

Регулирование скорости горения пиротехнического состава на основе магнезия и нитрата натрия добавками различной природы и дисперсности

© С.В. Шибанов¹, Д.А. Ягодников², В.И. Сарабьев¹,
Г.А. Данилова¹, В.С. Качаун¹

¹ФНПЦ «НИИ прикладной химии», Московская обл.,
г. Сергиев Посад, 141313, Россия

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены результаты экспериментального исследования влияния добавок неорганических фторсодержащих соединений и оксида железа различной дисперсности на характеристики горения высокометаллизированного пиротехнического состава на основе магнезия и нитрата натрия. Приведены степенные законы скорости горения исследуемых составов в зависимости от природы добавки и указана степень увеличения скорости горения при различном содержании добавки. Установлено, что эффект увеличения скорости горения в случае повышенного давления при прочих равных условиях вызван в основном значительным увеличением показателя степени в законе скорости горения. Показана возможность регулирования скорости горения введением необходимого количества добавки.

Ключевые слова: пиротехнический состав, фториды металлов, ультра- и нанодисперсные порошки, скорость горения.

Смеси порошков магнезия и нитрата натрия служат основой для большой номенклатуры пиротехнических составов, используемых в изделиях различного назначения. Для выполнения технических требований, предъявляемых к каждому изделию, скорость горения определяется на этапе разработки пиротехнического состава и должна оставаться постоянной при неизменной рецептуре и технологии производства.

Часто на практике возникает необходимость в регулировании скорости горения пиротехнического состава без изменения его энергетических характеристик, например для изменения времени работы изделия.

Один из универсальных способов регулирования процессов горения пиротехнических систем — введение небольшого количества добавок (1...3 %), способных оказывать значительное влияние на скорость горения и не ухудшающих существенно остальные характеристики [1]. Для пиротехнических составов на основе магнезия и нитрата натрия (НН) такими добавками являются фториды металлов и оксид железа [2].

В данной работе исследованы зависимости скорости горения от давления для пиротехнического состава с добавками (сверх 100 %) высокодисперсных порошков (удельная площадь поверхности $S_{уд} = 0,6...1,0 \text{ м}^2/\text{г}$) фторидов металлов, оксида железа, а также гаксафторалюмината натрия (криолит). Приведены также данные для со-

ставов с добавками ультра- и нанодисперсных порошков фторида натрия (УДФН) и оксидов железа (УДОЖ-К и УДОЖ-Э) с удельной площадью поверхности $S_{уд} > 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Дисперсность частиц горючего и окислителя для всех составов составляла $\sim 60 \dots 70 \text{ мкм}$.

Порошки УДФН и УДОЖ-К были получены по криохимической вакуумсублимационной технологии в университете «МАМИ» [3], а порошок УДОЖ-Э — по технологии электродуговой плазменной переконденсации в Военной академии РВСН им. Петра Великого [4]. Порошок УДОЖ-К получен нагреванием выше температуры разложения ($250 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$) ультра- и нанодисперсного нитрата железа (III), изготовленного аналогично порошку УДФН. Основные физико-химические свойства добавок [5, 6] представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства применяемых добавок

Вещество	Молярная масса, г/моль	Массовая доля фтора, %	Плотность, г/см ³	Температура плавления	°C кипения
LiF	25,94	73,2	2,64	849	1 700
NaF	41,99	45,2	2,79	996	1 700
MgF ₂	62,30	61,0	3,13	1263	2 250
CaF ₂	78,08	48,7	3,18	1418	2 500
ZnF ₂	103,38	36,8	4,84	872	1 505
BaF ₂	175,34	21,7	4,83	1370	2 250
NiF ₂	96,70	39,3	4,63	1283	1 474
AlF ₃	83,98	67,9	3,07	1280 (возг.)	—
FeF ₃	112,84	50,5	3,87	1027	1 327
Na ₃ AlF ₆	209,94	54,3	2,90	1009	1 200 (разл.)
Fe ₂ O ₃	159,69	—	5,25	1565 (разл.)	—

