

УДК 629.7

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ И БЕНЗОАТОВ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Попок В.Н.

Федеральный научно-производственный центр «Алтай», Бийск, e-mail: vnpopok@mail.ru

В статье представлены результаты исследования влияния добавок из класса ацетилацетонатов и бензоатов металлов, ортокарборана, сажи, бора и других эффективных катализаторов на уровень скорости горения и параметры закона скорости горения высокоэнергетических композитов в интервале давлений 1–13 МПа. Исследованиями термического разложения показано влияние добавок на смещение температуры начала термического разложения нитрата аммония. Показано, что применением рассматриваемых добавок можно регулировать скорость горения металлизированных композитов в интервале 5–10 мм/с (при $p = 10$ МПа).

Ключевые слова: нитрат аммония, скорость горения, добавки, горючее-связующее, нанопорошок алюминия

INFLUENCE ACETILACETONATES AND BENZOATES OF METALS ON THE BURNING RATE OF HIGH-ENERGY COMPOSITES ON THE BASIS OF AMMONIUM NITRATE

Popok V.N.

Federal research and production center «Altai», Biysk, e-mail: vnpopok@mail.ru

Results of research influence of additives from a class of acetylacetonates and benzoates of metals, carborane, C and B and other effective catalysts on the level of speed of burning and parameters of the law speed of burning in the range of pressure of 1–13 MPa are presented in article. Researches of thermal decomposition showed influence of additives on shift of temperature of the beginning of thermal decomposition of nitrate of ammonium. It is shown that application of the considered additives it is possible to regulate the speed of burning of the metallized composites in the range of 5–10 mm / with (at $p = 10$ MPa).

Keywords: ammonium nitrate, burning rate, additive, binder, aluminum nanopowder

Высокоэнергетические композиты (ВК) на основе нитрата аммония (НА), характеризуются существенно меньшим негативным воздействием на экологию, более низким уровнем чувствительности к механическим воздействиям, меньшей стоимостью по сравнению с применяемыми на сегодняшний день композитами на основе перхлората аммония и нитраминаов [1, 2]. Одной из проблем применения нитратных ВК в различных энергетических установках и газогенераторах является низкая скорость их горения [1–4]. Повышение скорости горения позволит существенно расширить области применения нитратных ВК и повысить эффективность энергетических установок и газогенераторов, использующих материалы такого класса.

Целью настоящей работы является развитие исследований ранее опубликованных работ [2, 4] по влиянию ряда добавок на скорость горения нитратных композитов при атмосферном давлении, а именно, исследование влияния соединений из класса ацетилацетонатов и бензоатов металлов, а также таких эффективных катализаторов как ортокарборан и его производных, сажи и бора, на уровень скорости горения при повышенных давлениях. Для детального анализа также приведены результаты исследования влияния рассматриваемых добавок на термическое разложение НА.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны ВК включающие НА марки ЖВ, не имеющих полиморфных переходов в кристаллической решетке при температурах от минус 50°C до плюс 50°C [2], горючее-связующее на основе метилполивинилтетразола, пластифицированного нитротриазольным пластификатором [4], микродисперсный порошок алюминия марки АСД-6 и нанодисперсный порошок алюминия с характерным размером частиц ~0,1 мкм. В качестве добавок рассмотрены ацетилацетонаты алюминия (ААС), кобальта (СоАС), ванадила (VoАС), железа (FeАС), хрома (CrАС) и цинка (ZnАС); бензоаты алюминия (АБТ), хрома (CrБТ), железа (FeБТ), меди (CuБТ) и никеля (NiБТ); а также такие эффективные катализаторы скорости горения как оксид железа (Fe_2O_3), ортокарборан (о-карборан), бор (В), красная кровяная соль (ККС), сажа (С), дикарболлильные комплексы железа (ДК Fe) и кобальта (ДК Со) [3, 4]. Рецепт базовых ВК приводится при рассмотрении результатов исследований. Добавки вводились в количестве 2 масс. %.

