АННОТАЦИЯ

диссертационной работы докторанта PhD
специальности 6D073400 – «Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств»
Сейсеновой Акнур Бердибаевны на тему
«Синтез твердых соединений с высокими энергетическими характеристиками»

Диссертация посвящена разработке и исследованию новых подходов по синтезу твердых соединений, составляющих основу ракетного топлива, с использованием казахстанского сырья. Высокий спрос авиа- и космической отрасли, а также Министерства Обороны РК в разработке собственного ракетного топлива определяют научную, экономическую и индустриальную заинтересованность в реализации предлагаемого проекта и получения его результатов

Проведен термодинамический анализ исследуемых составов. Рассчитаны адиабатические температуры горения НА $T_{ад}$ 1305^0C; при удельном импульсе $J_{УД}$ – НА 99-100 с и коэффициенте избытка окислителя 0,5. $T_{ад}$ для систем НА-СКДМ80-А1 в зависимости от избытка окислителя – 2537-2544 К; для системы на смесевом окислителе – 3398-3425 К; для системы с активным горючим-связующим – 3297-3334 К, удельный импульс соответственно – 240- 265 с; 269-270 с; 257-260 с.

Исследованы методы регулирования скорости горения металлизированных твердотопливных систем рецептурным способом. Установлено, что добавка катализатора диоксида кремния (SiO_2) увеличивает скорость горения исследуемых систем при использовании алюминия марки АСД-6.

Получен сплав диборида алюминия. Фазовый и рентгеноспектральный анализ образцов показал, что основной фазой – 95,78% является AlB_2, присутствующие примеси находятся в пределах допустимой нормы. Исследовано влияние синтезированного диборида на скорость горения и полноту сгорания высокоэнергетических составов при использовании его в качестве металлического горючего.

Исследовано влияние МХО на модификацию алюминия и на параметры горения высокоэнергетических составов на основе нитрата аммония. Установлена зависимость коэффициента эффективности скорости горения от количества модификатора в композите и времени механохимической обработки.

Первая глава посвящена литературному обзору**,** где расссмотрены свойства твердых соединений с высокими энергетическими характеристиками, наиболее перспективные твердые соединения, условия синтеза двухосновных и смесевых топлив, роли горюче-связующих веществ в топливах, применения пластификаторов в энергетических конденсированных системах, металлические порошки и их роль в процессах синтеза методом СВС.

Постановка задач и методы исследовании обусловлены потребностью в получении твердых соединений с высокими энергетическими характеристиками способных за счет тепла экзотермических реакций выделять большое количества газообразного рабочего тела с высокой температурой.

В второй главе работы приведены анализ свойств и состава выбранного сырья, методологии определения температуры горения составов пирометром и исследования в камере сжигания энергоемких материалов, режимы подготовки исходного сырья и определение деформационно-прочностных и реологических характеристик композиций, методологии рентгенофазового анализа

В третьей главе приведены термодинамический анализ выбора компонентов для высокоэнергетических композиций экологичные, доступные и обеспечивающие высокую скорость горения в самораспространяющемся режиме. Подобраны оптимальные составы композиций и плотность топливных зарядов обеспечивающих максимальную скорость горения. Рассчитаны коэффициенты избытка окислителя из числа выбранных – нитрата аммония и нитрата калия. Установлено, что реакция нитридообразования алюминия в эндотермическом режиме возможна при температуре около 3000 К.

В четвертой главе рассчитаны эквивалентные формулы всех составляющих смеси, рассчитаны эквивалентные формулы высокоэнергетических смесей и состав композиций. Исследовано влияния количества избытка окислителя на скорость горения. Установлено, что с увеличением α увеличивается скорость горения системы. Исследовано влияние количества металлического горючего на скорость горения. Выбрана оптимальная плотность топливных образцов 1,75-1,8 г/см^3 Оптимальное количество алюминия в высокоэнергетической смеси составило 15 %.

В пятой главе определен коэффициент эффективности добавки на скорость горения с АСД-6 – 1,59. Для смесевого металлического горючего К – 1,5-2,38. Для алюминиевой пудры в составе топливной смеси эффективна добавка ингибитора в виде хлорида олова ($SnCl_2$), блокирующая образование нитридов алюминия при высоких температурах процесса, снижающих температуру горения и скорость. Исследовано влияние модифицированного металлами алюминия марки АСД на скорость горения твердотопливной системы на основе нитрата аммония и полноту сгорания топлива. Установлено, что использование модифицированного алюминия позволяет повысить скорость горения системы по сравнению с базовой в 1,7-2,1 раза и уменьшить содержание шлака на 60 масс. % для Al_{Sn}, 42 масс. % – Al_{Pb} и 2 масс. % – Al_{Ga} и снизить содержание алюминия в огарке до 8,1-1,29 масс. % по сравнению с базовым составом 18,9 %.

