

УДК 666.22

Выбор режима и проведение искусственного старения пиротехнического состава на основе системы $\text{KClO}_4\text{--Mo--V}$

М. В. Шумилин, Ю. В. Цапаева,
В. Н. Лошкарев, Е. Ф. Медведев,
А. Ю. Постников

Проведены выбор режима и искусственное старение пиротехнического состава на основе системы $\text{KClO}_4\text{--Mo--V}$. Этот пиротехнический состав был разработан для использования в тепловых батареях. Целью данной работы являлась оценка условий (температура и длительность) искусственного старения пиротехнического состава, которые эквивалентны сроку эксплуатации тепловой батареи в реальных условиях. Получены экспериментальные кривые зависимости изменения калорийности пиротехнического состава от времени нагрева при различных температурах. Методом «трансформации» проведена обработка полученных кривых. Определено значение кажущейся энергии активации процесса искусственного старения. Также рассчитано значение эквивалентной температуры. Определены режимы (время и температура) и проведено искусственное старение пиротехнических нагревателей с пиротехническим составом с последующим определением изменения их тепловыделения (калорийности).

В последние десятилетия наблюдается повышенная активность в развитии и создании тепловых химических источников тока (ТХИТ) [1]. Требуемый рабочий температурный режим тепловой батареи (ТБ) обеспечивается работой нагревательных элементов, в качестве которых используют различные пиротехнические составы (ПТС). Для активации ТХИТ используются пиротехнические нагреватели (ПТН), изготовленные из ПТС.

Предварительный выбор рецептуры ПТС для ТХИТ осуществлен на основе термодинамического моделирования при помощи программного пакета TERRA. Необходимые для расчета термодинамические данные исходных компонентов заимствованы из программного блока TERRA-info, входящего в комплект программы.

В табл. 1 представлены некоторые результаты термодинамического анализа перспективных систем для ТХИТ. Из таблицы видно, что содержание компонентов состава варьировалось в следующих пределах: Mo (88–92 % по массе), V (2–6 % по массе), количество KClO_4 оставалось неизменным и составляло 6 % по массе. Несмотря на избыточность порошка молибдена в ПТС, выбор и соотношение компонентов состава (п. 1 табл. 1) практически исключают возможность появления в составе продуктов реакции горения свободного металлического горючего, что должно обеспечить стабильную работу ТБ даже в случае возможного выноса продуктов горения за пределы обечайки корпуса ПТН.

Таблица 1

Результаты термодинамического анализа перспективных систем для ТХИТ

№ п/п	Рецептура, % по массе		Тепловыделение, кал/г	Температура, $T_{ад}$, °С	Состав (расчетный) конденсированных продуктов реакции, % по массе
	Мо				
1	Мо	88	288	1991	
	KClO ₄	6			
	B	6			
2	Мо	90	243	1895	
	KClO ₄	6			
	B	4			
3	Мо	92	195	1755	
	KClO ₄	6			
	B	2			

По совокупности параметров и характеристик горения, а также технологическим свойствам и качеству продуктов горения ПТС, содержащий в своем составе порошки перхлората калия, молибдена и бора аморфного, практически полностью соответствует всем предъявляемым к нему требованиям.

Цель данной работы – выбор режимов (время, температура) искусственного старения ПТС и подтверждение его работоспособности в течение всего срока эксплуатации батареи.

Ускоренное (искусственное) старение ПТС применяется на практике для сравнительно быстрой оценки их стойкости. Под стойкостью ПТС подразумевают способность сохранения первоначальных физико-химических свойств в процессе хранения.

Основные требования методики искусственного старения, разработанной на порохах, взрывчатых веществах (ВВ), твердых ракетных топливах и ПТС, можно сформулировать следующим образом:

- оценку стойкости изделий из ПТС следует проводить на образцах, по возможности более полно имитирующих реальные изделия;

- верхний предел температурного интервала выбирается на основании изучения свойств отдельных компонентов смеси таким образом, чтобы повышение температуры не вызывало качественно новых превращений в составе, при этом следует учитывать также скорости изменения исследуемых параметров;

- в качестве контролируемых параметров ПТС целесообразно выбирать те, которые непосредственно характеризуют работоспособность изделия;
- энергию активации целесообразно также рассчитывать по изменению тех физико-химических свойств, которые определяют работоспособность изделия;
- окончательное суждение о стойкости ПТС может быть составлено лишь в процессе наблюдения за ними в естественных условиях хранения. Поэтому результаты искусственного старения следует постоянно сопоставлять и корректировать по мере накопления данных с результатами естественного старения.

