

УДК 662.311.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА С НИТРАТОМ АММОНИЯ

Е Зо Тве, А. П. Денисюк

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва
yezawhtwe@mail.ru

Изучены закономерности горения различных порохов с нитратом аммония (НА). Показано, что влияние НА на скорость горения зависит от теплоты горения исходного пороха, количества НА и давления, при котором происходит горение. Так, НА несколько повышает скорость горения низкокалорийных порохов и существенно уменьшает ее в случае высококалорийных составов. Показано, что с помощью комбинированных катализаторов можно значительно (до ≈ 6 раз при давлении $2 \div 4$ МПа) увеличить скорость горения порохов, содержащих $50 \div 70$ % НА, и снизить зависимость ее от давления.

Ключевые слова: нитрат аммония, баллиститный порох, горение, катализ.

Нитрат аммония (НА) является основным компонентом современных, широко используемых промышленных взрывчатых веществ, так как в продуктах его превращения не содержатся твердые вещества и экологически вредные газы. Кроме того, он является дешевым продуктом, который в огромных количествах выпускается для получения удобрений. Поэтому НА уже давно, начиная с 50-х годов прошлого столетия, пытаются использовать для разработки порохов и топлив гражданского назначения (геофизические и противораковые ракеты), а также составов для различных газогенераторов, например для подушек безопасности в автомобилях. Однако композиции на основе НА обладают рядом недостатков, в частности, из-за наличия у НА модификационных переходов при температурах получения и эксплуатации композиций, пониженной скорости горения и сильной ее зависимости от давления. Кроме того, смесевые топлива на основе НА имеют относительно невысокие энергетические характеристики. Вероятно, в связи с этим закономерности и механизм горения таких топлив мало изучены. Отметим, что в ранних работах [1, 2] полагалось, что определяющую роль при горении топлив играют реакции в газовой фазе, а в конденсированной фазе (к-фазе) при $T \approx 600$ К происходит лишь эндотермическое разложение НА на NH_3 и HNO_3 , которые экзотермически реагируют вблизи поверхности горения частиц окислителя. Именно из этой зоны поступает тепло на газификацию НА и связующе-

го. При этом предполагается, что катализаторы ускоряют окислительно-восстановительные реакции в газовой зоне.

В отличие от вышесказанного, горение механических смесей НА с различными добавками (чистый НА не горит даже при давлении 100 МПа) изучено достаточно детально [3]. Показано, что многие органические и неорганические вещества в той или иной степени повышают способность НА к горению, которое может начинаться даже с атмосферного давления (например, смесь НА с древесным углем) и протекать с различной скоростью.

Горение НА активируют и различные взрывчатые вещества. Так, стехиометрическая смесь НА с тротилом состава 80/20 начинает гореть при давлении $p = 15$ МПа, но массовая скорость ее горения $U \approx 2$ г/(см²·с) при $p = 50$ МПа в ≈ 1.8 раза меньше, чем у тротила (3.64 г/(см²·с)) [3]. Скорость горения смеси 85 % НА и 15 % метилнитротетразола ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$) при $p \approx 6$ МПа составляет ≈ 0.32 г/(см²·с) [4], что в ≈ 28 раз меньше, чем у метилнитротетразола (9.23 г/(см²·с) [5]).

Также медленно горит смесь НА с 13.3 % глицидилазидополимера: при $p = 10$ МПа (ниже не горит) $U \approx 0.4$ г/(см²·с) [4]. Напротив, смеси НА с полиазотистыми соединениями (азиды и тетразолы) горят уже при атмосферном давлении с достаточно высокими скоростями [6–9].

