

# Методическое обеспечение термоаналитических исследований реакционных материалов и твердых ракетных топлив

Т. В. Коршунова, Г. В. Баранов,  
С. Г. Безруков, В. Ю. Белов, В. С. Дрожжин,  
Т. А. Морозова, Г. А. Потемкин,  
И. С. Рыжов

*Демонстрируются возможности комплекса методов термического анализа, таких как термогравиметрия (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА) и термомасс-спектрометрический (ТМС) анализ выделившегося газа, для изучения реакционных материалов (РМ) и компонентов твердых ракетных топлив (РТТ). Исследование данных материалов в рамках единого комплекса методов обусловлено общностью их физико-химических свойств, таких как способность к экзотермическому превращению с выделением газовой фазы, наличие неорганических горючих компонентов (порошков W, B, Al) и др. С целью прогнозирования поведения указанных материалов в условиях пожара проведены расчеты и получены условия воспламенения для модельных систем цилиндрической формы различного диаметра.*

## *Введение*

В качестве объектов исследования в работе рассматривались следующие материалы, используемые в конструкции различных видов ракетно-артиллерийского вооружения [1]:

1) реакционный материал 07РМ02, представляющий собой металл-фторопластовый композит, получаемый холодным прессованием и последующим спеканием однородной порошкообразной смеси, содержащей W, Al и фторопласт. Одна из модификаций данного материала была разработана, в частности, для модернизации пуля калибра 7,62×54 мм (рис. 1) в интересах АО «Концерн «Калашников»»;



Рис. 1. Пули калибра 7,62×54 мм, изготовленные с применением материала 07PM02M

2) порошок аморфного бора, полученный на АО «Авиабор», с размером частиц 0,02–2 мкм; при этом частицы образуют конгломераты, некоторые из которых достигают размера ~100 мкм.

### *Методы исследований и экспериментальное оборудование*

Методические подходы к исследованиям базируются как на экспериментальных методах – термическом и масс-спектрометрическом анализе, оперирующих с миллиграммовыми количествами и раскрывающих природу физико-химических процессов, которые протекают в материалах при нагревании, так и на расчетных методах, позволяющих моделировать поведение этих материалов при пожаре в составе ответственных конструкций и их отдельных узлов.

Исследование поведения материалов при высокотемпературных воздействиях проводится совмещенным методом ТГА-ДТА на термоанализаторе SETARAM с измерительной ячейкой «rod 92-1600-TG-DTA 1600 °C». Погрешность термоанализатора по измерению массы равна  $\pm 10^{-6}$  г, по измерению температуры –  $\pm 0,5$  °C; энергетическая чувствительность составляет 100 мкВт. По зарегистрированным в опытах термограммам определяются термическая стойкость и пожароопасность исследуемых материалов, для чего используются как стандартные методики термического анализа [2, 3] (international standart ISO 11357-3-99. Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). P. 3; international standart ISO 11358-3-97. Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. General principles), так и собственные методические разработки авторов [4, 5].

Наряду с определением термостойкости и пожароопасности исследуемых энергетических материалов методы термического анализа могут быть использованы для определения содержания и однородности распределения неорганического наполнителя в этих материалах [6, 7].

Масс-спектрометрический анализ выделившегося газа проводится на автоматизированном комплексе газоаналитических исследований АГКШ-01. Основой комплекса является квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250, имеющий диапазон регистрируемых масс от 1 до 250 а.е.м. и обеспечивающий чувствительность по Ar  $10^{-12}$  Па. Комплекс дополнен модулем газового обеспечения для ввода газовых проб, а также пиролитической приставкой, позволяющей проводить анализ твердых и жидких образцов, претерпевающих физико-химические превращения с выделением газовой фазы при нагревании до 1000 °C.