Влияние добавок на скорость горения состава исследовались с применением цилиндрических образцов диаметром 20 мм, забронированных по боковой поверхности и одному из торцов. Образцы были изготовлены методом глухого прессования и имели коэффициент уплотнения $0,95 \dots 0,97$. Подготовленные образцы испытывали в генераторе ГД-2М при фиксированных значениях избыточного давления, создаваемого постоянным наддувом воздуха в камеру генератора. Время горения состава определяли по изменению давления p в камере генератора в процессе горения образца.

Значения скорости $U_{0,1}$, $U_{2,0}$, $U_{7,0}$ горения составов, содержащих 1 % указанных добавок, соответственно при атмосферном давлении, давлениях 2,0 и 7,0 МПа и полученные законы скорости горения вида $U_0 p^v$ для этого диапазона значений давлений приведены в табл. 2.

Коэффициент Z показывает степень увеличения скорости горения относительно базового (без добавок) варианта при давлениях 2,0 и 7,0 МПа. Для количественной оценки степени изменения скорости горения при изменении давления определено отношение $U_{7,0}/U_{2,0}$, обозначенное как η . Эффект действия добавок представлен на рис. 1.

Характеристики горения пиротехнических составов с различными добавками

Добавка	Закон скорости горения	Скорость горения, мм/с			$Z_{2,0}/Z_{7,0}$	η
		$U_{0,1}$	$U_{2,0}$	$U_{7,0}$		
Без добавки	$11,6p^{0,197}$	11,5	20,9	26,8	1,00/1,00	1,28
LiF	$7,7p^{0,404}$	15,8	25,8	42,8	1,23/1,60	1,66
NaF	$9,4p^{0,320}$	14,5	24,5	36,6	1,17/1,37	1,49
УДФН	$6,7p^{0,423}$	—	23,8	40,3	1,13/1,50	1,70
MgF ₂	$11,2p^{0,271}$	11,7	25,2	35,4	1,21/1,32	1,40
CaF ₂	$11,1p^{0,294}$	12,5	26,8	38,7	1,28/1,44	1,44
ZnF ₂	$10,5p^{0,295}$	12,3	25,4	36,8	1,22/1,37	1,45
BaF ₂	$9,4p^{0,328}$	15,6	25,1	37,9	1,20/1,41	1,51
NiF ₂	$9,5p^{0,295}$	15,3	23,0	33,3	1,10/1,24	1,45
AlF ₃	$12,9p^{0,236}$	12,9	26,2	35,3	1,25/1,32	1,35
FeF ₃	$14,2p^{0,198}$	12,5	25,6	32,9	1,22/1,23	1,29
Na ₃ AlF ₆	$16,3p^{0,164}$	12,0	26,6	32,7	1,27/1,22	1,23
Fe ₂ O ₃	$7,66p^{0,235}$	7,2	15,5	20,8	0,74/0,78	1,34
УДОЖ-Э	$11,1p^{0,191}$	13,8	19,7	25,1	0,94/0,94	1,27
УДОЖ-К	$10,2p^{0,215}$	13,5	19,5	25,5	0,93/0,95	1,31

