

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛА С ПЕРХЛОРАТОМ КАЛИЯ

В. В. Алешин, А. Д. Алиев*, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vva@icp.ac.ru

*Институт физической химии РАН, 119991 Москва

Изучен процесс формирования высокопористых материалов в волне горения смесей 5-аминотетразола с перхлоратом калия. В нормальных условиях при недостатке окислителя горение таких смесей протекает в нестационарном колебательном режиме с образованием конденсированных продуктов неполного окисления 5-аминотетразола. Показано, что в присутствии металлического железа или его оксида резко возрастает полнота взаимодействия компонентов смеси, а сам процесс горения приобретает стационарный характер. В присутствии диоксида кремния происходит образование высокопористого твердого остатка, сохраняющего форму исходного блока. При определенном соотношении количества железа и диоксида кремния в исходном составе твердые продукты горения формируются в виде тонких переплетенных волокон диаметром около 1 мкм и длиной $10 \div 30$ мкм.

Ключевые слова: горение, аминотетразол, волокно.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в результате горения гетерогенных конденсированных систем могут быть получены твердые композиционные материалы с различными уровнями организации внутренней структуры [1–3]. Под воздействием волны горения в компонентах исходной смеси и промежуточных и конечных продуктах реакции происходят химические и фазовые превращения, сопровождаемые интенсивным массопереносом через жидкую и газовую фазы. В итоге из хаотичной смеси твердых исходных реагентов формируется структура конечного продукта [3].

При горении некоторых газогенерирующих составов конденсированные продукты реакции спекаются в пористую массу, сохраняющую форму исходного блока [4, 5]. В работе [6] показана возможность создания высокопористых полимерных композиционных материалов в волне низкотемпературного горения нитрата целлюлозы и других энергоемких компонентов. Особый интерес в качестве горючего материала представляют органические соединения с высоким содержанием азота, так как большая часть образующихся при горении газов состоит из относительно инертного азота,

а выделение побочных продуктов (воды, оксидов углерода и азота) минимально [7]. Кроме того, в результате горения смесей с избытком горючего компонента возможно восстановление переходных металлов из их соединений с образованием активных микрочастиц. Образующийся в этом случае высокопористый твердый остаток может обладать высокой химической активностью и выступать в роли катализатора. Получаемые в результате горения высокоактивные материалы с развитой поверхностью могут найти применение в качестве катализаторов, силовых каркасов в композиционных изделиях, газовых фильтров и т. д.

В настоящей работе описаны результаты исследования возможности одностадийного формирования высокопористого железосодержащего материала в волне горения составов на основе смесей 5-аминотетразола (АТ) с перхлоратом калия.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

АТ получали и очищали по методике [8] из дициандиамида и азиды натрия в присутствии соляной кислоты. Перхлорат калия, оксид железа (III) марки ч.д.а., металлическое железо карбонильное, диоксид кремния в виде аэросила марки А-300 использовали без дополнительной очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-33366).

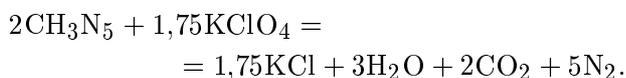
Измельченные порошковые компоненты исходных смесей с размером частиц $40 \div 100$ мкм в заданном соотношении перемешивали в механическом смесителе марки У-2 в течение 0,5 ч. Из полученной смеси методом глухого прессования под давлением ≈ 100 МПа изготавливали твердые образцы в виде цилиндрических блоков диаметром 20 мм, высотой ≈ 30 мм и плотностью $\approx 1,6$ г/см³.

Образцы помещали в герметичный цилиндр из кварцевого стекла объемом ≈ 311 см³. Горение инициировали подачей теплового импульса от спирали накаливания на верхний торец блока. Температуру в реакционной зоне измеряли хромель-алюмелевой термопарой с диаметром проводов 0,2 мм, запрессованной в нижний торец блока. Текущий объем выделившегося при горении газа измеряли модифицированным газовым счетчиком ГСБ-400 с выводом электрического сигнала. Сигналы от термопары и газового счетчика регистрировались потенциометром КСПП-4. По продолжительности выделения газов определяли время и линейную скорость горения. Точность измерения температуры составляла ± 5 К, объема газа — ± 20 мл, времени — $\pm 0,2$ с. Дифрактограммы образцов получали с помощью рентгеновского аппарата ДРОН-4. Внутреннюю структуру образцов изучали на электронном сканирующем микроскопе JSM-U3 (Япония), а элементный состав определяли с помощью приставки для локального электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система АТ–КClO₄

