

# Горение высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония и инертной связки

Попок В.Н. ([Popok\\_nauka@mail.ru](mailto:Popok_nauka@mail.ru))(1), Савельева Л.А.(2)

(1) Томский государственный университет,  
(2) Обособленное структурное подразделение НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета

## Введение

В настоящее время высокоэнергетические материалы (ВЭМ) находят широкое применение в ракетных двигателях. Большинство используемых в настоящее время ВЭМ- это системы на основе перхлората аммония (ПХА). Недостатками таких систем являются большое количество хлорсодержащих соединений в продуктах сгорания и высокая стоимость таких ВЭМ [1-4]. Разработанные в последнее время новые окислители, такие как, октоген (НМХ), гексанитрогексаазоизовюрцитан (СL-20), динитрамид аммония (АDН), нитроформат гидразина (НNF), обладая более высокими энергетическими характеристиками, отличаются высокой стоимостью, высокой взрывоопасностью, низкой физико-химической стабильностью [4,5]. В связи с этим внимание исследователей вновь обратилось к такому компоненту ВЭМ, как нитрат аммония (НА). Факторами, сдерживающими широкое применение НА в качестве штатного окислителя ВЭМ, являются наличие полиморфных переходов в кристаллической решетке НА в эксплуатационном интервале температур и низкая эффективность горения нитратных систем, связанная, прежде всего, с низкой скоростью горения и большими энергомассовыми потерями. В настоящее время задача фазовой стабилизации имеет ряд решений [6-8], однако данные подходы позволяют получать фазостабилизированный НА в лабораторных условиях и на пилотных установках. Разработки данной проблемы ведутся в ведущих научных центрах мира и надо полагать, что в скором времени данная проблема будет решена.

В данной работе рассмотрена проблема низкой эффективности горения ВЭМ на основе нитрата аммония. Рассмотрено влияние дисперсности алюминия, наличия добавок НМХ и хлорида олова  $\text{SnCl}_2$ , значения коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  на закономерности горения и шлакообразование нитратных систем.

## Исследуемые системы

Рассмотрены системы на основе НА и углеводородного горючего-связующего (ГСВ)- каучука СКД, пластифицированного нефтяным маслом. Основные характеристики ГСВ: брутто формула:  $C_{72.044}H_{129.169}S_{0.142}$ ,  $\rho=0.9$  г/см<sup>3</sup>,  $\Delta H=-260$  ккал/кг.

В качестве металлического горючего использовался алюминий двух марок: порошок микронного размера АСД-1 (среднемассовый диаметр частиц  $D_{43}=21.9$  мкм) и ультрадисперсный алюминий марки ALEX ( $D_{43}=0.18$  мкм). В качестве энергетической добавки в смеси вводили НМХ с сохранением значения коэффициента избытка окислителя путем изменения соотношения окислителя (НА) и ГСВ. В качестве каталитической добавки использовался хлорид олова ( $SnCl_2$ ). Выбор данной добавки обусловлен имеющимися данными о влиянии хлорида олова на горение алюминия марки ALEX- блокирование нитридообразования алюминия, идущее в эндотермическом режиме и повышение образования окислов алюминия, идущее в экзотермическом режиме [9] и разложение НА- ионы хлора катализируют разложение НА [10].

Состав исследованных систем, дисперсность компонентов и значения  $\alpha$  представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав исследованных ВЭМ и дисперсность компонентов

ВЭМ	$\alpha$	Содержание компонентов, масс. %					
		НА	ГСВ	АСД-1	ALEX	НМХ	$SnCl_2$
1-а	0.5	71.8	13.2	15	-	-	-
1-б	0.5	71.8	13.2	15	-	-	2
1-в	0.5	63.2	11.8	15	-	10	-
1-г	0.5	63.2	11.8	15	-	10	2
2-а	0.5	71.8	13.2	-	15	-	-
2-б	0.5	71.8	13.2	-	15	-	2
2-в	0.5	63.2	11.8	-	15	10	-
2-г	0.5	63.2	11.8	-	15	10	2
3-а	0.6	75.4	9.6	-	15	-	-
3-б	0.6	75.4	9.6	-	15	-	2
3-в	0.6	66.8	8.2	-	15	10	-
3-г	0.6	66.8	8.2	-	15	10	2
Дисперсность, мкм		100-125	-	20-30	~0.1	85-100	20-30

Примечание: хлорид олова вводили в состав ВЭМ сверх 100 % и при расчетах  $\alpha$  не учитывали.