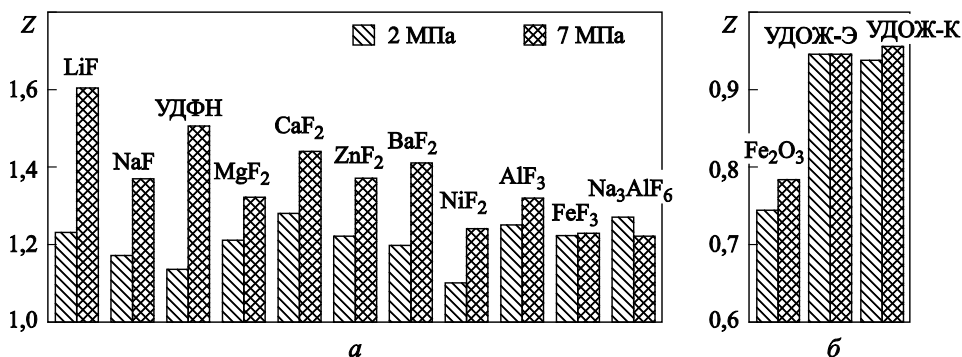
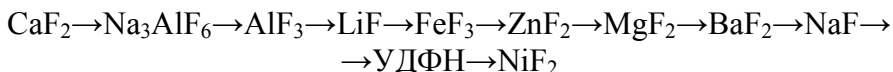
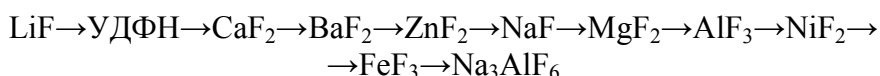


Рис. 1. Степень увеличения скорости горения при добавлении фторидов металлов (а) и оксида железа (б) при давлении 2,0 и 7,0 МПа

Для всех вариантов с добавками фторидов отчетливо проявляется эффект увеличения скорости горения как при повышенных давлениях, так и при атмосферном. По результатам экспериментов видно, что этот эффект при давлении 2,0 МПа в случае использования в качестве добавки фторида кальция имеет максимум и снижается в случае применения других добавок в таком порядке:

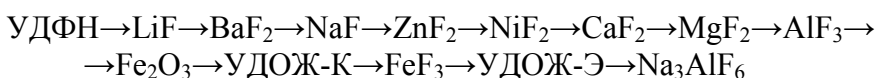


В испытаниях при давлении 7,0 МПа наибольшая скорость горения получена для состава с добавкой фторида лития. По уменьшению эффективности все добавки можно расположить в такой последовательности:



Использование в составах добавок оксида железа различной дисперсности при повышенном давлении приводит к снижению скорости горения до 30 %. Однако при атмосферном давлении (см. табл. 2) добавки ультра- и нанодисперсных оксидов железа УДОЖ-Э и УДОЖ-К незначительно повышают скорость горения составов данного типа.

Максимальное значение показателя v в законе скорости горения составов получено при использовании добавки УДФН (см. табл. 2), что обуславливает 70%-ное изменение скорости горения в интервале значений давления 2,0...7,0 МПа. По степени уменьшения эффективности влияние остальных добавок на показатель v можно выразить следующим образом:



Значительный интерес для разработчиков новых пиротехнических составов на основе магнезия и НН представляют зависимости скорости горения от количества используемой добавки при различном давлении. Однако количество используемой добавки не должно быть более 3 %, поскольку это приводит к существенному снижению значений остальных характеристик состава.

Прирост скорости горения составов при введении добавок фторидов лития, натрия, кальция, магнезия, цинка, железа, алюминия, криолита и УДФН в количестве C_x от 1...3 % при давлениях 2,0 и 7,0 МПа представлен на рис. 2, а значения показателя v в законе скорости горения — на рис. 3.

С увеличением содержания указанных добавок скорость горения при повышенном давлении в основном увеличивается и для большинства исследованных фторидов зависимость имеет экстремальный характер (см. рис. 2). С увеличением давления максимум скорости горения составов смещается в сторону большего содержания фторида.

