

# ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ГОРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В.О. Попов<sup>1</sup>, В.Н. Комов<sup>1</sup>, Е.М. Попенко<sup>2,3</sup>, А.В. Сергиенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Российской академии наук

<sup>2</sup>Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

<sup>3</sup>Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Определены особенности горения энергетических композиций на основе инертного и активного горючих-связующих с нитратом аммония в диапазоне давлений до 10 Мпа. Представлен сравнительный анализ влияния наноразмерных порошков металлов на процесс горения композиций с различными наполнителями: октоген, нитрат аммония, CL-20. Показана эффективность нанопорошков металлов (Cu, Ni, Mo, Al, Zn) и неметалла (B) в качестве катализаторов горения.

*Ключевые слова:* CL-20, НМХ, нитрат аммония, каталитическое горение, горючее-связующее, нанодисперсный металл.

## ВВЕДЕНИЕ

В качестве основного окисляющего компонента высокоэффективных ЭКС применяют, как правило, перхлорат аммония (ПХА) [1]. Одним из основных продуктов сгорания ЭКС на основе ПХА является HCl, массовое содержание которого может достигать сотен тонн при работе, например, твёрдотопливных ускорителей космического корабля многоразового использования типа Шаттл [2]. Поиски перспективных компонентов ЭКС, удовлетворяющих требованиям экологической и взрывобезопасности, ограничены сравнительно узким классом органических и неорганических кислородсодержащих веществ. С этой точки зрения наиболее перспективным можно считать дешёвый, имеющий практически неограниченные сырьевую и промышленную базы, экологически чистый окислитель – нитрат аммония (НА).

Разработка и применение ЭКС с НА в качестве окислителя связана с необходимостью решения целого ряда задач, обусловленных его физико-химическими свойствами. Это поиск способов снижения гигроскопичности, стабилизации полиморфных переходов в эксплуатационном интервале температур (от минус 50 до 50 °С), повышение эффективности горения топлив (улучшение воспламеняемости, уменьшение значений нижнего предела горения по давлению, увеличение скорости горения, полноты сгорания горючих элементов) [3-6]. Это сильно гигроскопичное соединение, хорошо адсорбирующее влагу из окружающей среды с образованием на поверхности

насыщенного раствора. Для уменьшения гигроскопичности в расплав НА вводят небольшое количество водного раствора сернокислого железа и обрабатывают смесью жирных кислот и парафина [7-9]. Обработанный таким образом НА (марки ЖВ) производится в России и Украине. Полиморфизм НА изучен достаточно подробно [7, 9-12].

Наиболее критичным является полиморфное превращение НА, происходящее при 32-33 °С, которое сопровождается увеличением объёма на 3 %, что может привести к растрескиванию топливного заряда (табл. 1). Как было установлено в работах [13-15], добавки, входящие в состав НА марки ЖВ, не только повышают влагоустойчивость, но и действуют как фазостабилизирующие вещества. Они смещают температурный диапазон полиморфного перехода фазы IV→III в область T≈50-52 °С. Результаты ДТА и ДСК нитрата аммония марки ЖВ показали отсутствие полиморфных переходов в области температуры меньше +50 °С, а также полиморфного перехода при T≈84 °С (III→II), которые обнаруживаются в образцах НА без добавок [13-15]. С учётом этих свойств, в данной работе для изготовления опытных ЭКС был использован нитрат аммония марки ЖВ.

Традиционным способом повышения эффективности горения ЭКС на основе НА является использование каталитических добавок различной природы [16-20].

Табл. 1. Полиморфные модификации нитрата аммония [9]

Сингония (Вид симметрии)	Температурный интервал, °С	Теплота перехода, кДж/кг	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
I (кубическая)	169,6-125,2	68,03	1550
II (тетрагональная)	125,2-84,2	52,83	1690
III (ромбическая моноклинная)	84,2-32,3	16,75	1680
IV (ромбическая бипирамидальная)	32,3-(-17)	19,89	1726
V (тетрагональная)	(-17)-(-50)	6,70	1725

Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок нанодисперсных металлов на характеристики горения металлизированных ЭКС, содержащих нитрат аммония.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Первоначальный этап исследования включал выбор компонентного состава ЭКС на основе результатов расчёта энергетических характеристик и изучения эффективности горения опытных композиций с различным типом полимерного горючего-связующего. В качестве инертного горючего-связующего (ИГСВ) использовали бутилкаучук (сополимер изобутилена с изопреном), пластифицированный индустриальным маслом (20 % бутилкаучука, 80 % пластификатора). Активное горючее-связующее (АГСВ) содержало поливинилтетразольный каучук, пластифицированный нитроэфиром. Рецептуры и расчётные термодинамические характеристики опытных ЭКС приведены в табл. 2.

Для микронного порошка алюминия (μ-Al) и сажи марки П-514 приведён среднеарифметический размер частиц, рассчитанный на основе дифференциальных функций счётного распределения частиц по размерам, для остальных компонентов приведены данные ситового анализа.

Соотношение крупной и мелкой фракций нитрата аммония было равно 70/30 (% масс.).

Вследствие трудностей с зажиганием ЭКС на основе ИГСВ, содержание порошков металлов в этих композициях было ограничено 15-ю процентами (табл. 2). Перхлорат аммония добавляли для улучшения воспламенения композиций.