### Методики эксперимента

Образцы, использованные в работе, получены смесевым способом. Все работы проводились в узком интервале температур (20-30° С), что позволило избежать проявления полиморфных переходов НА (по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) в этом интервале температур отсутствуют полиморфные переходы НА, рис.1). В качестве сшивающего компонента использовался ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол [11], что позволило отверждать образцы при температуре 20-30°С и исключить влияние полиморфных переходов НА на структуру образцов. Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления, в атмосфере азота, в интервале давлений 2-12 МПа. Исследовали образцы цилиндрической формы, высотой 25-30 мм, диаметром 12 мм. Для формования, отверждения и бронирования образцов использовались текстолитовые стаканчики. Дополнительными экспериментами установлено отсутствие влияния данного типа бронировки на горение образцов. Воспламенение образцов осуществлялось нихромовой спиралью. Скорость горения измеряли методом сгорающих проволочек. Полноту сгорания композиций оценивали по массе шлаков остающихся после сгорания образцов. На каждую точку проведено 4-6 экспериментов. Погрешность определения скорости горения  $\pm 3\%$  при доверительной вероятности  $\alpha=0.95$ .

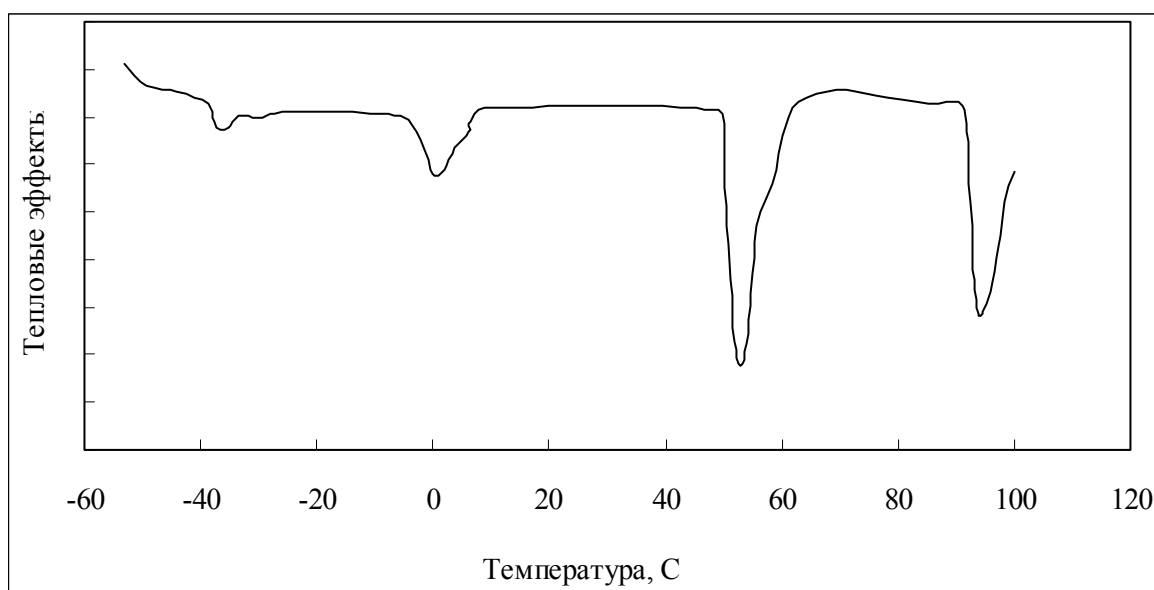


Рис. 1. ДТА нитрата аммония в области существования низкотемпературных полиморфных переходов (скорость нагрева 10°/мин.)

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости скорости горения исходных композиций (НА+ГСВ+Al ) от давления. Надо отметить, что системы с микронным алюминием не воспламеняются при давлении 2 МПа в условиях

эксперимента. Замена микронного алюминия на ALEX приводит к снижению порога воспламеняемости по давлению до 2 МПа.