Как видно из рис. 3, для каждого фторида характерен свой интервал изменения показателя v в законе скорости горения пиротехнических составов данного типа. По сравнению с составом без добавки большинство исследованных фторидов значительно повышают величину показателя v , а наиболее сильные изменения значения v наблю-

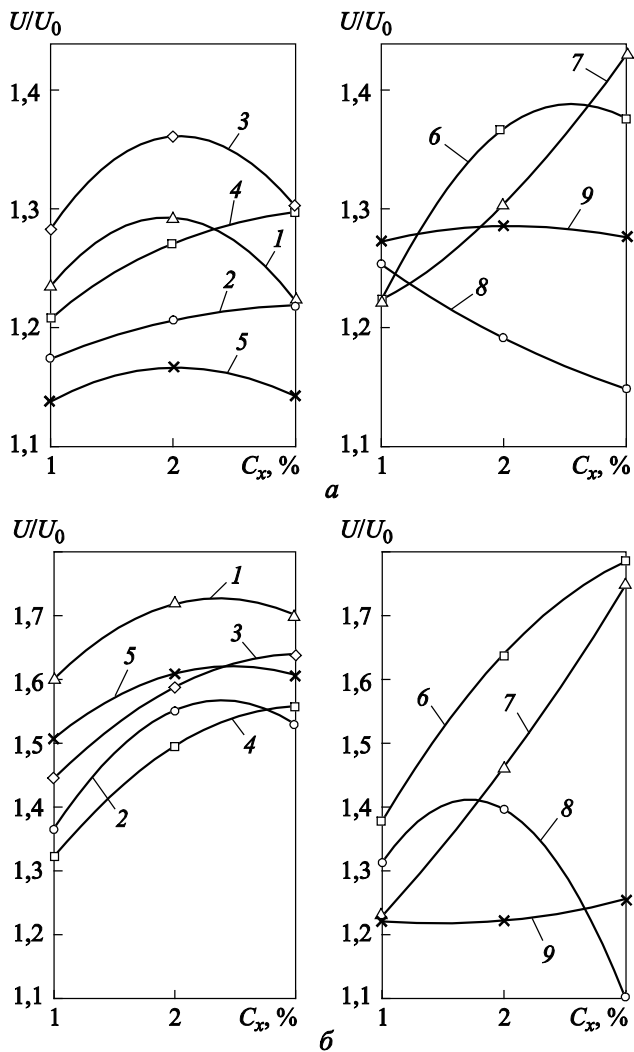


Рис. 2. Относительная скорость горения составов при давлениях 2,0 (а) и 7,0 МПа (б) с добавками следующих фторидов: 1 — LiF; 2 — NaF; 3 — CaF₂; 4 — MgF₂; 5 — УДФН; 6 — ZnF₂; 7 — FeF₃; 8 — AlF₃; 9 — криолит

даются при увеличении содержания добавок фторидов железа и алюминия от 1 до 3 %.

Следует отметить, что использование в составах добавок оксида железа, УДОЖ-Э и УДОЖ-К в количестве 1...3 % приводит к незначительному изменению показателя v . При этом заметного влияния на скорость горения составов в исследованном интервале значений давлений указанные добавки не оказывают.

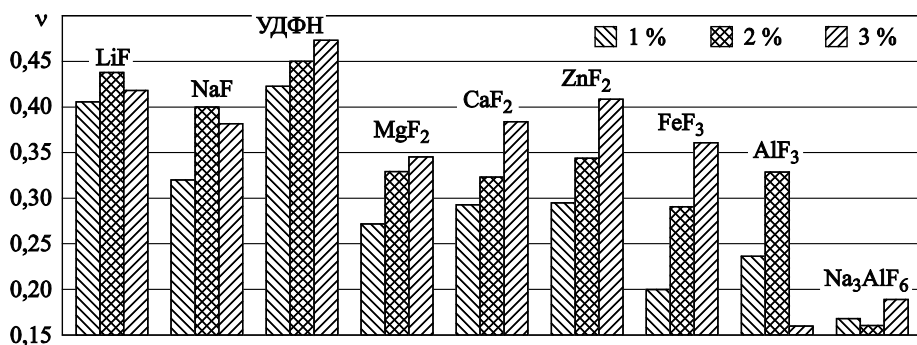


Рис. 3. Значения показателя степени в законе скорости горения составов с добавками фторидов

Таким образом, эффект увеличения скорости горения составов с добавками фторидов при повышенном давлении в основном обусловлен ростом значения показателя ν в законе горения, за исключением добавки криолита, влияние которой на увеличение скорости горения может быть обусловлено, по-видимому, только ростом величины U_0 .