Для сжигания использовали литые под вакуумом неотверждённые образцы высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Бронировкой служили полипропиленовые стаканчики, в которые помещалась полимерная масса. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления по методике, основанной на измерении времени горения образца бесконтактным способом при заданных температуре и давлении. Результаты

экспериментов аппроксимировали уравнением  $u = Ar^v$ . Коэффициенты A и v в законе скорости горения рассчитывали методом наименьших квадратов по стандартной компьютерной программе Excel. Статистическая обработка результатов проводилась с помощью пакета программ «Statistica». Для n измерений ΔS рассчитывали по уравнению:

$$\Delta S = S_m \cdot t,$$

где  $S_m = S/\sqrt{n}$  – стандартное отклонение среднего арифметического; t – коэффициент Стьюдента для уровня вероятности 0,95.

Табл. 2. Содержание компонентов в опытных композициях ЭКС

Компонент	Содержание, %				
	ИГСВ				АГСВ
	№1	№2	№3	№4	№5
Полимер	2	2,6	2,6	2,6	3
Пластификатор	8	10,4	10,4	10,4	17
НА	70 кр/м 70/30	67 кр/м 70/30	62 кр/м 70/30	51 кр/м 75/25	44 кр/м 75/25
μ-Al	15	15	15	15	18
ПХА	5	5	10	20	5
CL-20	–	–	–	–	12
Сажа, сверх 100 %	–	–	–	1	1
Показатель:					
α	0,59	0,50	0,51	0,55	0,77
T <sub>к</sub> , К	2761	2511	2601	2744	3824
I <sub>уд.п</sub> , Н·с/кг	2597	2541	2571	2607	2707
I <sub>1</sub> , Н·с/кг	2357	2315	2341	2371	2440
u, мм/с при 0,1 МПа	0,145	0,141	0,144	0,153	0,438
A, мм/МПа <sup>v</sup> ·с <sup>v</sup>	0,60	0,63	0,71	0,786	2,33
v	0,656	0,67	0,70	0,71	0,72

В таблице используются следующие обозначения: α – коэффициент обеспеченности окислителем; T<sub>к</sub>, – температура продуктов горения в камере сгорания ракетного двигателя; I<sub>уд.п</sub> – удельный пустотный

импульс (давление в камере P<sub>к</sub> = 4 МПа, на срезе сопла – P<sub>а</sub> = 0 МПа); I<sub>1</sub> – стандартный (в России) удельный импульс (давление в камере P<sub>к</sub> = 4 МПа, на срезе сопла – P<sub>а</sub> = 0,1 МПа)

Дисперсность порошкообразных компонентов приведена в табл. 3.

Погрешность определения скорости горения не превышала 1 %, барического коэффициента v – 2,5% (количество образцов, сожжённых при каждом заданном давлении n = 10...12 шт.).

Табл. 3. Дисперсность компонентов

Компонент	Размер частиц, d, мкм
НА, фракции: крупная (к) мелкая (м)	$160 < d < 315$ $d < 50$
$\mu$ -Al	4-5
ПХА	$160 < d < 315$
CL-20	$50 < d < 100$
Сажа марки П-514	0,1-0,15

В работе использовались ультрадисперсные порошки алюминия, меди, никеля, цинка, молибдена, бора, полученные методом электрического взрыва проводника на предприятии ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск. Характеристики порошков приведены в табл. 4.

Табл. 4. Характеристики ультрадисперсных порошков металлов

Порошок	Содержание металла, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Среднеарифметический диаметр частиц, нм
Zn	90	5,3	90-150
Cu	85...90	6,8	80-100
Ni	99,8	7,5	80-140
Alex	90	15,5	90-110
Mo	92	5,4	110*
B	94	11,0	150*

Примечание: \* – средневзвешенный объёмно-поверхностный диаметр частиц (рассчитан на основе значений  $S_{уд}$ )

Среднечисловой диаметр частиц был определен по экспериментальным гистограммам, предоставленным производителем исследуемых порошков. Величина площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) УДП металлов определена методом низкотемпературной адсорбции азота.

Исследование окисления порошков металлов проводили на образцах массой 5–10 мг при нагревании в токе воздуха со скоростью 10 °С /мин. на термоанализаторе фирмы METTLER TOLEDO.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Режим горения образцов на инертном горючем-связующем (составы 1-4) при атмосферном давлении определяется диаметром цилиндрического образца торцевого горения (d). В случае  $d \leq 10$  мм, после воспламенения горение затухает. В диапазоне значений  $10 \text{ мм} < d < 20 \text{ мм}$  реализуется автоколебательный режим: по мере формирования углеродистого каркаса происходит периодическое сбрасывание его фрагментов под действием газодинамического напора оттекающих с поверхности горения газов. На горячей поверхности визуально наблюдается псевдокипящий слой расплава нитрата аммония, вспененного образующимися при горении газами. Вследствие низких скоростей горения не

происходит выброса горящих частиц алюминия в газовую фазу. В процессе горения формируется единичный агломерат, масса которого составляет около 96 % от исходной навески алюминия (рис. 1, а).

Горение состава на основе активного горючего-связующего (состав № 5) протекает в стационарном режиме и сопровождается интенсивным диспергированием металлического горючего (рис. 1, б). Скорость горения данного состава при атмосферном давлении в 3 раза выше по сравнению с составами на инертном ГСВ. Увеличение давления не меняет характер агломерации композиций на инертном связующем.