Относительно механизма горения смесей отметим следующее. В [10] сделано предположение, что при горении аммонита ведущая ре-

Таблица 1

Массовый состав и характеристики модельных порохов

Номер образца	Состав пороха*, %		$Q_{ж}$, кДж/кг	U , мм/с ($p = 4$ МПа)	ν ($p = 2 \div 18$ МПа)
	НЦ	Пластификатор			
1	39.4	НГЦ(59.1)	5 704	9.9	0.64/0.82**
		C _{17.9698} H _{25.9836} N _{11.2589} O _{37.6687}			
2	48	НГЦ(46) + ДНТ(3)	4 873	7.4	0.71
		C _{20.0996} H _{28.0338} N _{10.6849} O _{36.2930}			
3	48	НГЦ(34.3) + ДНТ(14.7)	3 910	5.3	0.73
		C _{23.0505} H _{29.3120} N _{10.4240} O _{34.2256}			
4	36	НГЦ(38) + ДНТ(16) + ДБФ(8)	3 156	2.9	0.82
		C _{25.2846} H _{32.6923} N _{9.9443} O _{32.7555}			
5	51.5	ДЭГДН(30.6) + ДНТ(11) + ДБФ(4.9)	2 547	2.7	0.85
		C _{26.3267} H _{37.2569} N _{8.8237} O _{32.6666}			
6	40.9	ДЭГДН(45.1) + ДБФ(12)	2 276	2.3	0.81
		C _{26.7273} H _{42.0506} N _{8.1864} O _{32.6218}			
7	34.9	ДЭГДН(41.1) + ДНТ(14.8) + ДБФ(6.6)	2 147	2.2	0.84
		C _{27.5303} H _{39.9182} N _{8.9146} O _{31.5159}			

*НЦ — нитроцеллюлоза, НГЦ — нитроглицерин, ДЭГДН — диэтиленгликоль динитрат, ДНТ — динитротолуол, ДБФ — дибутилфталат. Все образцы содержали 1.5 ÷ 3 % стабилизаторов химической стойкости и технологических добавок.

**Значение при $p < 5.5$ МПа/значение при $p > 5.5$ МПа.

акция протекает в к-фазе, поскольку на температурном профиле волны его горения между реакционным слоем к-фазы и газовым пламенем имеется участок (плато), на котором температура почти не меняется.

На наш взгляд, надежные результаты по механизму горения смесей НА получены в [4]. Так, однозначно установлено, что горение смеси НА с КСІ (5 %) происходит за счет тепловыделения в к-фазе, а температура поверхности (≈ 800 К) близка к температуре диссоциации НА (над поверхностью горения градиент температуры ничтожно мал). Аналогичный вывод сделан и в отношении смеси НА с древесным углем (5 %).

В [11] изучены некоторые закономерности горения баллистических порохов с НА, а в [12] показана возможность получения составов, содержащих до ≈ 70 % НА, обладающих достаточно высокими энергетическими характеристиками и регулируемой в широких пределах скоростью горения, а также приемлемыми механическими, технологическими и другими

свойствами.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния НА на скорость горения порохов различного состава и энергетики, а также данные по катализу горения порохов с НА.

Вначале рассмотрим влияние НА на энергетические характеристики базовых порохов (табл. 1), значительно (в 2.7 раза) различающихся расчетной теплотой горения при постоянном объеме и воде жидкой ($Q_{ж}$), а также скоростью горения (U) (при $p = 4$ МПа — в 4.1 раза). Расчеты, проведенные по программе «Real» [13], показали, что с увеличением содержания НА в базовых образцах повышаются коэффициент избытка окислителя (α), теплота горения и единичный импульс (J_1 при отношении давлений в камере сгорания ракетного двигателя и на выходе сопла $p_k : p_a = 4 : 0.1$ МПа). Естественно, что чем ниже энергетика базового состава, тем большее количество НА требуется для достижения значения $\alpha = 1$ и максимальной величины $Q_{ж}$ (табл. 2). Для всех образ-

Таблица 2

Расчетные термодинамические характеристики модельных баллистических порохов с НА

Номер пороха	[НА], % (при $\alpha = 1$)	$Q_{ж}$, кДж/кг	$T_{г,4МПа}$, К	J_1 , Н·с/кг
1	45	5 894 (5 704)	2 845 (3 160)	2 310 (2 374)
2	58	5 599 (4 873)	2 793 (2 880)	2 275 (2 275)
3	68	5 416 (3 910)	2 682 (2 429)	2 234 (2 133)
4	73	5 323 (3 156)	2 563 (1 995)	2 217 (1 994)
5	75.5	5 247 (2 547)	2 515 (1 648)	2 200 (1 895)
6	77	5 240 (2 276)	2 490 (1 470)	2 196 (1 868)
7	77.7	5 238 (2 147)	2 497 (1 464)	2 198 (1 869)

Примечание. В скобках указаны значения характеристик порохов, не содержащих НА.