Исследования скорости горения проводились на образцах цилиндрической формы, диаметром 12–14 мм, высотой 25–30 мм. Сжигание образцов проводилось в текстолитовых стаканчиках. Для определения скорости горения образцов использовались стандартные методики определения скорости горения в приборах слабовозрастающего и постоянного давления [2] при номинальной температуре 23°C. Воспламенение проводилось навеской пороха ($m = 0,3$ г). Экспериментальные данные представлялись степенной зависимостью скорости горения (u , мм/с) от давления (p , МПа): $u = b \cdot p^n$. Погрешность определения

скорости горения применяемыми методиками не превышает 5 % при доверительной вероятности 0,95.

Исследования термического разложения проводилось на образцах массой 2–15 мг. Использовались методы дифференциального-термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Скорость нагрева составляет 10°С/мин. Исследования проводились в токе азота.

Результаты исследования и их обсуждение

Ниже приведены результаты исследований влияния ацетилацетонатов металлов на параметры горения и термического разложения ВК на основе нитрата аммония (60 масс. %), микропорошка алюминия мар-

ки АСД-6 (20 масс. %) и горючего-связующего (20 масс. %). В табл. 1 представлены шифры ВК, соответствующая добавка и параметры закона скорости горения. На рис. 1 представлены зависимости скорости горения рассматриваемых ВК от давления.

Добавка СоАС во всем рассмотренном интервале давлений приводит к снижению скорости горения базового ВК, при этом снижаются значения параметров b и v в законе скорости горения. Добавка AlAC приводит к повышению скорости горения базового ВК в интервале давлений до ~ 8 МПа, при более высоких давлениях наблюдается более низкая скорость горения, чем у базового ВК.

Таблица 1

Шифры исследуемых ВК и параметры закона их горения

Шифр	АС-1	АС-2	АС-3	АС-4	АС-5	АС-6	АС-7
Добавка	-	AlAC	СоАС	VoAC	FeAC	CrAC	ZnAC
b	1,11	1,35	1,06	0,98	1,16	1,25	1,02
v	0,49	0,40	0,46	0,55	0,51	0,47	0,53

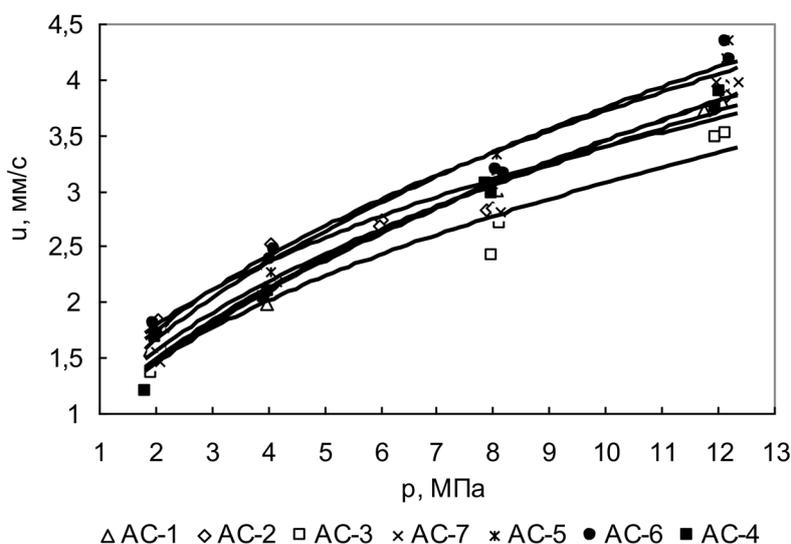


Рис. 1. Зависимости скорости горения ВК серии АС от давления

Введение AlAC приводит к снижению параметра v в законе скорости горения базового ВК с сопутствующим увеличением значения параметра b . Введение в состав базового ВК VoAC и ZnAC приводит к несущественному росту скорости горения, при этом наблюдается рост значений параметра v и снижение значений параметра b . Введение в состав базового ВК FeAC и CrAC приводит к росту скорости горения, при этом для ВК с этими добавками реали-

зуются максимальные скорости горения. Для этих ВК характерно увеличение значений параметра b , по сравнению с базовым ВК. Значения параметра v для ВК с добавками FeAC и CrAC практически такие же, как и у базового ВК.