Рис. 1. Горение при атмосферном давлении ЭКС с нитратом аммония: а) на инертном горючем-связующем; б) на активном горючем связующем

Низкая скорость горения и автоколебательный режим горения образцов с инертным горючим-связующим, вероятно объясняется плавлением нитрата аммония на поверхности горящего слоя энергетической композиции. Безводный НА плавится при температуре 169,4 °С. При увлажнении его температура плавления значительно снижается, согласно выражению  $t_{пл} = 169,4 - 13,2 \cdot X$ , где X – содержание влаги, % [21].

Таким образом, применение быстрогорящего энергонасыщенного АГСВ совместно с гексанитрогексаазаизовюрцитаном позволяет обеспечить стабильность горения композиций при минимальном содержании ПХА (не более 5%), уменьшить размер агломератов, повысить скорость горения, увеличить на 83...12 Н·с/кг стандартный единичный импульс композиции.

Следует отметить, что значения показателя степени (барического коэффициента) в законе скорости горения остаются достаточно высокими (табл. 1). Для различных вариантов практического применения в большинстве случаев общим требованием является необходимость уменьшения барического показателя степени  $\nu$  в законе скорости горения. С этой целью в топливные композиции вводят каталитические добавки, интенсифицирующие горение. В качестве потенциальных катализаторов горения в данной работе рассмотрены нанодисперсные порошки металлов и бора.

По данным термического анализа ДТА-ТГА определены значения температуры начала интенсивного окисления ( $t_{\text{нио}}$ ), максимальные температуры окисления ( $t_{\text{max}}$ ) и степень окисления металла ( $\eta$ ) при его нагревании до 600°C в воздушной среде (табл. 5). Степень окисления металла определяли по формуле [5]:

$$\eta = (\Delta m / G) \cdot 100\%,$$

где  $\Delta m$  – прирост массы образца металла при его нагревании до 600 °С, мг;  $G$  – количество кислорода, необходимое для полного окисления навески металла, мг.

Табл. 5. Параметры окисления порошков металлов

Показатель	Металл						
	Cu	Ni	Zn	Alex	$\mu$ -Al	Mo	B
$t_{\text{нио}}$ , °С	200	340	500	510	570	350	570
$t_{\text{max}}$ , °С	220	410	–	580	610	441 517	1350
$\eta$ , масс.%,	86,1	80,2	16,2	35,6	8,5	42,3	9
$\Delta H_{\text{сг}}$ , 10 <sup>3</sup> кДж/кг	-7,1	-7,5	-7,9	-326	-326	-7,8	-67,0

Примечания: 1) Бор не является металлом, но процесс его горения идентичен горению металлов с летучим оксидом [6]; 2)  $\Delta H_{\text{сг}}$  – стандартная энтальпия сгорания 1 кг металла.

Из табл. 5 видно, что наибольшей реакционной способностью обладают порошки Cu и Ni. Глубина окисления Alex при 600 °С значительно выше, чем микронного порошка. По величине степени окисления металлы образуют ряд:

$$\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Alex} > \text{Zn} > \text{B} > \mu\text{-Al}$$

Эффективность влияния добавок металлов оценивали в рецептурах №4 и №5 (табл. 2).

Порошки металлов вводили в базовый состав за счёт замены 5 %  $\mu$ -Al в случае ЭКС на инертном связующем и заменой 6 %  $\mu$ -Al в рецептурах на основе активного связующего.

### Влияние нанопорошков металлов горение составов на инертном горючем-связующем

Влияние добавки нанометалла на баллистические характеристики ЭКС оценивали коэффициентом эффективности  $K$  (табл. 6, рис. 2). Как показали результаты экспериментов, эффективность металлов в процессе горения ЭКС на инертном горючем-связующем не совпадает с их активностью в процессе окисления в атмосфере воздуха. Цинк и никель не оказывают заметного влияния на скорость горения опытных композиций (табл. 6, рис. 2). Порошки меди и молибдена увеличивают скорость горения во всем диапазоне давлений. Не смотря на низкую активность бора при окислении на воздухе даже при высокой температуре (1350 °С), наибольший прирост скорости горения наблюдался при его введении в топливо. Вероятно, причиной такого влияния является высокая энтальпия сгорания бора. Эффективность бора существенно возрастала с увеличением давления

(табл. 6, рис. 2). При введении в состав Alex наблюдалось небольшое снижение скорости горения во всем интервале давлений. По величине прироста скорости горения ЭКС на ИГСВ исследованные добавки образуют следующий ряд:

$$\text{B} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Alex}$$

Табл. 6. Характеристики горения ЭКС на основе ИГСВ+НА (состав №4) с добавками нанодисперсных порошков металлов

Порошок	P = 4 МПа			P = 10 МПа			Закон скорости горения*
	$u_4$ , мм/с	$K_4$	$\Delta u$ , %	$u_{10}$ , мм/с	$K_{10}$	$\Delta u$ , %	
$\mu$ -Al	2,10	–	–	4,03	–	–	0,786 P <sup>0,71</sup>
Alex	1,80	0,86	– 14,1	3,27	0,8	-18,8	0,733 P <sup>0,65</sup>
Zn	2,30	1,1	9,5	4,21	1,04	4,5	0,921 P <sup>0,66</sup>
Cu	3,02	1,44	44,0	5,74	1,42	42,5	1,146 P <sup>0,70</sup>
Ni	2,00	0,95	-4,7	3,53	0,9	-12,4	0,847 P <sup>0,62</sup>
Mo	2,68	1,28	27,7	5,04	1,27	25,5	1,03 P <sup>0,69</sup>
B	3,03	1,44	44,1	6,72	1,67	66,7	0,906 P <sup>0,87</sup>

