	70/10	1039,3	2411,2	8,3
	70/15	1147,9	2775,5	9,2
	75/0	836,3	2105,2	7,43
	75/5	1045,7	2438,5	8,4
	75/10	1130,8	2816,9	9,2

Замена части ПХА на нитрамин (до 75% масс.) в составах, при 80%-ом содержании наполнителя, приводит к увеличению «силы» (до

13%), при этом температура горения $T_{расч.}$ и объем газообразных продуктов $V_{г.ф.}$ остаются в пределах допустимых значений при любом соотношении ПХА- нитрамин.

В высоконаполненных составах (содержание наполнителя 85%) замена ПХА на нитрамин от 30 до 80% масс. обеспечивает требуемые показатели по всем рассматриваемым характеристикам - $f_{расч.}$, $T_{расч.}$ и $V_{г.ф.}$ (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние соотношение компонентов наполнителя на термодинамические характеристики

Содержание наполнителя	Соотношение компонентов, %	$f_{расч.}$, кДж/кг	$T_{расч.}$, К	$V_{г.ф.} \cdot 10^2$, л/кг
ПХА/ нитрамин 80%	80/0	924,7	2452,0	8,26
	75/5	1045,7	2442,2	8,36
	70/10	1039,6	2412,2	8,32
	60/20	1035,6	2351,0	8,22
	50/30	1022,9	2293,4	8,12
	40/40	1018,4	2239,0	8,02
	30/50	1005,7	2188,0	7,91
	20/60	1001,2	2140,3	7,8
	10/70	988,9	2096,2	7,72
	5/75	982,9	2075,7	7,67
ПХА/ нитрамин 85%	85/0	1009,6	2867,7	9,09
	80/5	1127,2	2858,3	9,2
	75/10	1131,4	2818,0	9,19
	65/20	1120,0	2739,7	9,1
	55/30	1116,9	2665,1	9,0
	45/40	1112,7	2594,1	8,9
	35/50	1099,4	2527,0	8,79
	25/60	1094,9	2463,5	8,68
	15/70	1089,2	2403,6	8,57
	5/80	1075,2	2347,0	8,46

Кроме того, замена части перхлоратного наполнителя на нитрамин обеспечивает уменьшение количества агрессивных газообразных продуктов сгорания, что имеет немаловажное значение при рассмотрении возможности применения таких составов в ствольных системах.

Проведенный термодинамический расчет позволил обозначить границы содержания компонентов бинарного наполнителя (окислитель-нитрамин) и можно определить условиями:

1. Введение нитрамина в наполнитель целесообразно в количестве 5-10% масс. при содержании ПХА 70-75%;

2. Замена части ПХА на нитрамин оптимально в пределах 40-50% , с учетом стехиометрического соотношения, в высоконаполненных составах (при содержании бинарного наполнителя 80-85%) на основе термопластичного связующего.

Термический анализ является наиболее быстрым и доступным способом первоначальной оценки термической стабильности разрабатываемых композиций. Кроме того, характеристики термического разложения играют важную роль в процессе воспламенения и горения пороховых составов. В связи с чем, с целью оценки термической совместимости выбранных компонентов методами дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и термогравиметрическим анализом (ТГА) на современном оборудовании METTLER TOLEDO были исследованы композиции на основе бинарного наполнителя ПХА- нитрамин при различном соотношении. В процессе опытов навески исследуемых составов массой до 5 мг нагревали от комнатной температуры до 250°C со скоростью 10°C/мин в кислородной среде. В табл. 3 представлены значения температур начала разложения $T_{раз.}$, начала интенсивного разложения $T_{и.раз.}$, максимальной температуры разложения T_{max} и энтальпии разложения ΔH композиций на основе наполнителя ПХА-нитрамин при оптимальном, с точки зрения термодинамических расчетов, их соотношении.

Таблица 3 – Значения термических характеристик бинарных композиций

Наполнитель	$T_{раз.}$, °C	$T_{и.раз.}$, °C	T_{max} , °C	ΔH , кДж/кг
ПХА/нитрамин 35/50	209,65 229,29	211,05 230,79	218,13 237,09	86,18 185,04
ПХА/нитрамин 70/15	204,41 261,62	205,09 292,87	206,91 -	55,54 -
ПХА/нитрамин 75/10	201,69 264,55	203,94 290,48	210,63 -	64,54 -

Проведенный анализ показал, что температура начала разложения рассмотренных композиций несколько ниже температуры разложения состава на основе ПХА ($T_{и.раз.} = 230^{\circ}\text{C}$) и определяется температурой разложения менее стойкого индивидуального компонента.