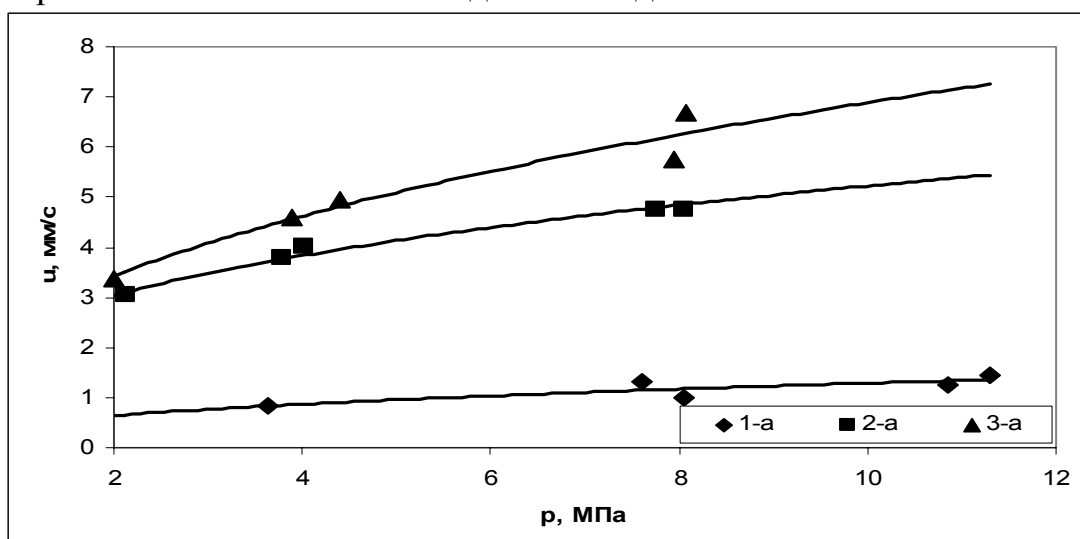


Рис.2. Зависимости скорости горения исходных систем от давления

Видно, что при замене микронного алюминия на ALEX происходит значительное увеличение скорости горения исходных систем (более 4 раз в рассмотренном интервале давлений). При этом, надо отметить, что эффективность замены микронного алюминия на ALEX в исходных системах с ростом давления снижается. При повышении значения  $\alpha$  в системах с ALEX наблюдается рост скорости горения, при этом, с ростом давления эффект от повышения значения  $\alpha$  возрастает. Замена микронного алюминия на ALEX приводит к снижению значения  $\nu$  и росту значения  $u_a$  в законе скорости горения (табл. 2,  $p_a=0.1$  МПа). Что свидетельствует о том, что замена микронного алюминия на ALEX смещает реакции, проходящие между компонентами систем, из газовой в ж-фазу.

Таблица 2

Законы скорости горения рассмотренных смесей в виде  $u(p)=u_a*(p/p_a)^\nu$  в диапазоне давлений 2-12 МПа

ВЭМ	$u_a$ , мм/с	$\nu$
1-а	0.48	0.43
1-б	0.60	0.45
1-в	0.84	0.34
1-г	0.83	0.43
2-а	2.40	0.34
2-б	3.10	0.40
2-в	2.67	0.41
2-г	2.51	0.74
3-а	2.50	0.44
3-б	3.02	0.74

3-в	2.54	0.55
3-г	2.41	0.86

Однако при повышении значения  $\alpha$  в исходных системах с ALEX происходит увеличение значения  $\nu$  до значения этого параметра в системах с микронным алюминием ( $\alpha=0.5$ ), значение  $u_a$  при повышении значения  $\alpha$  в системах с ALEX меняется слабо. Замена микронного алюминия на ALEX приводит к снижению массы шлаков при  $P > 4$  МПа (табл. 3). Повышение значения  $\alpha$  в системах с ALEX оказывает положительный эффект на снижение массы шлаков.

Таблица 3

Масса шлаков исходных смесей

Давление, МПа	1-а	2-а	3-а
2	-	21	12
4	15	18	5
8	14	9	2.5
12	9	-	-

Примечание: Масса шлаков приведена в процентах от массы исходного образца.

На рис. 3 представлены зависимости скорости горения систем с  $\text{SnCl}_2$  от давления.