При практическом использовании добавок в пиротехнических составах для регулирования характеристик их горения необходимо знать влияние дисперсности добавки на скорость горения. Рассмотрим зависимость степени увеличения скорости горения от удельной площади поверхности для состава с добавкой фторида натрия (рис. 4). Данные получены при содержании добавки фторида натрия, равном 1 % в опытах при давлении 7,0 МПа.

Из результатов испытаний следует, что с увеличением удельной площади поверхности добавки фторида натрия скорость горения состава монотонно повышается, приближаясь при достаточно высоких значениях $S_{уд}$ к своему предельному значению $\sim 37,0$ мм/с. При замене микродисперсного фторида натрия на порошок УДФН скорость горения состава возрастает до 40,3 мм/с (см. табл. 2).

Эффективность использования добавки УДФН довольно высока (см. рис. 4), однако достигнутые значения скорости горения намного ниже тех значений, которые могут быть реализованы в случае применения ультра- и нанодисперсного НН, модифицированного совместной кристаллизацией с фторидом натрия [7]. Необходимо упомянуть тот факт, что практическое использование ультра- и нанодисперсных порошков осложнено особенностями их хранения и переработки. Это оказывает сильное влияние на результат их применения в пиротехнических составах.

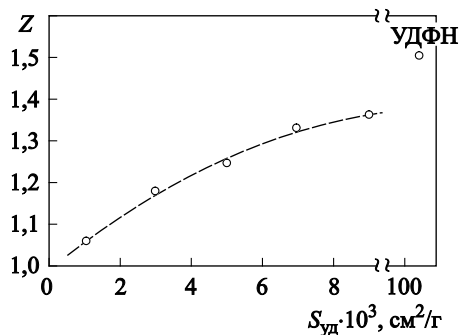


Рис. 4. Зависимость степени увеличения скорости горения от удельной площади поверхности добавки фторида натрия

Имеющиеся экспериментальные данные по скорости горения пиротехнических составов не позволяют выявить строгих закономерностей, связывающих их с физико-химическими свойствами используемых добавок. Однако можно утверждать, что при горении пиротехнических составов исследованные добавки оказывают в конденсированной фазе значительное влияние именно на процессы превращения нитрата натрия. Данный факт подтвержден дифференциально-термическим анализом двойных смесей НН с добавками [8]. Полученные в настоящей работе результаты указывают на большую роль добавок в газовой фазе, что следует из рассмотрения законов скорости горения составов. Вместе с тем зависимость скорости горения от дисперсности добавки свидетельствует о гетерогенном характере этого влияния, возможность проявления которого ограничивается не только конденсированной зоной реакции.

Проведенные исследования показывают, что выбор того или иного фторида должен осуществляться прежде всего с учетом диапазона рабочего давления разрабатываемого изделия; при этом для воспроизводимости характеристик горения желательно использовать добавку, имеющую наименьшую зависимость «каталитического» эффекта от ее количества в составе. Другими словами, для стабилизации баллистических характеристик составов целесообразно использовать область, где величина v наиболее устойчива.

Применение в пиротехнических составах высокодисперсных добавок позволяет получать составы, близкие по энергетическим характеристикам, но значительно различающиеся по скорости горения. Использование высокодисперсных добавок открывает также перспективы разработки составов, скорость горения которых можно регулировать путем изменения давления в процессе работы изделия.