Термическую совместимость выбранных компонентов также проводили оценкой температуры, при которой наблюдалась 1%-ая потеря веса ($T_{w1\%}$); оценкой потери веса при температуре начала разложения ($W_{Траз.}$) и температуре начала интенсивного разложения ($W_{Ти.раз.}$).

Согласно полученным данным (табл. 4), у всех рассмотренных композиций на основе бинарного наполнителя 1%-ая потеря веса наблюдается при одинаковой температуре, но

можно отметить, что у смеси, содержащей 75% ПХА и 10% нитрамина она несколько выше. У композиции, содержащей меньшее количество нитрамина, зафиксированы наименьшие значения потерь в весе при температурах начала разложения, интенсивного разложения и максимальной температуре разложения. С увеличением содержания нитрамина наблюдается увеличение значения убыли массы W при всех наблюдаемых температурах.

Анализируя полученные результаты можно сказать, что практически у всех рассмотренных композиций температура разложения лежит в области температур разложения индивидуальных компонентов, т.е. определяющей стадией разложения составов на основе бинарного наполнителя и термопластичного связующего по данным ТА является распад менее стойкого компонента.

Таблица 4 – Убыль массы смесей по температурам

Соотношение компонентов, %	$T_{w1\%}$, °C	Убыль массы по температурам		
		$W_{Траз.}$, %	$W_{Ти.раз.}$, %	$W_{Тmax}$, %
ПХА/нитрамин 0/85	204,11	1,5	7,27	29,4
ПХА/нитрамин 35/50	204,91	2,26	2,38	10,15
ПХА/нитрамин 70/15	202,99	1,31	1,58	3,68
ПХА/нитрамин 75/10	207,10	0,85 8,52	1,14 8,81	2,27

Таким образом, проведенные исследования можно свести к заключению о термической совместимости выбранных компонентов, определению оптимальных соотношений компонентов в бинарном наполнителе (окислитель-нитрамин), коррелирующих с термодинамическими характеристиками, и показать принципиальную возможность создания термостойких композиций с повышенным уровнем высокоэнергетических характеристик на основе бинарного наполнителя.

Литература

1. Патент №2184719 РФ. Состав для термостойкого блочного заряда и способ его изготовления. Авторы: А. В. Косточко, Л. К. Фомичева, Ю. М. Филиппов и др., 2002.
2. Патент № 2281932 РФ. Состав термостойкого блочного заряда. Авторы: А. В. Косточко, Л. К. Фомичева, Ю. М. Филиппов, В. К. Мингазова [и др.]. 2006.
3. Косточко А. В., Фомичева Л. К., Сопин В. Ф. Новые высокие технологии повышения эффективности нефтеотдачи с помощью энергетических конденсированных систем: материалы Первого Междунар. конгресса «Новые высокие технологии для нефтегазовой промышленности и энергетике будущего», Тюмень, 1996.
4. Косточко А. В. Перспективные заряды блочной конструкции для нефтяных скважинных систем / А. В. Косточко, Л. К. Фомичева, В. К. Мингазова // Материалы Всеросс. конф. «Энергетические

конденсированные системы» г. Черноголовка // М.: «Янус-К», 2004, С. 191.

5. Фомичева Л. К. Термостабильность и характеристики прогретого слоя термостойких высоконаполненных составов на основе термопластичного связующего / Л. К. Фомичева, В. К. Мингазова, А. В. Косточко // Матер.

IV Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы» г. Черноголовка // М.: «Янус-К», 2008, С. 176.

6. Косточко А. В. Успехи в создании термостойких порохов и применение их в нефтедобывающей промышленности // Вестник Казан. технол. ун-та. - № 4. - 2009. – С. 158-170.

© **Л. К. Фомичева** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. каф. ХТВМС КНИТУ, gibadullin@kstu.ru; **В. К. Мингазова** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. той же кафедры; **А. В. Косточко** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ХТВМС КНИТУ.