Обработка полученных термоаналитических данных при помощи современных цифровых устройств позволяет описывать кинетику изучаемых процессов, которая, в свою очередь, дает возможность прогнозировать ряд свойств веществ в различных условиях, в т. ч. в таких, для которых сбор экспериментальных данных крайне сложен. С этой целью используется программный комплекс «AKTS–Thermokinetics» в конфигурации «Thermokinetics (Термокинетика) + Thermal Safety (Термобезопасность)».

Для успешного моделирования процесса необходимы корректные значения кинетических характеристик, которые можно получить путем обработки ТГ-ДТА/ДСК зависимостей при помощи пакета «AKTS–Thermokinetics». В данной работе для расчета кинетических параметров использовался дифференциальный изоконверсионный метод Фридмана [8], широко применяющийся для описания термокинетики многостадийных процессов. По результатам ТГ-ДТА анализа рассчитываются зависимости энергии активации  $E_\alpha$  процесса от степени превращения ( $\alpha$ ), которая изменяется в пределах от 0 до некоторого конечного значения, которое при полном превращении равно 1.

Полученные кинетические характеристики вводятся в качестве исходных данных в программу «AKTS – Thermal Safety», которая позволяет предсказать аккумуляцию тепла и развитие реакции при любых температурных условиях окружающей среды. Программа включает в себя расчеты распространения тепла и распределения температурных полей в крупногабаритных объектах, при этом учитывается выделение тепла, обусловленное протеканием физико-химических превращений. По результатам расчетов оценивается тепловая и пожарная безопасность различных технологических процессов, материалов и конструкций, в которых они используются.

Важнейшим итогом использования данной программы является переход от результатов термоаналитических экспериментов с пробами материалов (в нашем случае, РМ и компонентов ТРТ) массой в несколько миллиграмм к изучению поведения тех же материалов массой в несколько килограмм или даже тонн.

## ***Результаты и их обсуждение***

### ***Реакционный материал 07PM02***

Для термоаналитического исследования процесса терморазложения материала 07PM02 опыты проводились в средах аргона и воздуха. В процессе проведения опыта проба материала массой 30–80 мг нагревалась со скоростью 10 °С/мин от температуры окружающей среды, равной 20–25 °С, до конечной температуры опыта, которая при исследовании 07PM02 составляла 800 °С.

Результаты термического анализа реакционного материала 07PM02, представленные на рис. 2, 3, показывают, что общим в поведении материала при нагревании в инертной атмосфере аргона и воздухе является следующее:

– плавление кристаллической фракции фторопласта происходит до начала физико-химических превращений РМ. Измеренное значение температуры плавления равно 320,7–322,1 °С, удельная величина теплового эффекта плавления составляет в среднем 2,6 Дж/г;

– физико-химические превращения материала независимо от наличия кислорода в газовой атмосфере начинаются при температуре  $\sim 440$  °С, из чего можно сделать вывод, что инициатором химической реакции являются именно собственный окислитель – фторопласт – и продукты его терморазложения.