В шестой главе получен сплав диборида алюминия. Фазовый и рентгеноспектральный анализ образцов показал, что основной фазой – 95,78 % является AlB_2, присутствующие примеси находятся в пределах допустимой нормы.

Исследовано влияние синтезированного диборида на скорость горения и полноту сгорания высокоэнергетических составов при использовании его в качестве металлического горючего.

Установлено, что скорость горения ВЭС с использованием диборида алюминия выше в 3,47 раза скорости горения базового состава на основе нитрата аммония. Масса огарков после горения ВЭС составляет: базового состава 2,58 г или 58,6 %, состава с AlB_2 0,85 г или 17,9 %. Содержание остаточного алюминия в огарках, %: базовый состав 18,9, состав с AlB_2 0,0-0,76.

Актуальность темы исследования.

Энергетические конденсированные системы это ракетные, артиллерийские, плазменные, лазерные и винтовочные пороха, смесевые ракетные твердые топлива все виды взрывчатых веществ, пиротехнических средств и гидрореагирующие твердотопливные композиции. Энергонасыщенные конденсированные системы являются основой обороноспособности государства и оказывают влияние на экономику, на развитие науки и техники.

Системы с высокими энергетическими характеристиками – ЭКС (энергетические конденсированные системы) – эффективный источник энергии для техники и новых технологий. Специальные ЭКС позволили создать уникальные и весьма актуальные технологий.

С помощью ЭКС производится сварка несвариваемых классическим методом материалов, штамповка и резка металлов, упрочнение стальных конструкции, синтез алмазов из углерода и многое другое.

Топливо в широком смысле слова – это вещество, способное выделять энергию в ходе определенных процессов, которую можно использовать для технических целей. Химическое топливо выделяет энергию в ходе экзотермических химических реакции при горении.

Разработка физико-химических основ синтеза 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, на решение которой направлена научно-исследовательская диссертация.

Целью исследования: Получение твердых соединений с высокими энергетическими характеристиками способных за счет тепла экзотермических реакций выделять большое количества газообразного рабочего тела с высокой температурой

Задачи исследования:

1. Определение термодинамических характеристик рецептуры ВЭС содержащих в составе окислители: KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $(CH_2)_nN_n(NO_2)_n$, связующий бутилкаучук, пластификатор дибутилфталат, катализатора SiO_2 и металлические горючие марки АСД-6 и алюминий ПАП-1.

2. Оптимизация состава ВЭС и технологических режимов СВС с учетом избытка окислителя α=0,5 и расчетом эквивалентных формул исходных составов Проведение синтеза, испытания и контроля физико-химических параметров компактирования полученного продукта.

3. Модифицирование порошков Al марок АСД-6 и ПАП-1 соединениями Sn, Ga и Pb в присутствии катализатора SiO_2 и ингибитора $SnCl_2$ с определением оптимальных технологических параметров кинетики синтез-процесса и регулирования подготовки исходного сырья от теоретически расчетного.

4.Определение оптимальных соотношений компонентов механоактивированного алюминия ПАП-1 и графита, оптимизация режимов СВС борида алюминия AlB_2 с установлением скорости и термометрических параметров полноты сгорания ВЭС.

Методы исследования

Для определения возможности протекания процесса горения в СВС режиме используемого состава топлива проведены термодинамические расчеты для реакций, проходящих при процессе горения системы, исследованы факторы, влияющие на показатели эффективности твердого топлива. Приемы исследования: фоторегистрация и видеосъемка, термометрия с использованием термоэлектрических датчиков или пирометров, современные аналитические физические методы и т.п.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1 Термодинамическим расчетом определена адиабатическая температура горения $T_{АД}$ 2537-3398 К, удельный импульсе $J_{УД}$ 240-260 с и коэффициент избытка окислителя 0,5 синтеза высокоэнергетических твердых горючих материалов с базовым составом NH_4NO_3 – 64 масс. %, СКДМ-80 – 20 масс. %, Al – 15 масс.% в результате реакции нитридообразования Al в эндотермическом режиме при 3000 К.