Поскольку одно из основных требований, предъявляемых к ПТН из ПТС, – обеспечение нагрева блока электрохимических элементов до требуемой рабочей температуры, целесообразно было при проведении искусственного старения в качестве определяемого параметра использовать изменение удельной теплоты сгорания состава.

Изучение стойкости ПТС проводилось методом искусственного старения на калориметре ИКА С2000 в изотермическом режиме работы. Стойкость ПТС оценивалась по кинетике изменения удельного тепловыделения состава в результате его прогрева при повышенных температурах в течение определенного промежутка времени.

Калориметрическая система ИКА С2000 (рис. 1) предназначена для определения энергии сгорания горючих жидких и твердых материалов и представляет собой калориметр со встроенным микропроцессором для управления измерением температуры сгорания исследуемого вещества с последующей обработкой экспериментальных данных.

Исследуемый состав запрессовывался в металлическую чашку с относительной плотностью 0,40 отн. ед. Для инициирования поджига состава в основании дна чашки предварительно была размещена нихромовая спираль.

Важным моментом в проведении методики искусственного старения является выбор рабочего интервала температур. Необходимо, чтобы при выбранных температурах не происходило существенных изменений с отдельными компонентами состава (агрегатных и аллотропических превращений, разложения и др.), а скорости взаимодействия компонентов были бы достаточно велики. Поскольку компоненты ПТС (молибден, бор аморфный, перхлорат калия) как в отдельности, так и в составе смеси не претерпевают практически никаких изменений вплоть до температуры ~200 °С, старение ПТС проводили при 110, 130 и 150 °С в течение 2, 4, 8, 16 и 30 ч, соответственно.



Рис. 1. Внешний вид калориметрической системы ИКА С2000 с калориметрической бомбой и термостатом

Результаты определения калорийности и ее изменения представлены в табл. 2, кинетические изотермы изменения калорийности приведены на рис. 2, 3. Изменение калорийности состава ΔH рассчитывали как разность между удельной калорийностью свежеизготовленного состава ($H = 272,4 \pm 0,7$ кал/г) и текущим значением H (см. табл. 2).

Таблица 2

Калорийность ПТС и ее изменение

Условия старения		Калорийность H_i , кал/г	Изменение калорийности ΔH_i , кал/г
время τ , ч	температура T , °С		
0	110	272	0
2		270	2
4		270	2
8		268	4
16		266	6
30		268	4
0	130	272	0
2		268	4
4		269	3
8		264	8
16		265	7
30		265	7
0	150	272	0
2		267	5
4		266	6
8		262	10
16		263	9
30		263	9

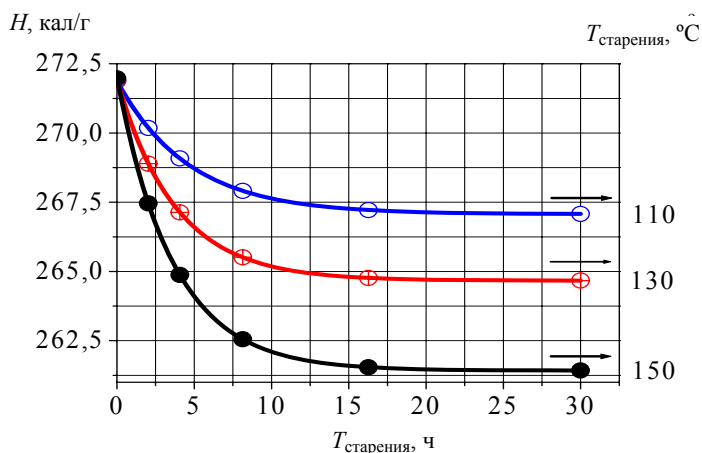


Рис. 2. Кривые, аппроксимирующие экспериментальные данные по удельной теплоте сгорания ПТС (точки на представленных кривых не являются экспериментальными. Они необходимы для обработки экспериментальных данных методом «трансформации»)