Предварительный термодинамический анализ показал, что все возможные пути распада АТ эндотермичны, поэтому сам АТ неспособен к горению [9]. Однако он может окисляться с выделением энергии, что предлагается использовать для создания некоторых газогенерирующих составов [7]. Для этих целей обычно готовят смеси, обеспечивающие полное окисление горючего по реакции



Расчетная адиабатическая температура этой реакции 2133 К, стехиометрическое содержание перхлората калия [KClO₄] = 64,9 %.

Оценочные расчеты показали, что в системе АТ–КClO₄ способность к экзотермическому взаимодействию сохраняется в широком интервале соотношений реагентов. При избытке АТ (в зависимости от конкретных условий) его окисление может протекать с образованием, кроме основных продуктов, некоторого количества оксида углерода, метана, аммиака и сажи.

Экспериментально установлено, что самоподдерживающееся горение смеси АТ с перхлоратом калия возможно только при содержании перхлората в исходной смеси не менее 20 %. Горение таких смесей существенно нестабильно. Наблюдаются значительные колебания как скорости движения фронта горения, так и температуры в реакционной зоне. Время от времени происходит полная остановка продвижения фронта горения и выделения газов с последующей вспышкой и разогревом зоны горения до температур свыше 1350 К. Резкое изменение теплофизических условий в реакционной зоне приводит к неполному окислению АТ. В результате конденсированные продукты горения содержат большое количество промежуточных продуктов реакции в виде коричневой вязкой смолы. Вместе с твердыми продуктами реакции она диспергируется потоком образующегося газа и уносится в виде аэрозоля.

При содержании перхлората в исходной смеси выше 20 % резко возрастают линейная скорость и температура зоны горения, а амплитуда их колебаний несколько уменьшается. Содержание смол в конденсированных продуктах горения снижается, что свидетельствует о более полном окислении АТ.

Было обнаружено, что в процессе горения исследуемых составов поджигающая нихромовая спираль остается раскаленной после отключения электрического тока. Вероятнее всего, в данном случае происходит каталитическое дожигание на поверхности нихрома газобразных продуктов неполного сгорания АТ. По-видимому, переходные металлы, входящие в состав нихрома, служат катализаторами их окисления [10]. Для проверки этой гипотезы было изучено горение смесей АТ с перхлоратом калия в присутствии металлического железа в качестве катализатора дожигания.

