

УДК: 662.17

ТВЕРДЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И УГЛЕВОДОРОДНОГО ГОРЮЧЕГО-СВЯЗУЮЩЕГО (ГСВ) – КАУЧУКА СКД, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО НЕФТЯНЫМ МАСЛОМ**А.Б. Сейсенова^{1,2*}, С.Х. Акназаров^{1,2}, О.Ю. Головченко^{1,2},
О.С. Капизов², О.С. Байракова², Хуан Мария Гонсалес-Лил³**¹КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан²ТОО НППЦ «ЖАЛЫН», Алматы, Казахстан³Университет Кадис, ИспанияZ_aknura@mail.ru**Аннотация**

В данной работе рассмотрена проблема низкой эффективности горения ВЭМ на основе нитрата аммония. Рассмотрено влияние дисперсности алюминия, наличия добавок НМХ и хлорида олова SnCl₂, значения коэффициента избытка окислителя *a* на закономерности горения и шлакообразование нитратных систем.

Ключевые слова: горение, нитрат аммония, дисперсность, алюминий, окислитель

Введение

Высокоэнергетические материалы (ВЭМ) в настоящее время 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 (GL-20), динитрамид аммония (ADN), нитроформат гидразина (HNF), 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 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 фазостаби-

лизированный 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.

Исследуемые системы

Рассмотрены системы на основе НА и углеводородного горючего – связующего (ГСВ) – каучука СКД, пластифицированного нефтяным маслом. В качестве металлического горючего использовался алюминий двух марок: порошок микронного размера АСД-1 (среднемассовый диаметр частиц D₄₃=21.9 мкм) и ультрадисперсный алюминий марки ALEX (D₄₃=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 (SnCl₂). 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 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исследованных ВЭМ и дисперсность компонентов

ВЭМ	a	Содержание компонентов, масс. %					
		НА	ГСВ	АСД-1	ALEX	HMX	SnCl2
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 *a* 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).

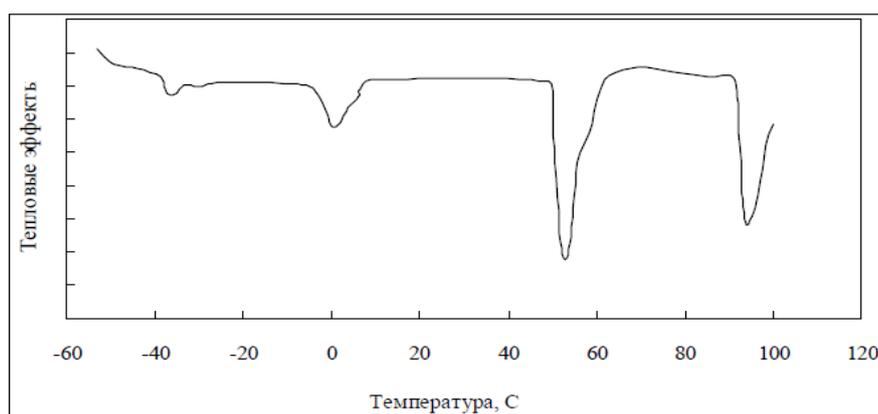


Рис. 1. ДТА нитрата аммония в области существования низкотемпературных полиморфных переходов (скорость нагрева 10°/мин.)

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 брони-

ровки 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 $a = 0.95$.

Экспериментальные данные и обсуждение

На рисунке 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.

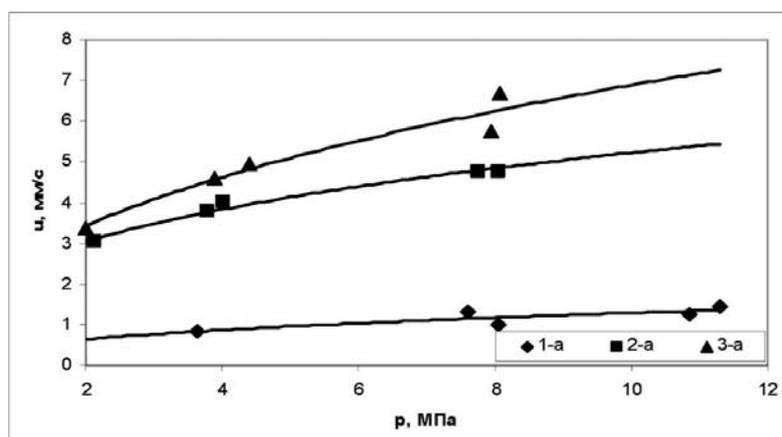


Рис. 2. Зависимости скорости горения исходных систем от давления.