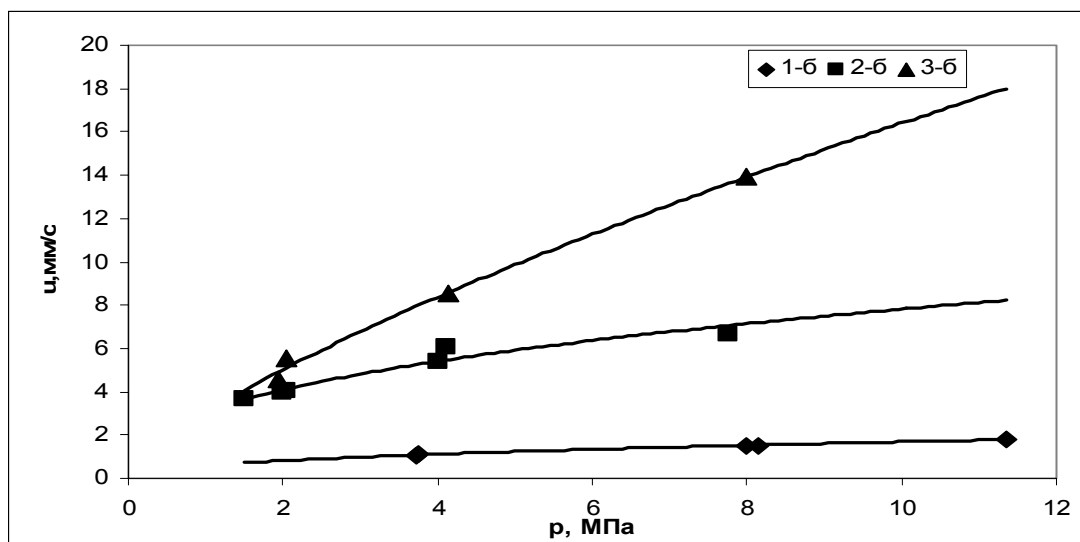


Рис. 3. Зависимости скорости горения систем с  $\text{SnCl}_2$ , от давления

Эффективность  $\text{SnCl}_2$  в системах с ALEX с ростом давления увеличивается в отличие от систем с микронным алюминием, где с ростом давления эффективность данной добавки практически не меняется (табл. 4).

Таблица 4

Эффективность введения SnCl<sub>2</sub>

Система	v	K, при давлении, МПа					
		2	4	6	8	10	12
1-б	0.45	-	1.29	1.30	1.34	1.31	1.31
2-б	0.40	1.35	1.41	1.44	1.47	-	-
3-б	0.74	1.49	1.83	2.07	2.25	-	-

Примечание: K- коэффициент эффективности введения добавки

$$K=U_{\text{доб.}}/U_{\text{исх.}}$$

где U<sub>доб.</sub> – линейная скорость горения системы с добавкой

U<sub>исх.</sub> – линейная скорость горения исходной системы (без добавок).

Следует также отметить, что с ростом значения α систем с ALEX эффективность SnCl<sub>2</sub> увеличивается. Введение данной добавки в системы с микронным алюминием приводит к незначительному росту значения v, при этом происходит увеличение значения параметра u<sub>a</sub>, что говорит о том, что основные реакции между компонентами данных систем сдвигаются в к-фазу (табл. 2). В системах с ALEX (α=0.5) введение SnCl<sub>2</sub>, также как и в системах с микронным алюминием, слабо влияет на значение v. При этом происходит значительное увеличение параметра u<sub>a</sub>, что позволяет сделать заключение о том, что в системах с ALEX (α=0.5) основные реакции идут в к-фазе. Надо отметить, что данная добавка имеет большую эффективность в системах с ALEX (табл. 4), поскольку в данных системах SnCl<sub>2</sub> является катализатором двух компонентов- НА и ALEX, в отличие от систем с микронным алюминием, где SnCl<sub>2</sub> является только катализатором разложения НА. При увеличении значения α в системах с ALEX происходит увеличение эффективности данной добавки. При этом, происходит увеличение параметров u<sub>a</sub> и v. Значение последнего увеличивается почти в 2 раза (табл. 2), что позволяет говорить об увеличении доли реакций идущих в газовой фазе, по сравнению с исходной системой. Данная добавка приводит к значительному снижению массы шлаков, как для систем с микронным алюминием, так и для систем с ALEX (табл. 5). Необходимо отметить, что данная добавка снижает порог воспламеняемости по давлению систем с ALEX до 0.1 МПа.