Примечания: \* – закон скорости горения вида  $u=A P^V$ ;  $K=u^*/u^0$ , где  $u^*$ ,  $u^0$  – скорость горения топлива с добавкой нанометалла и базового состава, соответственно

### Влияние нанодисперсных порошков металлов на характеристики горения составов на активном горючем связующем

Результаты определения влияния нанометаллов на характеристики горения состава № 5 (табл. 1), содержащего активное горючее связующее, CL-20, нитрат аммония и алюминий, приведены в табл. 7. При сопоставлении данных, указанных в табл. 6 и 7, видно, что влияние добавок металлов на параметры горения составов № 4 и № 5 радикально отличается. Цинк и никель, не эффективные при горении образцов на инертном горючем связующем, значительно повышают скорость горения составов с активным горючим связующим. Медь проявляет высокую эффективность в обоих случаях. Молибден, увеличивающий скорость горения состава на ИГСВ, не эффективен в образцах с активным горючим связующим.

Табл. 7. Характеристики горения ЭКС на основе АГСВ+НА (состав №5) с добавками нанодисперсных порошков металлов

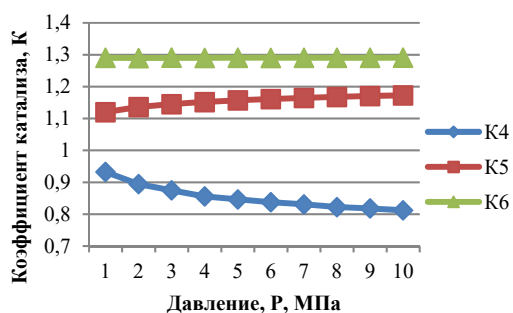
Порошок	P = 4 МПа			P = 10 МПа			Закон скорости и горения
	$u_4$ , мм/с	$K_4$	$\Delta u$ , %	$u_{10}$ , мм/с	$K_{10}$	$\Delta u$ , %	
$\mu$ -Al	6,32	–	–	12,23	–	–	2,33 P <sup>0,72</sup>
Alex	7,28	1,1 5	15,2	14,34	1,2	17,2	2,61 P <sup>0,74</sup>
Zn	9,00	1,4 2	42,4	19,44	1,6	59,0	2,81 P <sup>0,84</sup>
Cu	49,1 4	7,7 8	677, 5	157,3 4	12, 9	1186, 5	8,45 P <sup>1,27</sup>
Ni	47,2 5	7,4 8	647, 6	147,2 0	12, 0	1103, 6	8,47 P <sup>1,24</sup>
Mo	5,67	0,9	-10,3	10,97	0,9	-10,3	2,09 P <sup>0,72</sup>
B	8,24	1,3	30,4	15,08	1,2	23,3	3,3 P <sup>0,66</sup>

Для сравнительного анализа влияния нанодисперсных металлов на процесс горения ЭКС

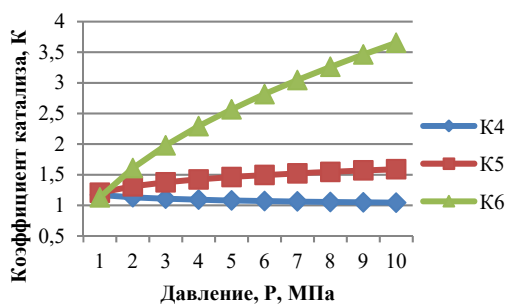
различного состава были построены графики зависимости коэффициентов эффективности добавок от давления, при котором горели образцы (рис. 2). Сравнение проводили для рецептур, отличающихся видом горючего связующего (составы № 4 и № 5 с нитратом аммония) и рецептур с разным видом кристаллического окислителя (состав № 5 с НА и № 6, рецептура которого аналогична № 5 с заменой нитрата аммония на октоген, табл. 8).

Табл. 8. Характеристики горения состава № 6, содержащего октоген вместо нитрат аммония, с добавками нанодисперсных порошков металлов

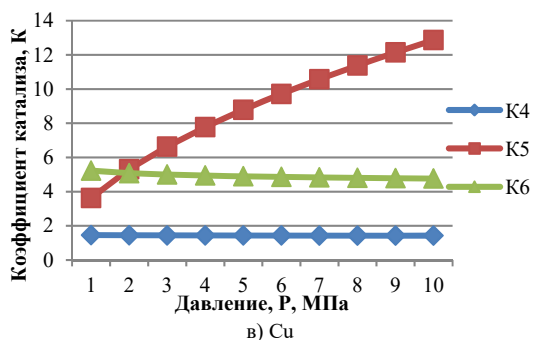
Порошок	P = 4 МПа			P = 10 МПа			Закон скорости горения
	u <sub>4</sub> , мм/с	K <sub>4</sub>	Δu, %	u <sub>10</sub> , мм/с	K <sub>10</sub>	Δu, %	
μ-Al	8,07	–	–	15,2	–	–	3,1 P <sup>0,69</sup>
Alex	10,4	1,3	29,0	19,6	1,3	29,0	4,0 P <sup>0,69</sup>
Zn	18,5	2,3	129,2	55,5	3,6	365,0	3,5 P <sup>1,20</sup>
Cu	39,9	4,9	394,4	72,4	4,8	376,3	16,2 P <sup>0,65</sup>
Ni	10,8	1,3	33,8	22,6	1,5	48,7	3,5 P <sup>0,81</sup>
Mo	10,4	1,3	29,	20,0	1,3	31,6	3,9 P <sup>0,71</sup>
B	9,4	1,2	16,5	17,95	1,2	18,1	3,5 P <sup>0,71</sup>