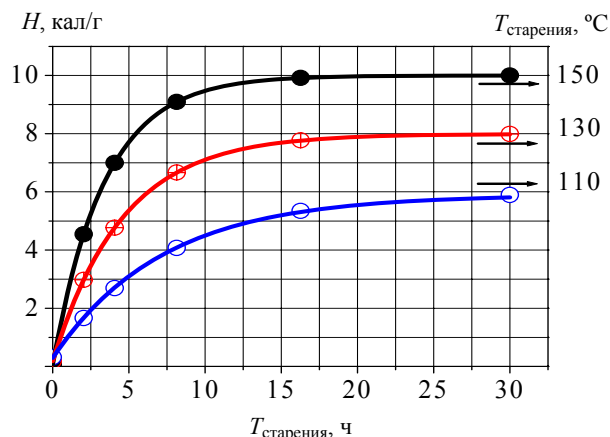


Рис. 3. Изменение удельной теплоты сгорания ПТС от времени прогрева при различных температурах (точки на представленных кривых не являются экспериментальными. Они необходимы для обработки экспериментальных данных методом «трансформации»)

Как следует из кинетических кривых, представленных на рис. 2 и 3, калорийность ПТС в результате прогрева при повышенных температурах изменяется незначительно. Ее изменение при таких температурах, вероятно, обусловлено возможным взаимодействием исходных компонентов с адсорбированными примесями и кислородом, образующимся в результате частичного разложения KClO_4 .

Для оценки стойкости ПТС обработка экспериментальных данных проводилась методом «трансформации». Этот метод, предложенный Эмануэлем и Кнорре, является достаточно точным и удобным методом расчета «кажущегося» значения энергии активации [3]. Если кинетические кривые, полученные при различных температурах (см. рис. 3), трансформировать одна на другую, то для определения отношения скоростей при этих температурах достаточно найти отношение абсцисс этих кривых при одинаковых ординатах. Построив зависимость коэффициентов трансформации (χ) от температуры в аррениусовых координатах, по наклону полученной прямой можно определить «кажущуюся» энергию активации. В табл. 3 и на рис. 4 представлены средние значения коэффициентов трансформации и зависимость логарифма среднего значения коэффициента трансформации χ от обратной температуры.

Таблица 3

Зависимость среднего значения (логарифма) коэффициента трансформации χ от температуры прогрева ПТС

Температура прогрева, °C	$10^4/T, \text{K}^{-1}$	χ	$\lg \chi$
110	26,11	2,01	0,309
130	24,81	1	0
150	23,64	0,47	-0,327

Примечание: приведены средние значения коэффициентов трансформации, рассчитанные для различных степеней превращения по ходу кинетических кривых, представленных на рис. 2, 3.

Исходя из зависимости $\lg \chi$ от $1/T$, приведенной на рис. 4, определено значение «кажущейся» энергии активации процессов, протекающих при старении состава: $E_a = (11,8 \pm 0,1)$ ккал/моль.

Гарантийный срок службы ТБ составляет 17 лет, при этом 3 года хранение осуществляется в полевых условиях, 14 лет – в отапливаемом хранилище. Для расчета эквивалентной температуры в условиях имитации наиболее жестких условий хранения ПТН с ПТС в конструкции ТБ предполагается, что 3 года она будет храниться в климатической зоне Волгограда (самой жаркой в РФ) и 14 лет – в отапливаемом хранилище (согласно данным по средней продолжительности существования температуры в течение года в отапливаемом хранилище) (Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. ГОСТ 16350-80. М., 1986).

Расчет эквивалентной температуры $T_{\text{экв}}$ проводили по формуле (1). Эквивалентная температура для указанных температурно-временных условий эксплуатационного хранения в течение гарантийного срока службы составляет 20,6 °С.