Таблица 5

Масса шлаков систем с SnCl<sub>2</sub>

Давление, МПа	1-б	2-б	3-б
2	-	20	3
4	13	8	1.2
8	5	4	0.1
12	0.1	-	-

На рис. 4 представлены зависимости скорости горения систем с НМХ от давления.

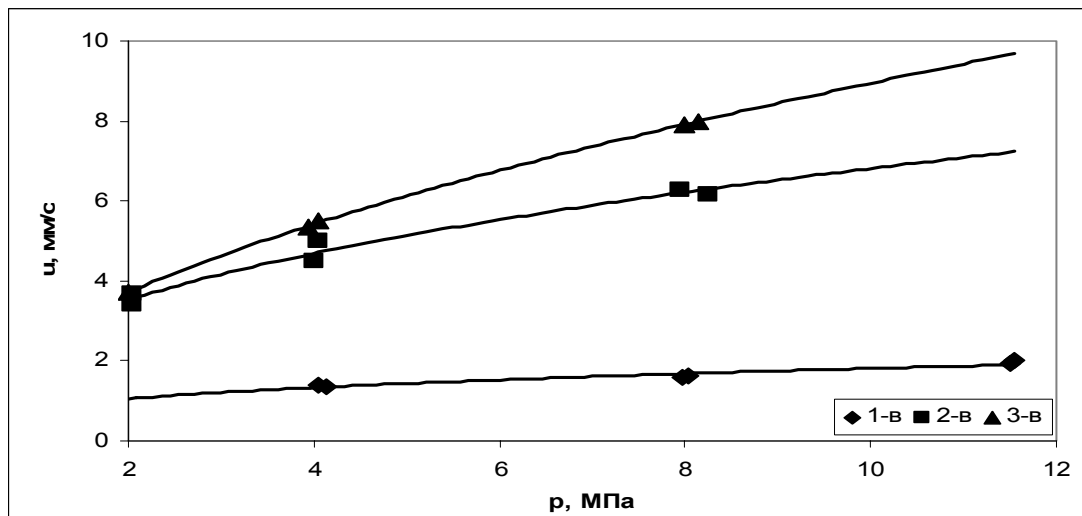


Рис. 4. Зависимости скорости горения систем с НМХ от давления

Введение НМХ в системы с микронным алюминием оказывает большее влияние на рост скорости горения, по сравнению с SnCl<sub>2</sub>. Однако, в системах с ALEX данная добавка работает хуже чем SnCl<sub>2</sub>, это объясняется спецификой влияния SnCl<sub>2</sub> на компоненты систем, описанной выше. Эффективность НМХ с ростом давления уменьшается в системах с микронным алюминием (табл. 6).

Таблица 6

Эффективность введения НМХ

Система	v	K, при давлении, МПа					
		2	4	6	8	10	12
1-в	0.34	-	1.54	1.48	1.43	1.40	1.39
2-в	0.41	1.17	1.22	1.26	1.28	-	-
3-в	0.55	1.10	1.19	1.24	1.28	-	-

В системах с ALEX, наоборот, рост давления приводит к росту эффективности НМХ. При чем эффективность НМХ в системах с ALEX выше при значении  $\alpha=0.5$ , т.е. с ростом значения  $\alpha$  эффективность НМХ уменьшается. Надо также отметить, что с ростом давления эффективность НМХ в системах с ALEX, характеризующимися значениями  $\alpha=0.5$  и  $0.6$ , становится близкой и при давлении  $P=8$  МПа НМХ имеет одинаковую эффективность в системах с ALEX независимо от значения  $\alpha$ . Можно также предположить, что при  $P>8$  МПа эффективность НМХ будет выше в системах с ALEX ( $\alpha=0.6$ ). Введение в состав систем с микронным алюминием НМХ приводит к снижению значения  $v$  и значительному росту параметра  $u_a$  в законе скорости горения (табл. 2), что говорит о смещении реакций в к-фазу. При введении НМХ в системы с ALEX происходит увеличение как значения  $v$ , так и параметра  $u_a$ , что свидетельствует об

интенсификации реакций в газовой фазе и в к-фазе. Однако, надо отметить, что влияние НМХ в системах с ALEX на параметр  $v$  ярче выражено в системах характеризующихся значением  $\alpha=0.6$ , что позволяет говорить о том, что с ростом значения  $\alpha$  происходит резкое увеличение реакций идущих в газовой фазе. Введение НМХ в системы с микронным алюминием при давлениях  $P \leq 4$  МПа приводит к незначительному росту массы шлаков, однако при  $P > 4$  МПа масса шлаков данных систем близка к массе шлаков систем с  $\text{SnCl}_2$  (табл. 7).