2. В реакции СВС установлены массовый состав высокоэнергетических композиции и оптимальные эмпирические формулы ее составляющих $C_4H_8N_8O_8$ ($C_{13,513}H_{27,027}O_{27,027}N_{27,027}$) KNO_3 ($K_{9,89}N_{9,88}O_{29,67}$) и Al, при плотности образцов от 1,69 до 1,8 г/см^{3}с наблюдается скорость горения в интервале 0,6 до 2,8±0,61 мм/с учетом коэффициентов избытка окислителя α=0,5-0,9.

3 Модифицирование металлического Al марок АСД-6 и ПАП-1 соединениями Sn, Ga и Pb в смеси с высокоэнергетическими композициями NH_4NO_3, СКДМ в присутствии катализатора SiO_2 и ингибитора $SnCl_2$ позволяет регулировать скорости горения рецептурным способом.

4 Скорость горения конденсированных систем на основе NH_4NO_3 – 65, KNO_3 – 7, СКДМ80 – 13, AlB_2 – 15 превышает в 3,47 раза скорость горения базового состава нитрата аммония с участием порошкового Al, при этом полнота сгорания высокоэнергетических систем по массе огарков составляет AlB_2 0,85 г или 17,9 % от исходного в продуктах реакции.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые определены показатели термодинамики образования ВЭС содержащих в составе окислители: $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, связующий бутилкаучук, пластификатор дибутилфталат, SiO_2, и Al марки АСД-6 и ПАП-1.

2. При избытке окислителя α=0,5 впервые оптимизирован состав ВЭС и режим горения с расчетом эквивалентных формул исходных составов проведение синтеза, испытания и контроля физико-химических параметров компактирования

полученного продукта.

3. Впервые модифицирован порошок Al марок АСД-6 и ПАП-1 соединениями Sn, Ga и Pb в присутствии катализатора SiO_2 и ингибитора $SnCl_2$ с определением оптимальных технологических параметров кинетики синтез-процесса и регулирования подготовки исходного сырья от теоретически расчетного.

4. Впервые определены оптимальные соотношения компонентов механоактивированного алюминия ПАП-1 и графита, режимов высокотемпературного горения составов горючей смеси с установлением скорости и термометрических параметров полноты сгорания ВЭС.

Практическая значимость полученных результатов

Высокоэнергетические системы находят широкое применение в металлургии в энергетике в частности с помощью производится сварка несвариваемых классическим методом материалов, штамповка и резка металлов, упрочнение стальных конструкции, синтез алмазов из углерода и многое другое.

Полученные системы на основе диборида алюминия с высокими энергетическими характеристиками – эффективный источник энергии для техники и новых технологий.

Комплексность научно-исследовательской работы обеспечиваются созданием безотходной отечественной технологии переработки минерального и техногенного сырья и синтеза твердого энергетического топлива.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных международных симпозиумах и зарубежных конференциях:

Сборник трудов v международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов» (Сарсембиносвские чтения); Сб. IV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические Проблемы Современности». – г. Донецк, 19-21 мая. – 2020; Тезисы докл. X Международного симпозиума «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» Алматы, -2018; Республиканская конференция "Science And Business", г. Алматы. – 22 мая 2019 г.; Сборник XI International symposium "Combustion and plasmochemistry". – 2019 г.; Сборник трудов международной конференции студентов и молодых ученых "ФАРАБИ ӘЛЕМІ", г. Алматы. – 10 апреля 2019.

Публикации. В результате исследований по теме диссертационной работы была опубликована 21 научная работа, в том числе: 2 статьи, входящая в базу данных Scopus, 2 статьи – в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки РК, 7 статей – в сборниках международных симпозиумов и зарубежных конференции, 2 патента на полезную модель, 1 монография, 1 авторское право, 6 свидетельств о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами

Данная диссертационная работа выполнялась в рамках программы

грантового финансирования по научным и научно-техническим проектам на 2018-2020 годы по теме: AP 05130784 «Синтез твердых соединений с высокими энергетическими характеристиками».

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена в 104 страницах и включает 42 рисунков и 42 таблицы. Работа состоит из введения, основная часть, заключения и списка использованных источников из 103 библиографических ссылок на отечественных и зарубежных авторов.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, определении методов анализа и путей решения поставленных практических и теоретических задач, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статьей и отчетов.