цов, за исключением первого, единичный импульс существенно возрастает вплоть до значений, характерных для штатных баллистических топлив средней энергетики [14]. При этом составы с НА при $\alpha = 1$ на основе различных базовых порохов мало отличаются по значениям $Q_{ж}$ и J_1 . Отметим, что для смесевых топлив без металла на основе инертных связующих (например, каучука СКН-40 с трансформаторным маслом) при содержании НА около 90 % $J_1 \approx 2\,130 \div 2\,160$ Н·с/кг, что ниже, чем у порохов с НА при $\alpha = 1$. Такие составы можно рассматривать как смесевые топлива на активном связующем, способном к самостоятельному горению. При замене части НА алюминием единичный импульс составов увеличивается до значений, характерных для высокоэнергетических составов ($\approx 2\,450$ Н·с/кг) [14].

Рассмотрим влияние НА на скорость горения различных базовых порохов (см. табл. 1). Образцы получали следующим образом. Компоненты порохов смешивали в воде, после отжима и провялки до влажности ≈ 10 % массу вальцевали при температуре ≈ 90 °С и в сформированное полотно порционно добавляли НА и другие порошкообразные компоненты. Исходный размер частиц НА не превышал 100 мкм, а в процессе вальцевания (зазор между валками $\approx 0.1 \div 0.2$ мм) уменьшался до $\approx 30 \div 40$ мкм. Далее из порохового полотна проходным пресованием получали шнуры диаметром ≈ 7 мм.

Скорость горения определяли на бронированных образцах высотой ≈ 15 мм в приборе постоянного давления в среде азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения ± 2 %.

Влияние НА на скорость горения поро-

хов оценивали с помощью коэффициента $Z = U_{НА}/U_0$, где $U_{НА}$ и U_0 — скорость горения образца соответственно с НА и без него. Коэффициент зависит от теплоты горения исходного пороха, количества НА в составе и от давления, при котором происходит горение (рис. 1). Так, НА, независимо от его содержания и давления, существенно снижает ($Z = 0.45 \div 0.8$) скорость горения лишь самого высокоэнергетического пороха 1, при этом с уменьшением давления его влияние усиливается, что приводит к некоторому увеличению значения ν (с 0.74 до 0.88, рис. 2, сплошная линия). НА очень слабо влияет на скорость горения среднекалорийных порохов 2 и 3, значение Z близко к 1 при всех давлениях. Влияние НА на горение низкокалорийных порохов 5–7 сложным образом зависит от давления и содержания НА в образце. При пониженном давлении (2 МПа) кривые $Z(M_{НА})$ проходят через максимум, при этом при содержании НА до 55–65 % скорость горения повышается ($Z = 1.2 \div 1.3$), а при большем содержании — понижается ($Z = 0.6 \div 0.9$). При повышенном давлении (18 МПа) ускоряющее влияние НА на горение порохов при увеличении его содержания непрерывно возрастает и становится существенно выше ($Z = 1.45 \div 1.7$), чем при низком давлении. В результате этого для образцов с НА показатель ν в законе горения выше, чем для исходных порохов (см. рис. 2). Например, для образца с 73 % НА на основе пороха 7 $\nu = 1.31$.