Система АТ–КClO₄–железо

Главное отличие этой системы от предыдущей — относительная стабильность процес-

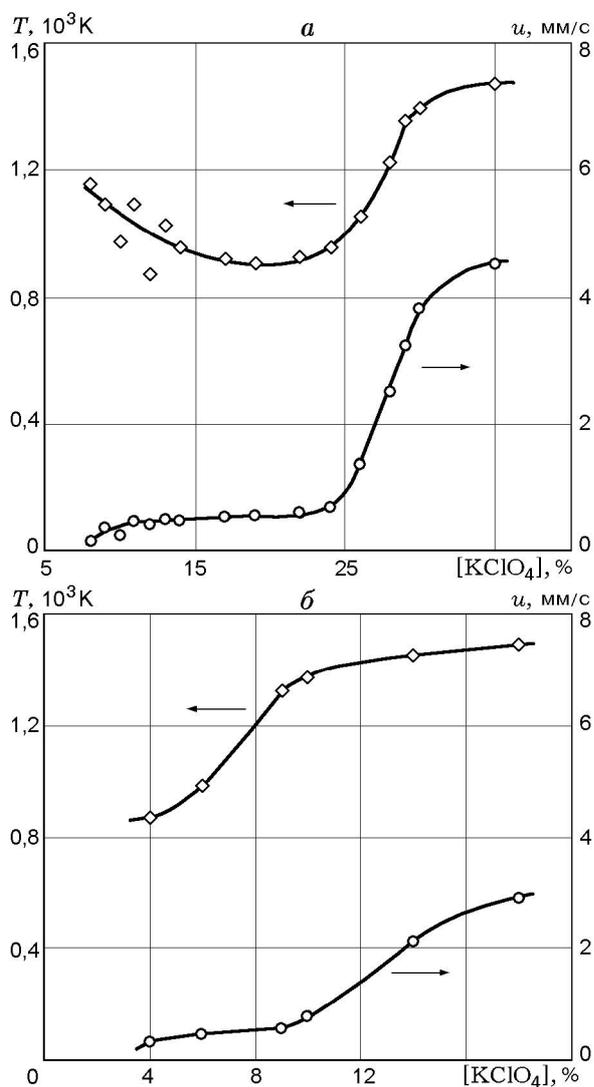


Рис. 1. Зависимость скорости и температуры горения смесей АТ с перхлоратом калия и 6 % железа (а) и смесей АТ с перхлоратом калия и 6 % оксида железа (III) (б)

са горения и заметное уменьшение доли продуктов неполного окисления АТ в конденсированных продуктах реакции. В присутствии 6 ÷ 7 % железа такие составы способны устойчиво гореть в нормальных условиях при содержании перхлората калия в них более 8 %. При этом наблюдаются заметные колебания скорости и температуры горения.

При содержании перхлората калия в исходной смеси 8 ÷ 14 % горение стабилизируется, его средняя скорость возрастает с 0,2 до 0,5 мм/с (рис. 1,а). Колебания температуры

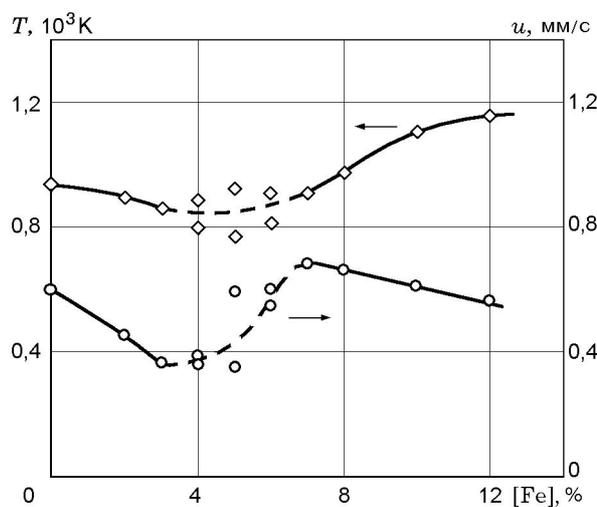


Рис. 2. Зависимость скорости и температуры горения смесей АТ с 20 % перхлората калия и железом от содержания железа в смеси

в зоне реакции остаются довольно заметными, однако прослеживается тенденция к снижению ее максимальной амплитуды с 1100 до 870 К. В генерируемом газе содержится небольшая доля водяного пара и продуктов неполного окисления АТ, конденсирующихся на стенках реакционного сосуда.

При содержании перхлората калия в исходной смеси 14 ÷ 25 % скорость и температура горения меняются мало (0,6 ÷ 0,8 мм/с и 950 ÷ 1000 К соответственно), при этом скорость фронта горения относительно стабильна. Твердые продукты реакции образуют черную пористую массу в виде рыхлых комков (их состав и структура обсуждаются ниже). В генерируемом газе содержание сажи невелико (0,03 %), а смолообразных продуктов неполного окисления АТ почти нет. Дальнейшее увеличение содержания перхлората в исходной смеси ведет к резкому увеличению и скорости, и температуры горения.

Замена металлического железа в исходных смесях оксидом железа (III) не приводит к сильному изменению зависимости параметров горения и морфологии твердых продуктов горения от содержания перхлората в смеси (рис. 1,б). Однако наличие кислорода оксида в системе приводит к смещению всей зависимости в сторону составов с меньшим содержанием перхлората.