Установлено, что наиболее эффективными катализаторами (из класса рассматриваемых ацетилацетонатов металлов) скорости горения рассматриваемого ВК являются FeAC, CrAC и AlAC. Последний особенно

эффективен при низких давлениях. При этом для всех рассматриваемых ВК реализуются приемлемые значения параметра ν (значения ν не больше 0,55).

Ввиду большого содержания нитрата аммония в ВК серии АС, влияние добавок на термическое разложение систем было оценено влиянием ацетилацетонатов на параметры термического разложения нитрата аммония. При использовании ДСК, ТГА определялись температура начала разложения (T_n), температура окончания пика разложения (T_k), тепловые эффекты (Q) пиков разложения компонентов и смесей. Корректность такой оценки также подтверждается тем, что в исследованиях рассматривается температурная область до 300 °С, в которой наличие добавок может существенно повлиять только на параметры разложения нитрата

аммония. Исследовались смеси нитрата аммония с ацетилацетонатами, в соотношении соответствующем их соотношению в полнокомпонентных системах. Было установлено, что для всех смесей отсутствует тепловой эффект в окрестности 52 °С, что говорит об отсутствии полиморфного перехода в кристаллической решетке нитрата аммония. При этом для некоторых смесей реализуется тепловой эффект в окрестности температуры 125 °С, соответствующий полиморфному переходу II-I в кристаллической решетке НА. Для всех смесей явно отслеживается эндотермический тепловой эффект в окрестности температуры 169 °С, соответствующий плавлению нитрата аммония. В табл. 2 приведены температурные интервалы интенсивного разложения (потери массы) НА с добавками ацетилацетонатов.

Таблица 2

Температурные интервалы разложения НА с добавками ацетилацетонатов

Добавка	–	AlAC	CoAC	VoAC	FeAC	CrAC	ZnAC
T_n/T_k	210/310	170/270	205/280	175/275	200/275	165/280	150/300

Из табл. 2 видно, что все рассмотренные добавки ацетилацетонатов снижают температуру начала интенсивного разложения нитрата аммония. При этом также снижается температура окончания пика разложения нитрата аммония. Как и для нитрата аммония марки ЖВ без добавок для его смесей с добавками реализуется достаточно широкий температурный интервал термического разложения ~ 100 °С. Из полученных данных можно построить ряд эффективности добавок по снижению температуры начала интенсивного разложения нитрата аммония (по увеличению эффективности): CoAC, FeAC, VoAC, AlAC, CrAC, ZnAC. Видно, что ряд эффективности ацетилацетонатов по влиянию на скорость горения не соответствует ряду эффективности влияния этих добавок на термическое разложение НА.

Ниже рассматриваются, для сравнения с литературными данными, результаты исследования добавок бензоатов металлов на скорость горения ВК, включающего НА – 60 масс. %, горючее-связующее – 24 масс. %, АСД-6 – 10 масс. %, нанодисперсный порошок Al – 6 масс. % (ВК БТ-0). В табл. 3 приведены шифры ВК с добавкой (2 масс. %) бензоатов и параметры закона скорости горения, на рис. 2 представлены зависимости скорости горения ВК от давления.

Все рассматриваемые добавки бензоатов металлов приводят к росту скорости горения БТ-0 в рассматриваемом интервале давлений. При этом для всех ВК, за исклю-

чением ВК с добавкой FeBT, наблюдается рост значений параметра b и снижение значений параметра ν в законе скорости горения по сравнению с исходной системой. Для ВК с FeBT, наоборот, характерно снижение значения параметра b и увеличение значений параметра ν . Параметры законов скорости горения практически идентичны для ВК с добавками AlBT и NiBT, а также для ВК с добавками CrBT и CuBT. Наибольшие скорости горения реализуются для ВК с добавками CrBT и FeBT.

Таблица 3

ВК с добавками бензоатов и параметры закона их горения

Шифр	БТ-0	БТ-1	БТ-2	БТ-3	БТ-4	БТ-5
Добавка	–	AlBT	CrBT	FeBT	CuBT	NiBT
b	1,26	1,67	1,53	1,21	1,51	1,65
ν	0,54	0,46	0,53	0,63	0,50	0,46

При проведении исследований термического разложения ВК с добавками бензоатов было установлено, что вводимые добавки не влияют на температуру полиморфных переходов нитрата аммония, а также на температуру его плавления. Влияние рассматриваемых добавок проявляется только после плавления нитрата аммония, в связи с чем целесообразно рассматривать температурную область выше точки плавления нитрата аммония. В данной температурной области для всех рассматриваемых систем характерно наличие двух пиков – экзотермического

(первый), переходящего в эндотермический (второй). В табл. 4 представлены параметры пиков термического разложения для рассматриваемых ВК.