Таким образом, регулирование скорости горения пиротехнических составов на основе магния и НН может быть реализовано с вы-

сокой эффективностью при незначительном изменении других характеристик использованием добавок высокодисперсных фторидов металлов, массовая доля которых составляет до 3 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Глазкова А.П. *Катализ горения взрывчатых веществ*. Москва, Наука, 1976, 264 с.
- [2] Силин Н.А., Кашпоров Л.Я., Гладун В.Д., Шейнман Л.Е., Ващенко В.А., Шахиджанов Е.С. *Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем*. Москва, Машиностроение, 1982, 232 с.
- [3] Генералов М.Б. *Криохимическая нанотехнология*. Москва, Академкнига, 2006, 325 с.
- [4] Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Рошин А.В., Романова И.П. Особенности получения нанопорошков электродуговой плазменной переконденсацией и их диагностики. *Сб. материалов конф. «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы»*. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012, 396 с.
- [5] Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. Потехина А.А., Ефимова А.И., ред. Ленинград, Химия, 1991, 432 с.
- [6] *Основные свойства неорганических фторидов*. Справочник. Москва, Атомиздат, 1975, 400 с.
- [7] Шибанов С.В., Калинин С.В., Сарабьев В.И., Шабунин А.И., Тругнев Н.С. Влияние модификации нанодисперсного нитрата натрия на баллистические и технологические характеристики высокометаллизированных пиротехнических систем. *Сб. материалов конф. «Превращение энергетических конденсированных систем в экзотермических процессах. Горение и взрыв»*. Казань, Изд-во КНИТУ, 2012, 121 с.
- [8] Шибанов С.В., Назаров М.С., Королев П.О., Сарабьев В.И., Абдуллин И.А., Богатеев Г.Г. Дифференциально-термический анализ превращения нитрата натрия с высокодисперсными добавками фторидов металлов и оксида железа. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2015, т. 18, № 12, с. 23–26.

Статья поступила в редакцию 01.09.2016

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Шибанов С.В., Ягодников Д.А., Сарабьев В.И., Данилова Г.А., Качаун В.С. Регулирование скорости горения пиротехнического состава на основе магния и нитрата натрия добавками различной природы и дисперсности. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2016, вып. 10. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2016-10-1542>

Шибанов Сергей Владимирович — ст. научный сотрудник АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии». Специализируется в области проектирования и отработки высокометаллизированных пиротехнических составов. Автор более 10 научных работ в области получения и применения ультра- и нанодисперсных компонентов в энергонасыщенных системах. e-mail: shiban4@mail.ru

Ягодников Дмитрий Алексеевич — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Ракетные двигатели» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 220 научных работ в области экспериментально-теоретических исследований рабочих процессов и разработки бесконтактных методов диагностики ракетных и реактивных двигателей. e-mail: daj@bmmstu.ru

Сарабьев Виктор Иванович — д-р техн. наук, профессор, начальник отдела — главный конструктор по направлению АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии». Автор более 250 научных работ в области исследования и разработки пиротехнических составов и изделий на их основе. e-mail: niiph@niiph.ru

Данилова Галина Александровна — инженер-технолог АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии». Специализируется в области проектирования и производства пиротехнических составов различного назначения.

Качаун Виталий Сергеевич — инженер-технолог АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии». Специализируется в области отработки и испытаний пиротехнических составов различного назначения.

Regulation of the burning rate of a pyrotechnic composition based on magnesium and sodium nitrate additives of different type and particle size

© S.V. Shibanov¹, D.A. Yagodnikov², V.I. Sarabev¹,
G.A. Danilova¹, V.S. Kachaun¹

¹Research Institute of Applied Chemistry, Moscow Region, Sergiev Posad,
141313, Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The article considers the results of influence of inorganic fluorides and iron oxide with different dispersion on the burning characteristics of the pyrotechnic composition based on magnesium and sodium nitrate. It shows the laws of burning rate of the studied compounds depending on the type of the additive and the degree of increase the burning rate using different additive content. It was established that under all other equal conditions the effect of increasing of the burning rate under high pressure is mainly caused by the increase of the exponent in the law of burning rate. The article also shows the ability to control the burning rate by the appending of the necessary amount of additive.