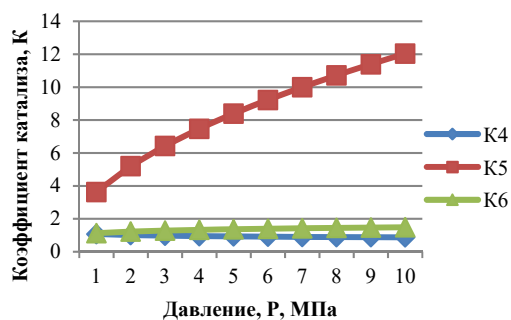
а) Alex



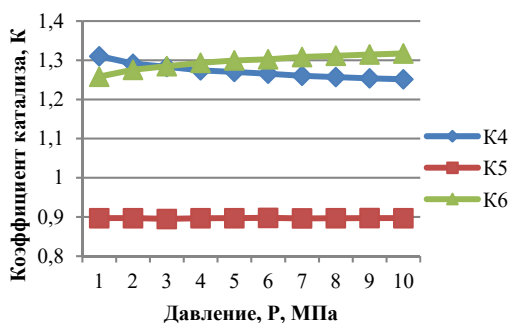
б) Zn



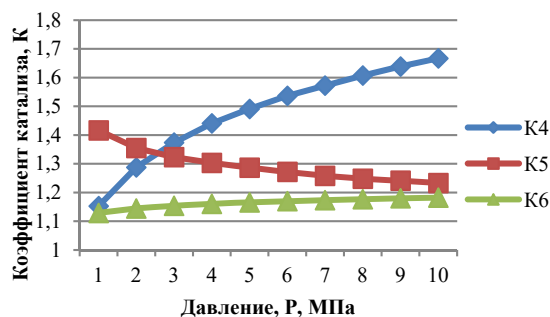
в) Cu



г) Ni



д) Mo



е) B

K4, K5, K6 – коэффициенты катализа опытных составов № 4, № 5, № 6

Рис. 2. Изменение коэффициентов катализа опытных составов с нанопорошками металлов в зависимости от давления

Влияние Alex на скорость горения ЭКС зависит от уровня энергетики состава и его температуры горения. Alex не активен в составе № 4, содержащем инертное горючее связующее и нитрат аммония. При его введении скорость горения состава № 4 падает (рис. 2 а). Эффективность Alex возрастает в составах с активным горючим связующим. Чем выше температура горения состава, тем выше увеличение скорости горения в присутствии Alex. Наибольший эффект получен в составе № 6, не содержащем НА (табл. 8). Коэффициент эффективности Alex в данном составе равен K<sub>6</sub> = 1,3 и не зависит от давления (рис. 2 а).

Цинк практически не влияет на скорость горения низкоэнергетического состава №4 (рис. 2 б). В составе № 5 эффективность цинка K растёт при увеличении давления от от 1 до 10 Мпа от K<sub>6</sub> =1,2 до K<sub>6</sub> = 1,6.

Высокие значения коэффициентов эффективности цинка получены в составе № 6, не содержащем нитрат аммония. По результатам экспериментов прослеживается общая с Alex закономерность: с ростом температуры горения состава эффективность влияния цинка возрастает. Причина более сильной, по сравнению с Alex, зависимости эффективности цинка от температуры горения, по-видимому, заключается в следующем: чем выше температура горения состава (табл. 1), тем интенсивнее происходит испарение расплава цинка ( $t_{пл} = 419,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{исп} = 906,2^\circ\text{C}$ ). Как было показано нами в опубликованной ранее статье [22], при горении состава № 6 происходит интенсивное испарение цинка, что приводит к быстрому расходованию горящего поверхностного слоя и, как следствие, к высокой скорости горения.

**Медь** активна во всех составах, при этом максимальную эффективность она проявляет в составе № 5, содержащем одновременно активное горючее связующее и нитрат аммония (рис. 2 в). Вероятно, в данном составе суммируется каталитическое влияние меди на разложение НА и нитроэфиров в горючем связующем [23]. В результате получен колоссальный прирост скорости горения состава №5: 677,5% при 4 МПа и 1186,5% при 10 МПа. Увеличение каталитического эффекта с ростом давления приводит к повышению показателя степени  $v$  в уравнении зависимости скорости горения до 1,27.