Таблица 4

Параметры пиков термического разложения ВК с добавками бензоатов

Шифр ВК	БТ-0	БТ-1	БТ-2	БТ-3	БТ-4	БТ-5
Добавка	–	АИБТ	СгБТ	FeБТ	СuБТ	NiБТ
$T_{н1}/T_{к1}, ^\circ\text{C}$	218/261	210/266	200/256	200/255	210/260	205/260
$Q_1, \text{Дж/г}$	280	290	211	410	131	16
$T_{н2}/T_{к2}, ^\circ\text{C}$	261/283	267/286	256/273	258/275	260/280	265/277
$Q_2, \text{Дж/г}$	– 121	– 94	– 110	– 12	– 100	– 81

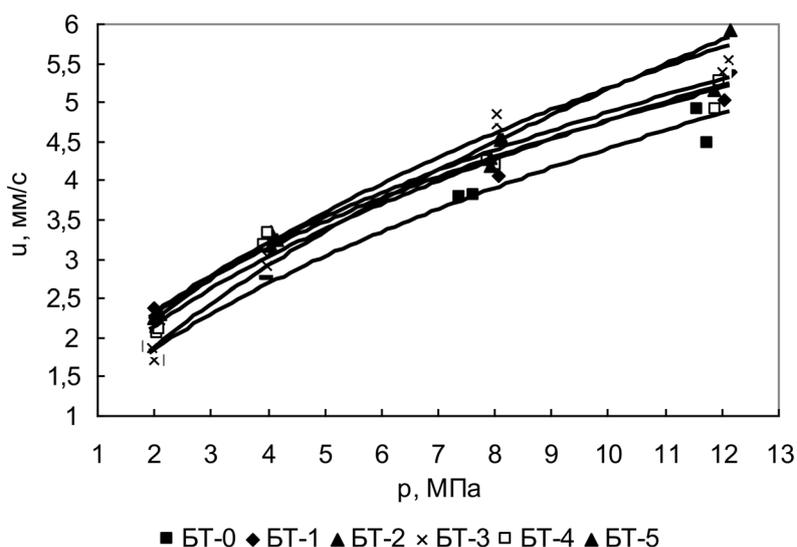


Рис. 2. Зависимости скорости горения ВК с добавками бензоатов металлов от давления

Экзотермический пик в температурном интервале 210–260 °С связан с реакциями в конденсированной фазе продуктов разложения компонентов ВК. Следующий за экзотермическим пиком эндотермический пик обусловлен сублимацией и разложением нитрата аммония.

Из табл. 4 можно заключить, что вводимые добавки практически не влияют на температурные интервалы второго (эндотермического) пика. Температуру начала экзотермического пика все добавки смещают в низкотемпературную область. Необходимо отметить, что для ВК с добавкой NiБТ реализуется несколько малых локальных экзотермических пиков в области температур 205–260 °С. А для ВК с добавкой FeБТ в температурном интервале второго (эндотермического пика) наблюдается очень слабый тепловой эффект.

Далее рассматривается влияние комплексных добавок и простых соединений и веществ на параметры горения и терми-

ческого разложения нитратных металлизированных ВК. В качестве базового выбран ВК БТ-0. Шифры ВК и параметры закона их горения приведены в табл. 5, на рис. 3 приведены зависимости скорости горения рассматриваемых ВК от давления.