Keywords: *pyrotechnic composition, fluorides of metals, ultra- and nanodispersed powders, burning rate.*

REFERENCES

- [1] Glaskov A.P. *Kataliz goreniya vzryvchatykh veshchestv* [Catalysis of explosives burning]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 264 p.
- [2] Silin N.A., Kashporov L.Ya., Gladun V.D., Sheinmann L.E., Vaschenko V.A. Shakhidzhanov E.S. *Goreniye metallizirovannykh geterogennykh kondensirovannykh system* [Burning of metallized heterogeneous condensed systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1982, 232 p.
- [3] Generalov M.B. *Kriokhimicheskaya nanotekhnologiya* [Cryochemical nanotechnology]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006, 325 p.
- [4] Pavlovets G.Ya., Meleshko V.Yu., Roschin A.V., Romanova I.P. Osobennosti polucheniya nanoporoshkov elektrodugovoy plazmennoy perekondensatsiyey i ikh diagnostiki [Features of nanopowder production by plasma arc recondensation and diagnostics]. In: *Sb. materialov konf. "Plazmennyye tekhnologii issledovaniya, modifikatsii i polucheniya materialov razlichnoy fizicheskoy prirody"* [Coll. Conf. materials. "Plasma technology research, modification and production of materials of various physical nature"]. Kazan, KNRTU Publ., 2012, 396 p.
- [5] Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskii spravochnik* [A brief chemical handbook]. A.A. Potekhina, A.I. Efimova, eds. Leningrad, Khimiya Publ., 1991, 432 p.
- [6] *Osnovnyye svoystva neorganicheskikh floridov. Spravochnik* [The basic properties of inorganic fluorides. Handbook]. Moscow, Atomizdat Publ., 1975, 400 p.
- [7] Shibanov S.V., Kalinin S.V., Sarabev V.I., Shabunin A.I., Trutnev N.S. Vliyaniye modifikatsii nanodispersnogo nitrata natriya na ballisticheskiye i tekhnologicheskkiye kharakteristiki vysokometallizirovannykh pirotekhnicheskikh system [Influence of nanodispersed sodium nitrate modification on ballistic and technological

characteristics of high-metallized pyrotechnic systems]. In: *Sb. materialov konf. "Prevrashcheniye energeticheskikh kondensirovannykh sistem v ekzotermicheskikh protsessakh. Gorenije i vzryv"* [Coll. Conf. materials. The transformation of energetic condensed systems in exothermic processes. Combustion and explosion]. Kazan, KNRTU Publ., 2012, 121 p.

- [8] Shibanov S.V., Nazarov M.S., Korolev P.O., Sarabev V.I., Abdullin I.A., Bogateyev G.G. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta — Bulletin of the of the Kazan National Research Technological University*, 2015, vol. 18, no. 12, pp. 23–26.

Shibanov S.V., Senior researcher, Research Institute of Applied Chemistry. Specialist in design and development of high-metallized pyrotechnic compositions. Author of more than 10 works in the field of production and application of ultra- and nanodispersed components in powersaturated systems. e-mail: shiban4@mail.ru

Yagodnikov D.A., Dr. Sci. (Engineering), professor, head of the Rocket Engines Department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 220 publications in the field of experimental and theoretical studies of working processes in rocket engines and development of contactless diagnostic methods of rocket and jet engines. e-mail: daj@bmstu.ru

Sarabev V.I., Dr. Sci. (Engineering), professor, head of the Department — The chief designer of the direction, Research Institute of Applied Chemistry. Author of more than 250 publications in the field of research and development of pyrotechnic compositions and products based on this compositions. e-mail: niiph@niiph.ru

Danilova G.A., Process Engineer, Research Institute of Applied Chemistry. Specialist in design and production of pyrotechnic compositions for various purposes.

Kachaun V.S., Process Engineer, Research Institute of Applied Chemistry. Specialist in testing of pyrotechnic compositions for various purposes.