Таблица 7

Масса шлаков систем с НМХ

Давление, МПа	1-в	2-в	3-в
2	-	12	9
4	16	6	6
8	7	3	3
12	0.1	-	-

Влияние НМХ на снижение массы шлаков систем с ALEX ( $\alpha=0.5$ ) выше, чем влияние  $\text{SnCl}_2$  в рассмотренном интервале давлений. Однако с повышением значения  $\alpha$  систем с ALEX влияние НМХ на снижение массы шлаков становится слабее, по сравнению с  $\text{SnCl}_2$ .

На рис. 5 представлены зависимости скорости горения систем с добавкой НМХ+ $\text{SnCl}_2$ .

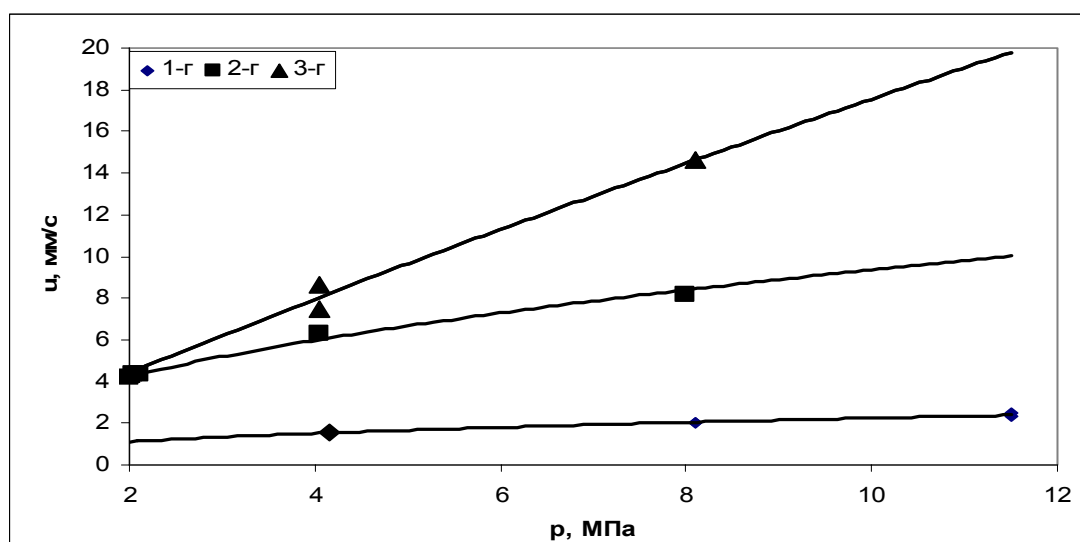


Рис.5. Зависимости скорости горения систем, содержащих добавку  $\text{SnCl}_2$ +НМХ, от давления

Из табл. 8 видно, что эффективность добавки НМХ+ $\text{SnCl}_2$  в системах с микронным алюминием не зависит от давления. Однако, надо отметить, что введение данной добавки в системы с микронным алюминием приводит к значительному росту параметра  $u_a$ , при этом параметр  $v$  остается на прежнем уровне. Это говорит об интенсификации реакций проходящих в к-фазе.

Таблица 8

Эффективность введения добавки  $\text{HMX}+\text{SnCl}_2$ 

Система	$v$	К, при давлении, МПа					
		2	4	6	8	10	12
1-г	0.43	-	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74
2-г	0.74	1.38	1.82	2.15	2.41	-	-
3-г	0.86	1.30	1.74	2.07	2.34	-	-

Эффективность добавки  $\text{HMX}+\text{SnCl}_2$  в системах с ALEX выражена ярче в композициях характеризующихся значением  $\alpha=0.5$ . С ростом давления эффективность добавки  $\text{HMX}+\text{SnCl}_2$  возрастает в системах с ALEX. При этом в системах с ALEX ( $\alpha=0.5$ ) происходит увеличение как параметра  $u_a$  так и параметра  $v$  (табл.2), т.е. данная добавка приводит к интенсификации реакций как в газовой так и в к-фазе. В системах же характеризующихся значением  $\alpha=0.6$  происходит увеличение только параметра  $v$ , при этом параметр  $u_a$  уменьшается. Это позволяет сделать вывод, что в этом случае происходит сдвиг реакций идущих между компонентами смесей в газовую фазу. Добавка  $\text{HMX}+\text{SnCl}_2$  оказывает наибольшее влияние на снижение массы шлаков как в системах с микронным алюминием, так и в системах с ALEX(табл. 9).