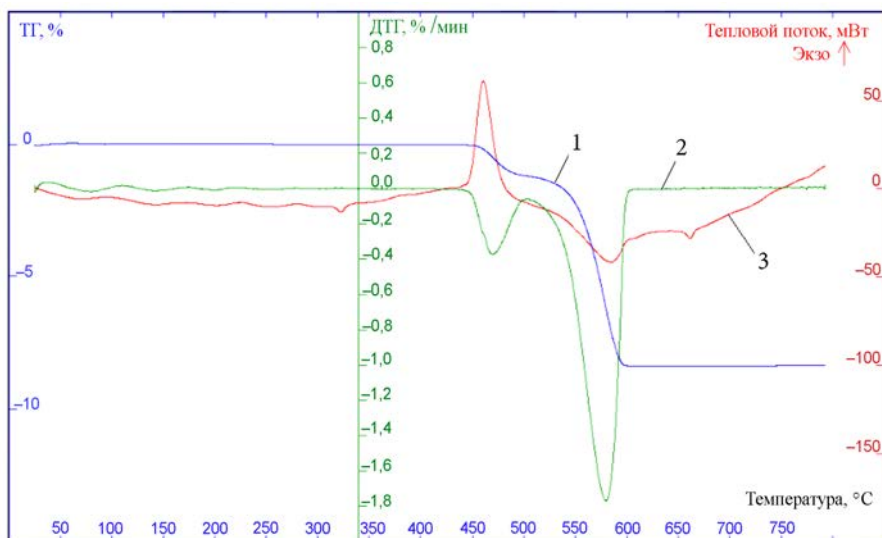


Рис. 2. Термограмма материала 07PM02 в атмосфере аргона (1 – ТГ-кривая; 2 – ДТГ-кривая; 3 – ДТА-кривая)

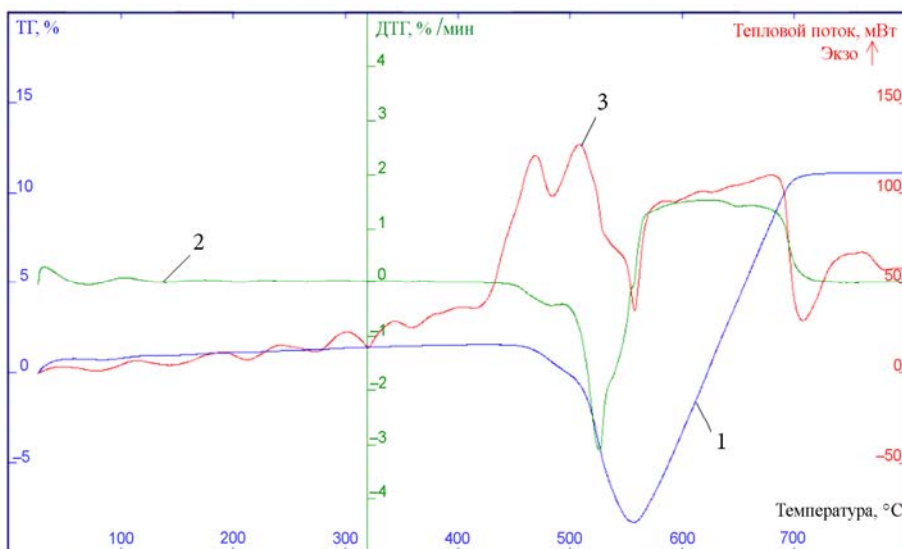


Рис. 3. Термограмма материала 07PM02 в атмосфере воздуха (1 – ТГ-кривая; 2 – ДТГ-кривая; 3 – ДТА-кривая)

За исключением вышеперечисленного, в остальном поведение РМ при нагревании в атмосфере аргона и воздухе кардинально отличается:

– при нагревании РМ в воздухе компоненты металлического наполнителя (вольфрам и алюминий) полностью окисляются, на что в совокупности указывают выход ТГ-кривой на плато при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  и отсутствие эндотермического пика плавления свободного алюминия на ДТА-кривой. Процесс окисления наполнителя имеет ярко выраженную экзотермичность; величина удельного тепловыделения достигает 1211–1515 Дж/г.

– при нагревании РМ в атмосфере аргона такой выраженной экзотермичности процесса, как в воздушной среде, не наблюдается, что обусловлено недостаточным количеством «собственного» окислителя для окисления металлического наполнителя. Подтверждением тому является эндотермический пик плавления свободного непрореагировавшего алюминия, зарегистрированный на ДТА-кривой (см. рис. 2). Согласно проведенным расчетам, количество свободного алюминия составляет 0,5 мг, т. е. почти половина от того количества, которое содержится в материале согласно рецептуре.

Таким образом, сравнение тепловых эффектов окисления на воздухе и в инертной атмосфере показывает, что на эффективность действия реакционного материала 07PM02, заключающегося, в частности, в получении дополнительного энерговыделения, существенно влияет наличие «внешнего» окислителя.

Для определения состава газовой фазы, выделяющейся при нагревании 07PM02, материал был подвергнут ТМС исследованиям на комплексе АГКШ-01.