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 a в системах с ALEX наблюдается рост скорости горения, при этом, с ростом давления эффект от повышения значения a возрастает. Замена микронного алюминия на ALEX приводит к снижению значения ν и росту значения u_a в законе скорости горения (таблица 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.

Однако при повышении значения a в исходных системах с ALEX происходит увеличение значения ν до значения этого параметра в системах с микронным алюминием ($a = 0.5$), значение u_a при повышении значения a в системах с ALEX меняется слабо.

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	ν
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

Замена микронного алюминия на ALEX приводит к снижению массы шлаков при $P > 4$ МПа (таблица 3). Повышение значения a 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 рисунке 3 представлены зависимости скорости горения систем с SnCl₂ от давления. Эффективность SnCl₂ 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 (таблица 4).

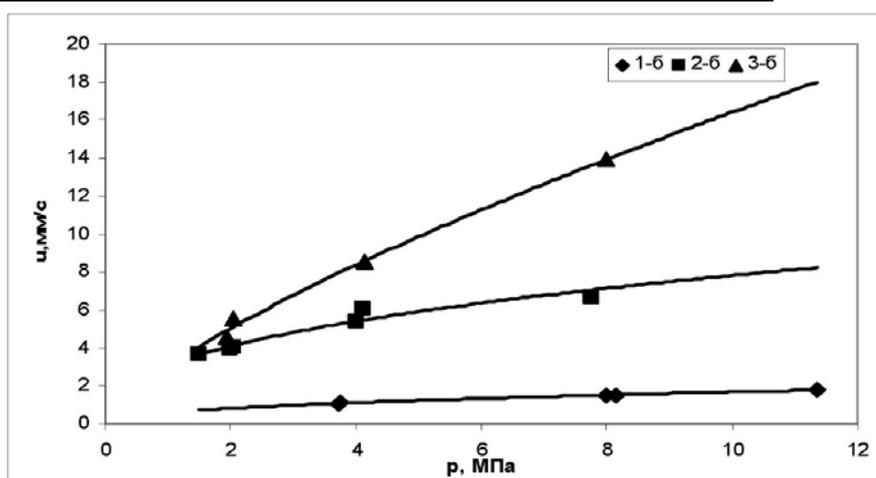


Рис. 3. Зависимости скорости горения систем с SnCl₂, от давления

Таблица 4. Эффективность введения SnCl₂

Система	ν	К, 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: К – коэффициент эффективности введения добавки

Следует также отметить, что с ростом значения *a* систем с ALEX эффективность SnCl₂ увеличивается. Введение данной добавки в системы с микронным алюминием приводит к незначительному росту значения *ν*, при этом происходит увеличение значения параметра *u_a*, что говорит о том, что основные реакции между компонентами данных систем сдвигаются в к-фазу (таблица 2).

В системах с ALEX (*a* = 0.5) введение SnCl₂, также, как и в системах с микронным алюминием, слабо влияет на значение *ν*.

При этом происходит значительное увеличение параметра *u_a*, что позволяет сделать заключение о том, что в системах с ALEX (*a* = 0.5) основные реакции идут в к-фазе. Надо отметить, что данная добавка имеет большую эффективность в системах с ALEX (таблица 4), поскольку в данных системах SnCl₂ является

катализатором двух компонентов- НА и ALEX, в отличие от систем с микронным алюминием, где SnCl₂ является только катализатором разложения НА. При увеличении значения *a* в системах с ALEX происходит увеличение эффективности данной добавки. При этом, происходит увеличение параметров *u_a* и *ν*. Значение последнего увеличивается почти в 2 раза (таблица 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 (таблица 5).

Необходимо отметить, что данная добавка снижает порог воспламеняемости по давлению систем с ALEX до 0.1 МПа.

Таблица 5. Масса шлаков систем с SnCl₂

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

Введение НМХ в системы с микронным алюминием оказывает большее влияние на рост скорости горения, по сравнению с SnCl₂. Однако, в системах с ALEX данная добавка работает хуже чем SnCl₂, это объясняется специфической влиянием SnCl₂ на компоненты систем, описанной выше. Эффективность НМХ с ростом давления уменьшается в системах с микронным алюминием (таблица 6). На рисунке 4 представлены зависимости скорости горения систем с НМХ от давления.