**Никель** не активен в составе № 4, содержащем инертное горючее связующее и нитрат аммония ( $K_4 < 1$ ), умеренно увеличивает скорость горения состава № 6 на основе АГСВ, без нитрата аммония ( $K_6 = 1,3$  при  $P=4$  МПа и  $K_6 = 1,5$  при  $P=10$  МПа) и чрезвычайно активен в составе № 5 в котором совмещены АГСВ и НА (прирост скорости горения составляет 647,6 % при 4МПа и 1103,6 % – при 10 Мпа (рис. 2 г)). Исходя из этого, можно предположить, что Ni катализирует окисление АГСВ продуктами разложения НА.

**Молибден** инертен в рецептуре № 5, совмещающей АГСВ и НА, но эффективен в рецептурах, содержащих по отдельности АГСВ (состав № 6) и НА (состав № 4). При этом коэффициенты катализа составов № 4 и № 6, в общем, одинаковы: 1,28...1,3 (рис. 2 д).

**Бор** высокоэффективен в медленно горящем составе с инертным связующим. При переходе к составам № 5 и № 6 с более высокой энергетикой и повышенными скоростями горения влияние бора снижается (рис. 2 е).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 При горении составов на основе инертного горючего-связующего и нитрата аммония в диапазоне давлений 0,1 – 10 Мпа, вследствие низких скоростей горения отсутствует диспергирование горящих частиц

алюминия. В процессе горения формируется единичный агломерат, масса которого составляет около 96 % от исходной навески алюминия.

2 Замена инертного горючего связующего на быстрогорящее энергонасыщенное АГСВ и совместное использование в рецептуре нитрата аммония и CL-20 позволяет обеспечить стабильность горения композиций при минимальном содержании ПХА (не более 5%), значительно уменьшить размер агломератов, повысить скорость горения, увеличить на 83...125 Н·с/кг стандартный единичный импульс композиции.

3 Проведён сравнительный анализ влияния нанопорошков металлов на процесс горения ЭКС, отличающихся видом горючего-связующего – составы с нитратом аммония на инертном и активном горючем-связующем и рецептуры с разным видом кристаллического окислителя (нитрат аммония либо октоген и CL-20).

4 Установлено, что активность нанодисперсных металлов зависит от рецептуры ЭКС, в связи с чем эффективность применения нанодисперсного металлического горючего необходимо оценивать применительно к конкретной компоновке ЭКС.

5 Показано, что Alex и Zn не влияют на скорость горения низкоэнергетического состава с ИГСВ и нитратом аммония, но эффективны в составах с активным горючим-связующим. Чем выше температура горения состава, тем выше увеличение скорости горения в присутствии Alex и цинка.

6 Медь является катализатором разложения НА и АГСВ, поэтому оказывает мощное каталитическое воздействие при совместном использовании в составах нитрата аммония и горючего-связующего, пластифицированного нитроэфирами. Высокой активностью в таких составах обладает также никель.

Работа выполнена в рамках проекта № 0308-2021-0003 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Тимнат, И. Ракетные двигатели на химическом топливе [Текст]: Пер.с англ. / Тимнат И.; перевод с англ. В.А. Вебера и С.М. Фролова с предисловием автора. – М.: Мир, 1990. – 294 с.
2. De Luca, L. T. Ballistic properties of solid rocket propellants based on dual-oxidizer (ammonium perchlorate and ammonium nitrate) mixtures [Текст] /L. T. De Luca, L. Galfetti, F. Severini, P. Taiariol, V. A. Babuk, B. N. Kondrikov, A. B. Vorozhtsov, G. Klyakin // Progress in Combustion and Detonation: Proceedings of the International Conference on Combustion and Detonation. Moscow. August 30 – September 3. – 2004. – P. 151-152.
3. Бабук, В.А. Особенности агломерационного процесса при горении топлив на основе нитрата аммония [Текст] / А. А. Глебов, И. Н. Долотказин //Сб. трудов Четвертой Международной школы конференции «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем». Санкт Петербург. – 2004. – С. 23.
4. Popok, V. N. Combustion of high energy compositions on base nitrat ammonium and active binders / V. N. Popok, L. A. Savelyeva //

The 10th International Scientific Conference «Reshetnev's Readings». November 5–10. Krasnoyarsk, Russia. – 2007. – P. 153.

5. Пат. 7147830 Соединённые Штаты Америки, МПК 7 С 01 С 1/18. Стабилизированные гранулы нитрата аммония [Текст] = Stabilized ammonium nitrate granules / Kemira Growhow Oyj, Hero Heikki, Poukari Juhani. Jianzhou Wu; заявитель и патентообладатель Kemira Growhow Oyj (Finland). – № 11/206875; заявл. 19.08.05; опубл. 12.12.06.

6. Zhou Long-Mei. Композиционный материал наночастицы Y2O3. Углеродные нанотрубки: получение и каталитическое действие в разложении перхлората аммония [Текст] / Zhou Long-Mei, Liu Hong-Ying, Li Feng-Sheng //

7. Acta phys.-chem. science. – 2006. – №5 (22). – С. 627-630.

8. Позин, М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин. – М.: Химия, 1974. – 308 с.

9. Дубнов, Л.В. Промышленные взрывчатые вещества / Л.В. Дубнов, Н.С. Бахаревич, А.И. Романов. – М.: Недра, 1988. – 296 с.

10. Технология аммиачной селитры / под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 304 с.

11. Бабук, В.А., Глебов А.А., Долотказин И.Н. Топлива на основе нитрата аммония для ракетно-космических комплексов. Механизм горения, проблемы использования и направления совершенствования // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем: Тр. IV Межд. школы–семинара. – С.-Пб.: БалтГТУ, 2004. – С. 17–20.