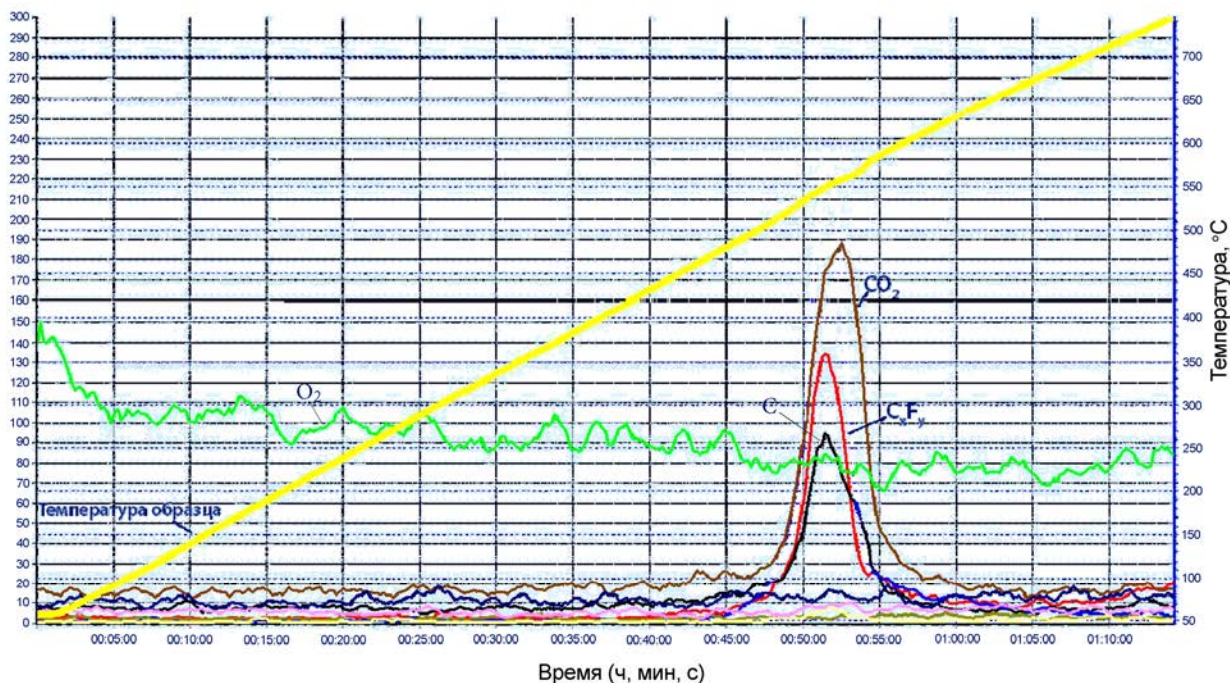


Рис. 4. Интенсивность выделения газообразных веществ из материала 07PM02 при нагревании в атмосфере воздуха

Полученные результаты, представленные на рис. 4 (см. также цветную вкладку), показывают, что максимальное газовыделение при нагревании РМ в воздушной атмосфере происходит при температуре  $\sim 550$  °С, что хорошо соотносится с данными по потере массы (см. рис. 3), при этом основными компонентами образующейся газовой фазы являются продукты разложения фторопласта ( $C_xF_y$ ) и их дальнейшего окисления ( $CO_2$ ). Отсутствие в масс-спектрах пиков, характерных для фтора, свидетельствует о его взаимодействии с металлическим наполнителем.

### ***Порошок аморфного бора***

Термоаналитические исследования порошка аморфного бора проводились в среде воздуха в температурном интервале (25–1200 °С) со скоростями нагрева 5, 10 и 15 °С/мин.

Полученные данные обрабатывались в программе «AKTS–Thermokinetics» для получения кинетических параметров, которые использовались для прогнозирования поведения аморфного бора в условиях пожара с применением программы «AKTS–Thermal Safety». Расчеты выполнялись для модельных систем цилиндрической формы и разных диаметров, при этом в качестве входных параметров использовались кинетические характеристики, полученные в ходе ТГ-ДТА экспериментов на малых  $\sim 10$  мг пробах.