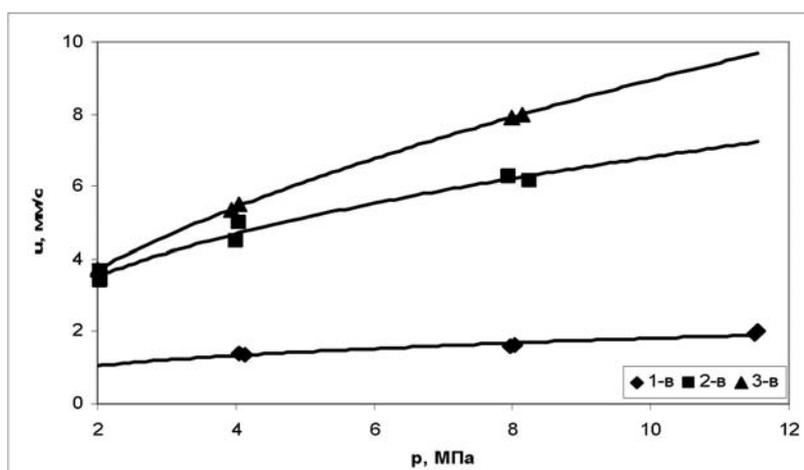


Рис. 4. Зависимости скорости горения систем с НМХ от давления.

Таблица 6. Эффективность введения НМХ

Система	ν	К, 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 $a = 0.5$, т.е. с ростом значения a эффективность НМХ уменьшается. Надо также отметить, что с ростом давления эффективность НМХ в системах с ALEX, характеризующимися значениями $a = 0.5$ и 0.6 , становится близкой и при давлении $P = 8$ МПа НМХ имеет одинаковую эффективность в системах с ALEX независимо от значения a . Можно также предположить, что при $P > 8$ МПа эффективность НМХ будет выше в системах с ALEX ($a = 0.6$).

Введение в состав систем с микронным алюминием НМХ приводит к снижению значения ν и значительному росту параметра u_a в

законе скорости горения (таблица 2), что говорит о смещении реакций в к-фазу. При введении НМХ в системы с ALEX происходит увеличение как значения ν , 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 ν ярче выражено в системах, характеризующихся значением $a = 0.6$, что позволяет говорить о том, что с ростом значения a происходит резкое увеличение реакций идущих в газовой фазе. Введение НМХ в системы с микронным алюминием при давлениях $P < 4$ МПа приводит к незначительному росту массы шлаков, однако при $P > 4$ МПа масса шлаков данных систем близка к массе шлаков систем с SnCl₂ (таблица 7).

Влияние НМХ на снижение массы шлаков систем с ALEX ($a = 0.5$) выше, чем влияние SnCl_2 в рассмотренном интервале давлений. Однако с повышением значения a систем с ALEX влияние НМХ на снижение массы шлаков становится слабее, по сравнению с SnCl_2 . На рисунке 5 представлены зависимости скорости горения систем с добавкой $\text{SnCb}+\text{HMX}$.

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	-	-

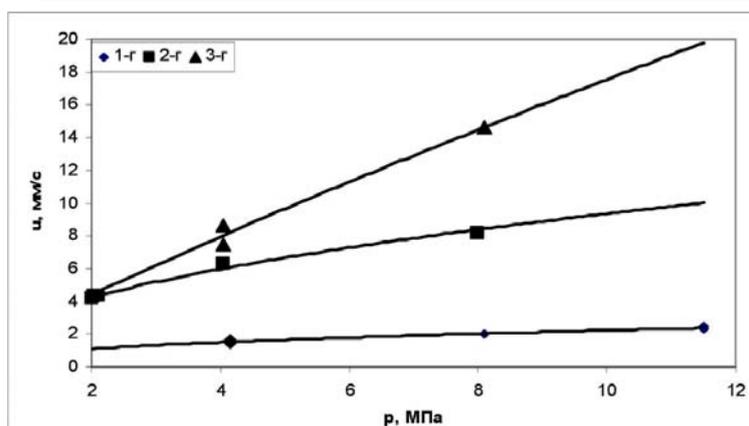


Рис. 5. Зависимости скорости горения систем, содержащих добавку $\text{SnCb}+\text{HMX}$, от давления