12. Kubota, N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. New York: Wiley-VCH Verlag, 2002. – 310 p.

13. Клякин, Г.Ф. Разработка концепции и основные направления фазовой стабилизации нитрата аммония как окислителя экологически чистых высокоэнергетических конденсированных систем // НЕМs–2004: Сб. докл. Межд. конф. – Белокуриха-Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай», 2004. – С. 14–16.

14. Попок, В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. Характеристики полиморфных модификаций промышленных марок и фазостабилизированного нитрата аммония // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 20–26.

15. Попок, В.Н. К решению задачи фазовой стабилизации нитрата аммония // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2007. – №159. – С. 1830-1846. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/159.pdf>

16. Popok V.N., Popok N.I., Bychin N.V. Analysis of results of works on ammonium nitrate phase stabilization–potential oxidizer of high energy systems // НЕМs-2008: Abstracts of IV International Workshop. – Biysk–Belokurikha: FSUE FR&PC Altay, 2008. – P. 58–60.

17. Engel, P. Thermoanalytical Investigation of Stored Ammonium Nitrate Doped with Diammine Copper(II) / P. Engel // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1985. – V.10. – P. 84-85.

18. Глазкова, А.П. Катализ горения взрывчатых веществ / А.П. Глазкова. – М.: Наука, 1976. – 262 с.

19. Горбунов, В.В. О горении смесей нитрата аммония с порошками переходных металлов / В.В. Горбунов, А.А. Шидловский // Физика горения и взрыва. – 1985. – Т. 21. – С. 37-39.

20. Sun, Y. Combustion Characteristics of Coated Nano Aluminum in Composite Propellants / Y. Sun, S. Li // Defence Science Journal. – 2006. – V. 56 – №4. – P. 543-550.

21. Попок, В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства / В.Н. Попок, В.Н. Хмелев. – Бийск: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2014. – 222 с.

22. Справочник азотчика [Текст] / Под ред. Е.Я. Мельникова. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1987 – 464 с.

23. Alexey, V. Sergienko Burning Characteristics of the HMX/CL-20/AP/Polyvinyltetrazole Binder/Al Solid Propellants Loaded with Nanometals / Alexey V. Sergienko Elena M. Popenko Konstantin V. Slyusarsky Kirill B. Larionov Ella L. Dzidziguri Elena S. Kondratyeva Alexander A. Gromov / Propellants, Explosives, Pyrotechnics Volume44, Issue2 February 2019 Pages 217-223

*Попенко Елена Михайловна - кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и продуктов Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (БТИ АлтГТУ), e-mail: emr@bti.secna.ru.*

*Сергиенко Алексей Викторович - кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и продуктов Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (БТИ АлтГТУ), e-mail: abc@bti.secna.ru.*

*Попов Виталий Олегович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305850, e-mail. popovvo@inbox.ru.*

*Комов Виталий Николаевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ создания энергонасыщенных конденсированных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305850, e-mail: witalij-komov@mail.ru.*

# INFLUENCE OF NANODISPERSED METAL POWDERS ON THE COMBUSTION OF ENERGY CONDENSED SYSTEMS BASED ON AMMONIUM NITRATE WITH DIFFERENT TYPE OF POLYMER BINDER

V.O. Popov<sup>1</sup>, V.N. Komov<sup>1</sup>, E.M. Popenko<sup>2,3</sup>, A.V. Sergienko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federal State Budgetary Institution of Science Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies of the Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Biysk Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Altai State Technical University named after I.I. Polzunova "

<sup>3</sup>Joint Stock Company "Federal Research and Production Center "Altai"

The features of combustion of energy compositions based on inert and active combustible binders with ammonium nitrate in the pressure range up to 10 MPa have been determined. A comparative analysis of the effect of nanosized metal powders on the combustion process of compositions with various fillers: HMX, ammonium nitrate, CL-20 is presented. The efficiency of metal (Cu, Ni, Mo, Al, Zn) and non-metal (B) nano powders as combustion catalysts is shown.

*Keywords:* CL-20, HMX, ammonium nitrate, catalytic combustion, fuel-binder, nanodispersed metal.