В качестве параметра, характеризующего поведение энергетического материала, было выбрано время воспламенения  $\tau_i$  цилиндрического образца, моделирующего твердотопливный ускоритель снаряда (ракеты), помещенного в высокотемпературную среду пожара. Кроме того, рассчитывалась критическая температура теплового взрыва  $T_{sadt}$  образца материала, также имеющего цилиндрическую форму.

Для исследования влияния диаметра образца, наличия или отсутствия внешней теплоизолирующей оболочки и величины внешней температуры на время воспламенения  $\tau_i$  и критическую температуру  $T_{sadt}$  были проведены расчеты для образцов диаметром 50, 100, 250 и 500 мм без внешней оболочки и с оболочкой толщиной 10 мм. В качестве материала оболочки был выбран асбест, с характеристиками:  $\lambda = 0,16$  Вт/м/К,  $\rho = 0,47$  г/см<sup>3</sup>,  $C_p = 1,1$  Дж/г/К [9]. Характеристики компактного аморфного бора:  $\lambda = 13,7$  Вт/м/К,  $\rho = 2,34$  г/см<sup>3</sup>,  $C_p = 1,11$  Дж/г/К [9]. Так как для исследований использовался аморфный бор, его теплопроводность в составе крупногабаритного образца цилиндрической формы была рассчитана по формуле Эйкена [10]. При расчетах также было принято, что материал имеет пористость 0,5 и диффузия воздуха в порах образца не лимитирует процесс окисления.

Результаты расчетов  $\tau_i$  представлены на рис. 5, 6 (оба рисунка см. также в цветной вкладке).

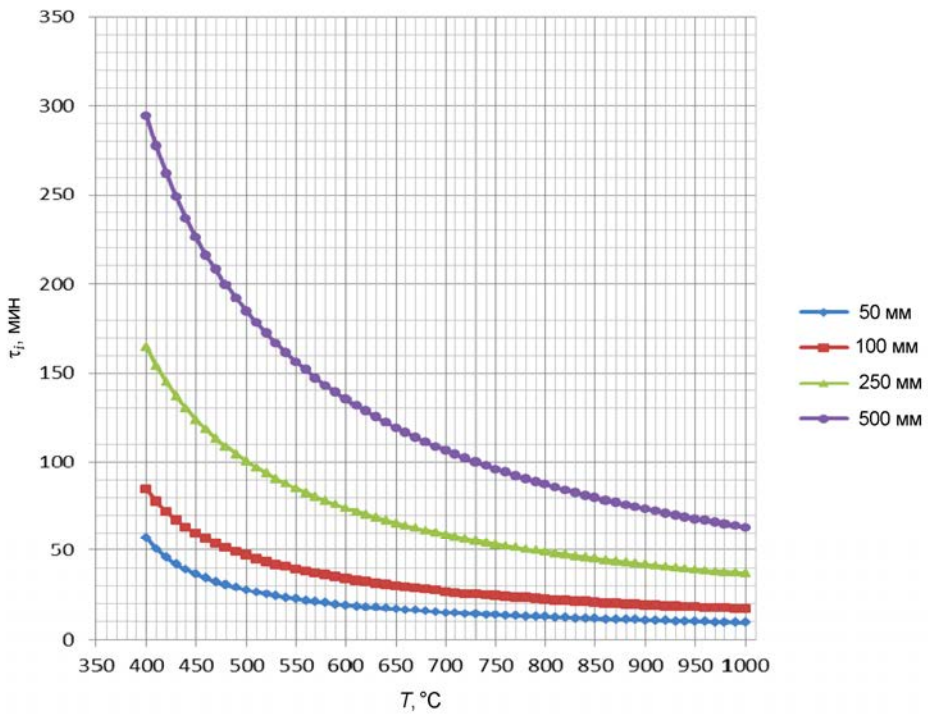


Рис. 5. Расчетные зависимости времени воспламенения  $\tau_i$  от внешней температуры  $T$  для цилиндрических образцов различного диаметра (без оболочки)