Из таблицы 8 видно, что эффективность добавки $\text{HMX}+\text{SnCb}$ 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 $\text{HMX}+\text{SnCb}$

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 $\text{HMX}+\text{SnCb}$ в системах с ALEX выражена ярче в композициях характеризующихся значением $a = 0.5$. С ростом давления эффективность добавки $\text{HMX}+\text{SnCl}_2$ возрастает в системах с ALEX. При этом в системах с ALEX ($a = 0.5$) происходит увеличение как параметра u_a так и параметра v (таблица 9), т.е. данная добавка приводит к интенсификации реакций как в газовой так и в к-фазе. В системах же, характеризующихся значением $a = 0.6$ происходит увеличение только параметра v , при этом параметр u_a уменьшается.

Таблица 9. Масса шлаков систем с добавкой SnCl_2+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	-	-

Это позволяет сделать вывод, что в этом случае происходит сдвиг реакций идущих между компонентами смесей в газую фазу.

Добавка $\text{NMX}+\text{SnCl}_2$ оказывает наибольшее влияние на снижение массы шлаков как в системах с микронным алюминием, так и в системах с ALEX. Также надо отметить, что с ростом значения, а систем с ALEX влияние рассматриваемой добавки на снижение массы шлаков увеличивается. Влияние добавки $\text{NMX}+\text{SnCl}_2$ на скорость горения систем с ALEX близко к влиянию SnCl_2 на эти системы, однако в первом случае доля реакций, идущих в газовой фазе больше, чем при добавке 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 NMX 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. Ballistic 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 // NEMs-2004: Материалы конференции. Белокуриха, 2004. С.14-16.

7. Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В. и др. Применение сокристаллизаторов нитрата аммония как способ устранения фазовых переходов в кристаллической решетке нитрата аммония // NEMs-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 // NEMs-2004: Материалы конференции. Белокуриха, 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-Ы-метил-5-винилтетразола с повышенным содержанием NH-фрагментов ди-Ы-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол // Перспективные материалы. 2003. Т. 36. № 5. С. 34-47

АММОНИЙ НИТРАТЫ ЖӘНЕ СКД КАУЧУК БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШ-ОТЫН КӨМІРСУТЕК НЕГІЗІНДЕГІ, МҰНАЙ МАЙЛАРЫМЕН ПЛАСТИФИЦИРЛЕНГЕН ҚАТТЫ ЖОҒАРЫЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР

**А.Б. Сейсенова^{1,2}, С.Х. Акназаров^{1,2}, О.Ю. Головченко^{1,2},
О.С. Капизов², О.С. Байракова², Хуан Мария Гонсалес-Лил³**

¹Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Қазақстан

²ЖШС ҒТҚО «ЖАЛЫН», Қазақстан

³Кадис Университеті, Испания

Аннотация

Бұл жұмыста аммоний нитраты негізіндегі жоғары энергетикалық материалдардың төмен әсерлігі қарастырылған. Алюминийдің дисперстігі, НМХ қоспасы және SnCl₂ қалайы хлоридінің қоспасының мөлшері, тотықтырғыштың артық мөлшер коэффициентінің жану заңдылықтарына және шлактүзілу үрдісіне әсері зерттелген.

Түйін сөздер: жану, аммоний нитраты, дисперстік, алюминий, тотықтырғыш

SOLID HIGH ENERGY MATERIALS BASED ON AMMONIUM NITRATE AND HYDROCARBON FUEL-BINDING (FGP) - RUBBER OF SKD PLASTICIZED BY OIL-OIL.

**A.B. Seisenova^{1,2}, S.Kh. Aknazarov^{1,2}, O.Yu. Golovchenko^{1,2},
O.S. Kapizov², O.S. Bairakova², Juan Maria Gonzalez-Leal³**

¹Al-Farabi Kazakh National University

²LLP SPTC «Zhalyn»

³University of Cadiz, Spain

Annotation

In this paper, the problem of low combustion efficiency of high-energy materials based on ammonium nitrate is considered. The influence of the dispersion of aluminum, the presence of additives of HMX and tin chloride SnCl₂, the value of the oxidizer excess factor α on the regularity of combustion, and the slagging of nitrate systems are considered.

Keywords: combustion, ammonium nitrate, dispersity, aluminum, oxidizer