Обнаружено, что в зависимости от содержания железа в смеси АТ с 20 % перхлората

калия существует два различающихся режима горения таких составов (рис. 2). При содержании железа менее 4 % горение относительно стабильно. Получаемые результаты хорошо воспроизводимы. Скорость и температура горения мало меняются с изменением содержания железа в смеси и находятся в пределах $0,38 \div 0,42$ мм/с и $860 \div 940$ К соответственно. При содержании железа в исходной смеси выше 7 % процесс горения становится еще более стабильным, результаты измерений также хорошо воспроизводятся, однако значения параметров горения в этом случае заметно выше ($0,70 \div 0,58$ мм/с и $910 \div 1160$ К), а окисление АТ происходит полнее.

Между этими двумя режимами горения находится переходная область составов с содержанием железа в исходной смеси $4 \div 7$ %. Горение таких смесей остается стабильным, однако его параметры в параллельных опытах не воспроизводятся. Наблюдается существенный разброс значений скорости фронта горения ($0,36 \div 0,68$ мм/с) и температуры ($770 \div 920$ К). По-видимому, при горении таких составов имеет место случайный выбор между двумя основными способами формирования волны горения.

Форма и состав конденсированных продуктов

При горении смесей АТ с содержанием перхлората калия более 25 % образующийся хлорид калия диспергируется в потоке выделяющегося газа и уносится из реакционного сосуда в виде пыли. Горение составов с меньшим содержанием перхлората в исходной смеси сопровождается дополнительным образованием конденсированных продуктов неполного окисления и пиролиза АТ. Эта смесь, представляющая собой коричневую вязкую массу, связывает твердые продукты горения в комки и частично конденсируется вместе с парами воды на холодных стенках реакционного сосуда.

Введение в исходную смесь металлического железа в качестве катализатора дожигаания приводит к резкому уменьшению количества образующейся смолы. В этом случае конденсированные продукты горения формируются в виде черных комков. Их масса составляет $10 \div 15$ % массы исходной смеси, а пористость достигает $86 \div 92$ %. По результатам микроскопических исследований внутреннее строение этих комков представляет собой объемистую ячеистую структуру из хаотичных кластеров частиц округлой и угловатой форм. Из-за малого

Результаты рентгенофазового анализа твердых продуктов горения смеси АТ с перхлоратом калия, железом и аэросилом

№ п/п	d	I , %	Компонент
1	3,373	35	C
2	3,153	10	KCl
3	2,387	5	Fe ₃ C
4	2,267	3	Fe ₃ C
5	2,229	6	KCl, Fe ₃ C
6	2,103	39	Fe ₃ C
7	2,078	16	Fe ₃ C
8	2,031	100	Fe ₃ C, Fe
9	1,979	3	Fe ₃ C
10	1,876	1	Fe ₃ C
11	1,855	3	Fe ₃ C
12	1,821	14	KCl
13	1,765	2	Fe ₃ C
14	1,689	2	Fe ₃ C
15	1,587	2	Fe ₃ C
16	1,434	10	Fe
17	1,320	2	Fe ₃ C

Примечание. d — межплоскостные расстояния, I — интенсивность.

размера частиц рентгеновская дифрактограмма этого продукта имеет диффузный характер. На ней проявляются только отражения, характерные для металлического железа, карбида железа и хлорида калия. Получающийся твердый остаток обладает ферромагнитными свойствами.

Для выяснения действия модифицирующих добавок на механическую прочность получаемых при горении высокопористых материалов было изучено влияние добавок аэросила к исходной смеси. Показано, что при содержании аэросила более 4 % образующийся при горении твердый пористый остаток полностью сохраняет форму и размеры исходного блока. С образующимся газом уносятся лишь следовые количества конденсированных продуктов реакции ($0,02 \div 0,08$ % от массы смеси).

Неожиданными оказались результаты исследования внутренней структуры полученных образцов. Методами оптической и электронной

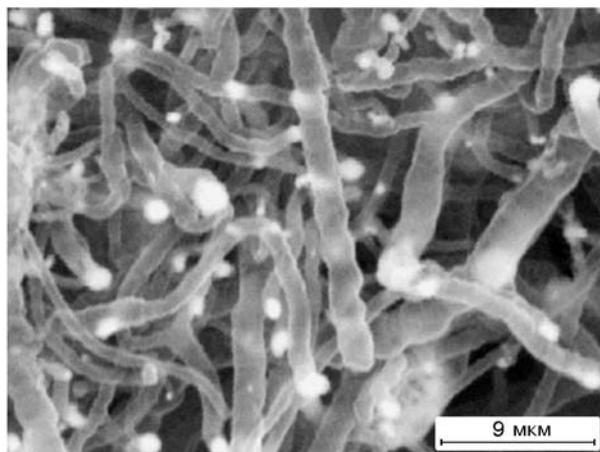


Рис. 3. Микроструктура твердых продуктов горения смеси АТ с перхлоратом калия, железом и аэросилом