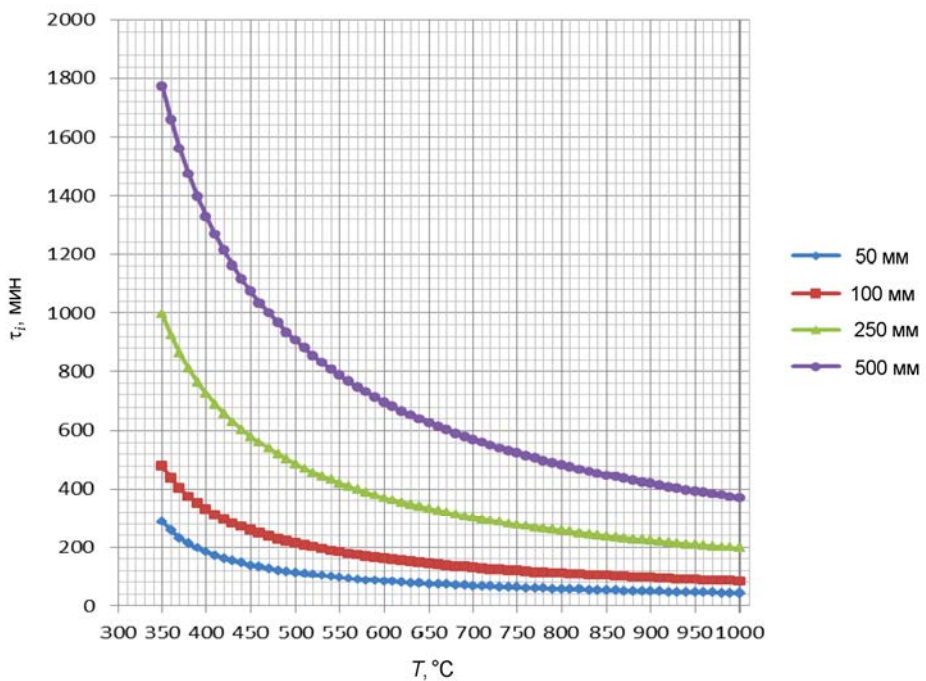


Рис. 6. Расчетные зависимости времени воспламенения  $\tau_i$  от внешней температуры  $T$  для различного диаметра образца (с оболочкой из асбеста  $h = 10$  мм)