Таблица 9

Масса шлаков систем с добавкой  $\text{SnCl}_2+\text{HMX}$ 

Давление, МПа	1-г	2-г	3-г
2	-	11	1
4	11	5	0.1
8	7	0.1	0.1
12	0.1	-	-

Также надо отметить, что с ростом значения  $\alpha$  систем с ALEX влияние рассматриваемой добавки на снижение массы шлаков увеличивается. Влияние добавки  $\text{HMX}+\text{SnCl}_2$  на скорость горения систем с ALEX близко к влиянию  $\text{SnCl}_2$  на эти системы, однако в первом случае доля реакций идущих в газовой фазе больше, чем при добавке  $\text{SnCl}_2$  в данные системы.

## Выводы

1. Замена микронного алюминия на ультрадисперсный приводит к росту скорости горения в 3-5 раз, в зависимости от давления и наличия добавок, а также к снижению значения  $v$ .
2. Замена микронного алюминия на ультрадисперсный приводит к снижению порога воспламеняемости по давлению до 2 МПа.

3. Применение хлорида олова позволяет снизить порог воспламеняемости по давлению до 0.1 МПа, что связано с каталитическим действием данной добавки на разложение нитрата аммония и окисление СТПА.
4. Влияние НМХ в значительной степени зависит от дисперсности алюминия и наличия катализатора.
5. Увеличение коэффициента избытка окислителя приводит к росту эффективности горения нитратных систем (по скорости горения и шлакообразованию).
6. Представленные результаты показывают возможность регулирования рассмотренными добавками параметров горения в широких пределах.

### Литература

1. Талавар М.Б., Сивабалан Р., Астана С.Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 29-45.
2. Попок В.Н. Изучение горения топливных композиций на основе нитрата аммония//Международная школа- конференция молодых ученых <<Физика и химия наноматериалов>>: Материалы конференции. Томск, 2005. С.437-439.
3. Бабук В.А., Глебов А.А., Долотказин И.Н. и др. Топлива на основе нитрата аммония для ракетно-космических комплексов. Механизм горения, проблемы использования и направления совершенствования//Четвертая международная школа-семинар<<Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем>>: Материалы конференции. Санкт-Петербург, 2004. С.17-20.
4. Vorozhtsov A., Arhipov V., Bondarchuk S., Popok N. et al. Ballstic characteristics of solid propellant containing dual oxidizer // European conference for aerospace sciences (EUCASS): Moscow,2005. P. 1-8.
5. Наир У.Р., Сивабалан Р., Гор Г.М. и др. Гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) и составы на его основе (обзор) // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 2. С. 3-16.
6. Клякин Г.Ф. Разработка концепции и основные направления фазовой стабилизации нитрата аммония как окислителя экологически чистых высокоэнергетических конденсированных систем// НЕМs-2004: Материалы конференции. Белокуриха, 2004. С.14-16.
7. Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В. и др. Применение сокристаллизатов нитрата аммония как способ устранения фазовых переходов в кристаллической решетке нитрата аммония // НЕМs-2004: Материалы конференции. Белокуриха, 2004. С.16-19.

8. Головина Н.И., Манелис Г.Б., Лемперт Д.Б. и др. Кинетика прямого и обратного фазовых переходов IV-III в кристаллической решетке нитрата аммония // НЕМs-2004: Материалы конференции. Белокураха, 2004. С. 37-40.
9. Громов А.А., Попенко Е.М., Сергиенко А.В. и др. Закономерности нитридообразования при горении сверхтонких порошков алюминия в воздухе. 1. Влияние добавок// Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 74-85.
10. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
11. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Денисов Ю.Н. и др. Особенности процесса отверждения поли-N-метил-5-винилтетразола с повышенным содержанием NH-фрагментов ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензолом// Перспективные материалы. 2003. Т. 36. № 5. С. 34-47.