микроскопии было показано, что они представляют собой черную объемистую массу переплетенных тонких волокон в виде войлока (рис. 3). Размер волокон в поперечном сечении составляет около $0,5 \div 1,2$ мкм, длина $10 \div 30$ мкм. По результатам микрозондового рентгеноспектрального анализа в твердых продуктах горения обнаружено 37,3 % Fe, 30,9 % C, 10,1 % O, 8,2 % Si, 7,5 % K и 6,0 % Cl. Содержание азота в образце не определялось. Найденное соотношение элементов указывает на наличие в конденсированных продуктах горения железа или его карбида (Fe_3C), диоксида кремния, хлорида калия, углерода и, возможно, соединений азота. Рентгенофазовый анализ показал наличие в твердых продуктах горения только хлорида калия, металлического железа, карбида железа и углерода в виде сажи (см. таблицу). Диоксид кремния, как и исходный аэросил, находится в рентгеноаморфной форме.

Формирование волокнистой структуры твердых продуктов горения происходит именно в процессе горения, так как все исходные компоненты состоят из частиц угловатой или округлой формы. Кроме того, образование волокон происходит только при соблюдении определенного соотношения компонентов исходной смеси (железо $5 \div 8$ %, аэросил $4 \div 8$ %). При меньшем содержании этих компонентов не образуется твердого остатка, сохраняющего форму и размеры исходного блока, а при большем — формируется обычная ячеистая структура из хаотичных кластеров твердых частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горение смесей АТ с перхлоратом калия при недостатке окислителя проходит в нестационарном колебательном режиме с большой степенью недогорания. Показано, что в присутствии порошка металлического железа процесс горения приобретает стационарный характер, а полнота взаимодействия АТ с перхлоратом резко увеличивается. При определенных условиях в присутствии аэросила взаимодействие компонентов смеси сопровождается образованием высокопористого твердого остатка, полностью сохраняющего форму исходного блока. При этом твердые продукты горения формируются в виде переплетенных тонких волокон диаметром около $0,5 \div 1,2$ мкм и длиной $10 \div 30$ мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зозуля В. И. Изменение микроструктуры порошковых металлических смесей нестехиометрических составов в волне горения // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 12. С. 97–99.
2. Smolyakov V. K., Maksimov Yu. M. Structural transformations of powder media in the wave of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. of SHS. 1999. V. 8, N 2. P. 221–250.
3. Рогачев А. С. Динамика структурных превращений в процессах безгазового горения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук / ИСМАН. Черноголовка, 1994.
4. Алешин В. В., Широкова Г. Н. Пиротехнические составы для получения азота на основе азидов // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 2. С. 72–79.
5. Borovinskaya I. P., Bunin V. A., Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis of high-porous boron nitride // Mendeleev Comm. 1997. N 2. P. 47–48.
6. Михайлов Ю. М., Леонова В. Н. Низкотемпературные волновые режимы горения энергетических систем, разбавленных инертными наполнителями, и их использование для получения полимерных композитов // Докл. АН. 2002. Т. 386, № 1. С. 61–64.
7. Hesue K., Akanuma T., Hodai H. Combustion aspects of 5-amino-tetrazole and some oxydizers // Proc. 23th Intern. Pyrotech. Seminar. Tsukuba, Japan, 1997. P. 211.
8. Mihina J. S., Herbst R. M. The reaction of nitriles with hydrazoic acid. Synthesis of monosubstituted tetrazoles // J. Org. Chem. 1950. V. 15. P. 1082.

9. **Лесникович А. И.** Способность соединений с высоким содержанием азота к самораспространяющемуся термолизу // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, № 9. С. 824–827.
10. **Глазкова А. П.** Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.

*Поступила в редакцию 29/XII 2003 г.,
в окончательном варианте — 23/VIII 2004 г.*