Таблица 5

Шифры ВК, добавки и параметры закона скорости горения ВК

Шифр ВК	Добавка	b	ν
БТ-0	–	1,26	0,54
БТ-6	Fe ₂ O ₃	1,29	0,60
БТ-7	AlAC	1,55	0,48
БТ-8	o-карборан	1,81	0,62
БТ-11	B	1,44	0,64
БТ-12	ККС	1,04	0,73
БТ-13	C	1,92	0,47
БТ-14	ДК Fe	1,78	0,63
БТ-15	ДК Co	1,82	0,58

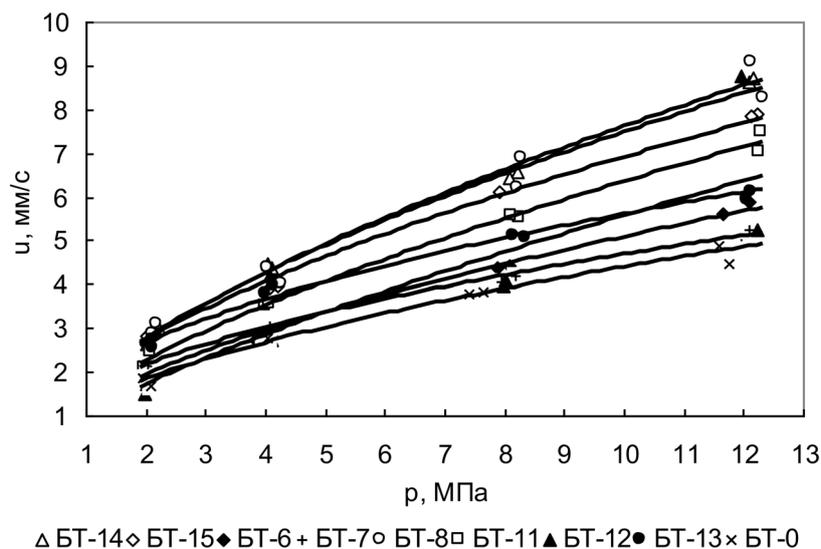


Рис. 3. Зависимости скорости горения ВК от давления

Из представленных на рис. 3 данных видно, что все рассматриваемые добавки увеличивают скорость горения базового ВК. При этом для всех ВК, за исключением ВК с добавкой ККС, характерно увеличение значений параметра b , по сравнению с исходным ВК. Для ВК с добавкой ККС реализуется меньшее значение параметра b в законе скорости горения, чем у исходного ВК. Для ВК с добавками АІАС и С характерно снижение зависимости скорости горения от давления по сравнению с исходным ВК и реализуются близкие значения параметра γ равные 0,48 и 0,47. Для всех остальных добавок характерно увеличение значений данного параметра.

Представленные на рисунке данные позволяют сравнить катализаторы разных классов по эффективности влияния на скорость горения. Так, эффективность Fe_2O_3 ниже, чем у $CrBT$ и $FeBT$, которые являются наиболее эффективными катализаторами из всех рассматриваемых бензоатов металлов. При этом скорость горения ВК с добавкой Fe_2O_3 выше, по сравнению с ВК с добавкой АІАС. ВК с добавкой красной кровяной соли и С по уровню скорости горения идентичны ВК с добавкой $CrBT$ и $FeBT$. ВК с добавками *o*-карборана, В, ДК Fe, ДК Со реализуют наибольшие скорости горения из всех рассматриваемых добавок для ВК на основе рассматриваемого горючего-связующего, что соответствует результатам работы [4].

При исследовании влияния рассматриваемых добавок на параметры термического разложения ВК было установлено, что эффект добавки *o*-карборана, красной кровяной соли, ДК Fe, ДК Со соответствует эффекту введения бихромата аммония, подробно описанному в [3]. Добавки С и В оказывают больший эффект на снижение температуры термического разложения, при этом добавка С более эффективна.

Заключение

Проведенными исследованиями показано, что применением добавок из класса ацетилацетонатов и бензоатов металлов, а также других эффективных катализаторов, прежде всего *o*-карборана и его производных, сажи и бора, можно обеспечить номинальный уровень скорости горения ВК в интервале 5–10 мм/с при $p = 10$ МПа.

Список литературы

1. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. New York: Wiley-VCH Verlag, 2002. – 310 p.
2. Попок В.Н., Хмелев В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. – 222 с.
3. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. – 262 с.
4. Попок В.Н. Влияние добавок на скорость горения нитратных высокоэнергетических композиций при атмосферном давлении // Бултеровские сообщения. – 2014. – Т. 37, № 3. С. 57–62.