## REFERENCES

1. Timnat, I. Chemical fuel rocket engines [Text]: Translated from English. / Timnat I.; translation from English. V.A. Weber and S.M. Frolov with a preface by the author. - M.: Mir, 1990. -- 294 p.
2. De Luca, L. T. Ballistic properties of solid rocket propellants based on dual-oxidizer (ammonium perchlorate and ammonium nitrate) mixtures [Text] / L. T. De Luca, L. Galfetti, F. Severini, P. Taiariol, V. A. Babuk, B. N. Kondrikov, A. B. Vorozhtsov, G. Klyakin // Progress in Combustion and Detonation: Proceedings of the International Conference on Combustion and Detonation. Mos-cow. August 30 - September 3. - 2004. - P. 151-152.
3. Babuk, V.A. Features of the sintering process during the combustion of fuels based on ammonium nitrate [Text] / A. A. Glebov, I. N. Dolotkazhin // Coll. Proceedings of the Fourth International School of the Conference "Intra-chamber Processes, Combustion and Gas Dynamics of Disperse Systems". Saint Petersburg. - 2004. -- S. 23.
4. Popok, V. N. Combustion of high energy compositions on base nitrat ammonium and active binders / V. N. Popok, L. A. Savelyeva // The 10th International Scientific Conference "Reshetnev's Readings". November 5-10. Krasnoyarsk, Russia. - 2007. - P. 153.
5. Pat. 7147830 United States of America, IPC 7 C 01 C 1/18. Stabilized ammonium nitrate granules / Kemira Growhow Oyj, Hero Heikki, Poukari Juhani. Jianzhou Wu; applicant and patentee Kemira Growhow Oyj (Finland). - No. 11/206875; app. 08/19/05; publ. 12.12.06.
6. Zhou Long-Mei. Composite material of Y2O3 nanoparticles. Carbon nanotubes: production and catalytic action in the decomposition of ammonium perchlorate [Text] / Zhou Long-Mei, Liu Hong-Ying, Li Feng-Sheng //
7. Acta phys.-chem. science. - 2006. - No. 5 (22). - S. 627-630.
8. Pozin, M.E. Mineral salt technology / M.E. Pozin. - M.: Chemistry, 1974. -- 308 p.
9. Dubnov, L.V. Industrial explosives / L.V. Dubnov, N.S. Bakharevich, A.I. Romanov. - M.: Nedra, 1988. -- 296 p.
10. Technology of ammonium nitrate / ed. V.M. Olevsky. - M.: Chemistry, 1978. -- 304 p.
11. Babuk, V.A., Glebov A.A., Dolotkazhin I.N. Fuels based on ammonium nitrate for rocket and space complexes. Combustion mechanism, problems of use and directions of improvement // Intra-chamber processes, combustion and gas dynamics of dispersed systems: Tr. IV Int. school-seminar. - S.-Pb.: BaltSTU, 2004. - S. 17-20.
12. Kubota, N. Propellants and Explosives: Thermo-chemical Aspects of Combustion. New York: Wiley - VCH Verlag, 2002. - 310 p.
13. Klyakin, G.F. Concept development and main directions of phase stabilization of ammonium nitrate as an oxidizer of ecologically clean high-energy condensed systems // HEMs - 2004: Coll. report Int. conf. - Belokurikha-Biysk: Federal State Unitary Enterprise "Federal Research and Production Center "Altai", 2004. - S. 14-16.
14. Popok, V.N., Bychin N.V., Popok N.I. Characteristics of polymorphic modifications of industrial brands and phase-stabilized ammonium nitrate // Ammunition and high-energy condensed systems. - 2009. - No. 1. - P. 20-26.
15. Popok, V.N. To the solution of the problem of phase stabilization of ammonium nitrate // Electronic journal "Investigated in Russia". - 2007.
16. Popok V.N., Popok N.I., Bychin N.V. Analysis of results of works on ammonium nitrate phase stabilization - potential oxidizer of high energy systems // HEMs-2008: Abstracts of IV International Workshop. - Biysk-Belokurikha: FSUE FR&PC Altay, 2008. - P. 58-60.
17. Engel, P. Thermoanalytical Investigation of Stored Ammonium Nitrate Doped with Diammine Copper- (II) / P. Engel // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - 1985. - V.10. - P. 84-85.
18. Glazkova, A.P. Catalysis of Combustion of Explosives / A.P. ... Glazkov. - Moscow: Nauka, 1976. -- 262 p.
19. Gorbunov, V.V. On combustion of mixtures of ammonium nitrate with powders of transition metals / V.V. Gorbunov, A.A. Shidlovsky // Physics of Combustion and Explosion. - 1985. -- T. 21. -- S. 37-39.
20. Sun, Y. Combustion Characteristics of Coated Nano Aluminum in Composite Propellants / Y. Sun, S. Li // Defense Science Journal. - 2006. - V. 56 - No. 4. - P. 543-550.
21. Popok, V.N. Mixed condensed chemical fuels based on ammonium nitrate. Principles of layout and properties / V.N. Popok, V.N. Hme lion. - Biysk: AltGTU im. I.I. Polzunova, 2014. -- 222 p.
22. Azotchik's Handbook [Text] / Ed. E. Ya. Melnikov. - 2nd ed. revised - M.: Chemistry, 1987 - 464 p.



23. Alexey, V. Sergienko Burning Characteristics of the HMX / CL-20 / AP / Polyvinyltetrazole Binder / Al Solid Propellants Loaded with Nanometals / Alexey V. Sergienko Elena M. Popenko Konstantin V. Slyusarsky Kirill B. Larionov Ella L. Dzidziguri Elena S. Kondratyeva Alexander A. Gromov / Propellants, Explosives, Pyrotechnics Volume44, Issue2 February 2019 Pages 217-223.

*Popov Vitaliy Olegovich – Candidate of Engineering Senior Researcher assistant of the laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854)305850, e-mail. popovvo@inbox.ru.*

*Komov Vitaliy Nikolaevich – postgraduate, junior research assistant of the laboratory of Physicochemical Bases of Energetic Condensed Systems, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854)305850, e-mail: witalij-komov@mail.ru.*

*Popenko Elena Mikhailovna - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, (AltSTU), e-mail: emp@bti.secna.ru.*

*Sergienko Aleksey Viktorovich - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after V.I. I.I. Polzunova, (AltSTU), e-mail: abc@bti.secna.ru.*