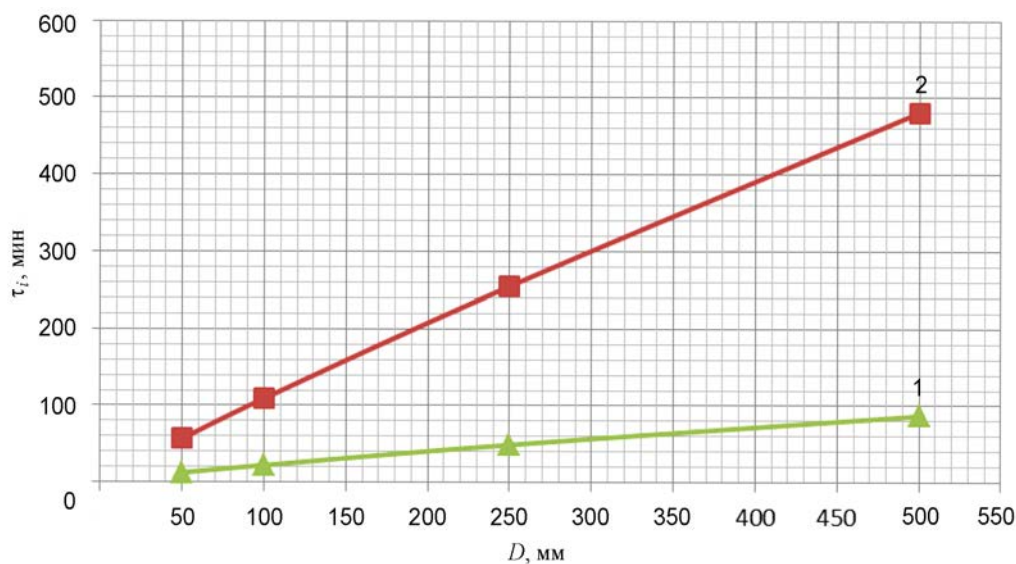


Рис. 7. Расчетные зависимости времени воспламенения  $\tau_i$  от диаметра образца  $D$  при температуре внешней среды  $T = 800$  °C (норма МАГАТЭ) для образцов без оболочки (1) и с оболочкой из асбеста (2)

Представленные зависимости демонстрируют возможность использования результатов ТГ-ДТА-анализа, полученных на образцах 5–10 мг (диаметром 2,5 мм), для прогнозирования поведения реальных (крупногабаритных) образцов в условиях пожара.

## Заключение

1. Продемонстрированы возможности и практическое значение комплекса методов термического анализа (ТГА, ДТА, ТМС) для изучения свойств РМ и компонентов ТРТ на примере металл-фторопластового реакционного материала 07РМ02 и аморфного бора.

2. Проведены расчеты, прогнозирующие поведение модельных систем в условиях пожара, при этом в качестве входных параметров для расчетов использовались кинетические характеристики, полученные обработкой результатов ТГ-ДТА экспериментов, выполненных на малых (~10 мг) пробах материалов.

Авторы выражают благодарность А. А. Дорофееву, А. А. Аушеву и О. И. Дегтяревой за содействие в проведении исследований.

## Список литературы

1. Пат. № 2534533 РФ, МПК С02К9/00. Окислитель и ракетное топливо с ним / Н. Е. Староверов // Бюллетень. 2014. № 33.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.



3. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1, Principles and Practice. Elsevier Science, 1998.

4. Потемкин Г. А., Коршунова Т. В., Морозова Т. А. Атлас-справочник по термическому анализу материалов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2019.

5. Пат. 2617730 РФ МПК G01N25/50. Способ анализа вещества термоаналитическим методом / Г. А. Потемкин, Т. А. Морозова, Т. В. Коршунова // Бюллетень. 2017. № 12.

6. Потемкин Г. А., Морозова Т. А. АОД 60.285. Полимерные композиты. Методика измерения массовой доли и однородности распределения наполнителя термогравиметрическим методом. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2014.

7. Пат. 2488101 РФ МПК G01N25/00. Способ определения содержания наполнителя в полимерных композитах / Г. А. Потемкин, А. В. Анисин, А. А. Дорофеев и др. // Бюл. 2013. № 20.

8. Roduit B., Borgeat Ch., Lunghi A. et al. Advanced Kinetics Tools for the Evaluation of Decomposition Reactions // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. Vol. 80. С. 229–236.

9. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

10. Чейлытко А. А. Исследование влияния пор на теплопроводность материалов // Технологический аудит и резервы производства. 2013. № 2/2 (10). С. 14–17.

## **Thermoanalytical Study of Reactionary Materials and Rocket Solid Fuels: Techniques and Facilities**

**T. V. Korshunova, G. V. Baranov, S. G. Bezrukov, V. Yu. Belov, V. S. Drozhzhin,  
T. A. Morozova, G. A. Potemkin, I. S. Ryzhov**

*The potential of thermoanalytical methods set including thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and evolving gas thermal mass spectrometric (TMS) analysis as tools for study of reactionary materials (RM) and rocket solid fuels (RSF) components is presented in this paper. These materials are investigated in the same ways because of their similar physical and chemical properties such as ability to exothermal conversion with gas release, inorganic fuel components presence (powders of W, B, Al) etc. For the prediction of the materials fire behavior the initial conditions of ignition for model systems with cylindrical form and different diameters were calculated.*