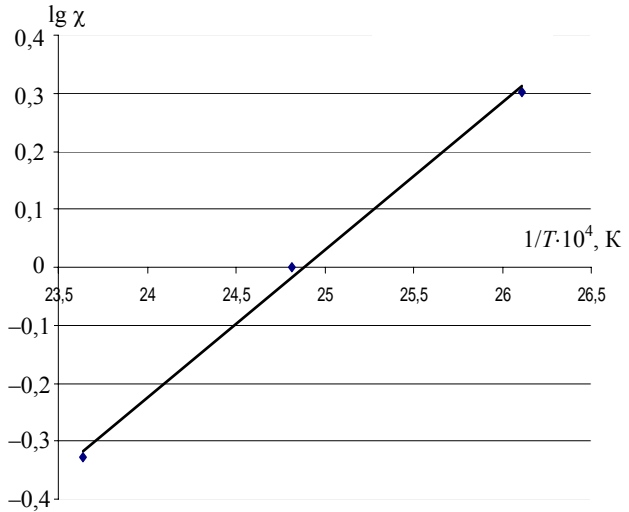


Рис. 4. Зависимость логарифма среднего значения коэффициента трансформации χ от обратной температуры, $y = 0,2548x - 6,3411$

$$T_{\text{экв}} = -\frac{E}{R} \left\{ \ln \frac{\sum_i^m \left[t_{\text{ixp}} \exp \left(-\frac{E_a}{RT_{\text{ixp}}} \right) \right]}{t_0} \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где E_a – «кажущаяся» энергия активации старения, определенная по результатам калориметрирования, ккал/моль; R – газовая постоянная, кал/(моль·К); t_{ixp} – время хранения при температуре T_{ixp} ; T_{ixp} – температура хранения, К; t_0 – общее время хранения.

Режимы искусственного старения ПТН с ПТС на гарантийный срок хранения определяли по формуле (2)

$$t_{\text{исп}} = t_{\text{xp}} \exp \left[\frac{E_a (T_{\text{экв}} - T_{\text{исп}})}{RT_{\text{экв}} T_{\text{исп}}} \right], \quad (2)$$

где $T_{\text{исп}}$ – температура испытания (искусственного старения), К; $t_{\text{исп}}$ – продолжительность старения, ч; T_{xp} – общее время хранения, ч.

В табл. 4 приведены результаты по определению режимов искусственного старения ПТН с ПТС, имитирующие эксплуатационное хранение в течение гарантийного срока службы в конструкции ТХИТ.

Для оценки стойкости ПТС проведено его искусственное старение при температуре 150 °С в течение 306 ч с последующим определением изменения удельного тепловыделения (калорийности).

Таблица 4

Режимы искусственного старения ПТН с ПТС на гарантийный срок хранения

Температура искусственного старения, °С	Время прогрева ПТС, сут
150	12,7 (306 ч)
130	25,6
100	83,8

Показано, что значение тепловыделения состава после прогрева при вышеуказанных условиях практически не изменяется.

В результате проведенной работы определены режимы (время, температура) искусственного старения ПТН с составом ПКМБ, имитирующие эксплуатационное хранение в течение 17 лет в конструкции ТБ. Проведено искусственное старение пиротехнического состава при температуре 150 °С в течение 306 ч с последующим определением изменения удельного тепловыделения. Изменение значения калорийности до и после проведения искусственного старения находится в пределах погрешности определения данного параметра.

Список литературы

1. Кукоз Ф. И., Труш Ф. Ф., Кондратенков В. И. Тепловые химические источники тока. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1989.
2. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
3. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.

Choice of a Mode and Execution an Artificial Oven-Ageing for Pyrotechnical Composition on the Basis Of $KClO_4$ -Mo-B System

M. V. Shumilin, Yu. V. Tsapaeva, V. N. Loshkarev, E. F. Medvedev,
A. Yu. Postnikov

The choice of a mode and execution of the artificial oven-ageing of pyrotechnical composition on the basis of $KClO_4$ -Mo-B system have been carried out. The composition has been developed for the use in the thermal batteries. The objective of this work is to evaluate the conditions of artificial oven-ageing (temperature and duration) that are adequate to the real time of thermal battery's storage life in the field. Plots of the experimental dependence for specific heat output changes of pyrotechnical composition versus oven-heating duration at different temperatures were obtained. Processing of the obtained plots was performed using so called «transformation method». The value of apparent activation energy for the artificial oven-ageing process was determined. The value of equivalent temperature was also calculated.

The modes (duration and temperature) were determined and the artificial oven-ageing of pyrotechnical heat sources containing the mentioned above pyrotechnical composition was carried out with the following determination of the heat output of heat sources.