Различное влияние НА на горение порохов, отличающихся по составу, можно объяснить следующим образом: при горении образцов на основе низкокалорийных порохов образующиеся промежуточные продукты превраще-

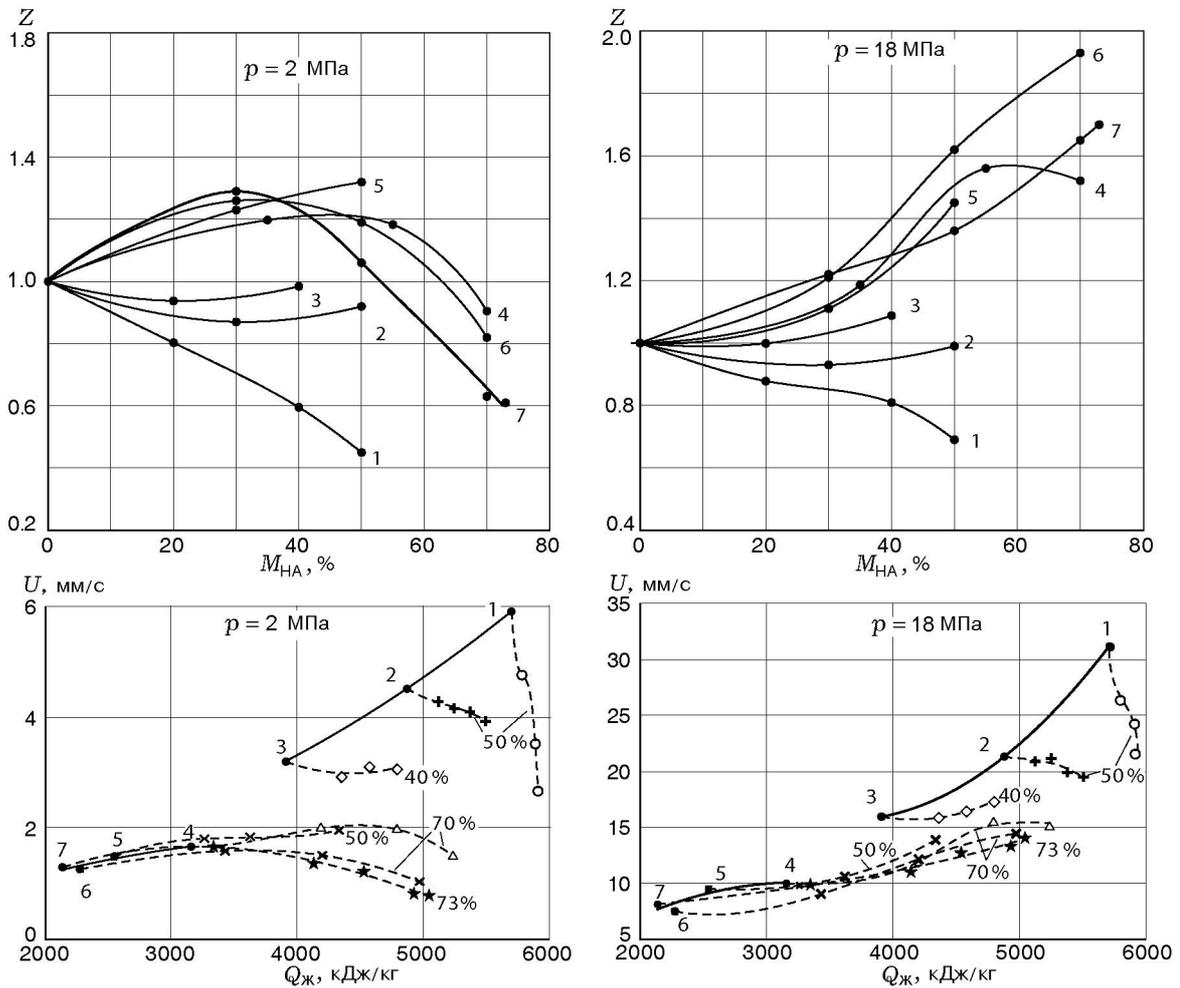


Рис. 1. Влияние НА на скорость горения баллиститных порохов при $p = 2$ и 18 МПа (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1)

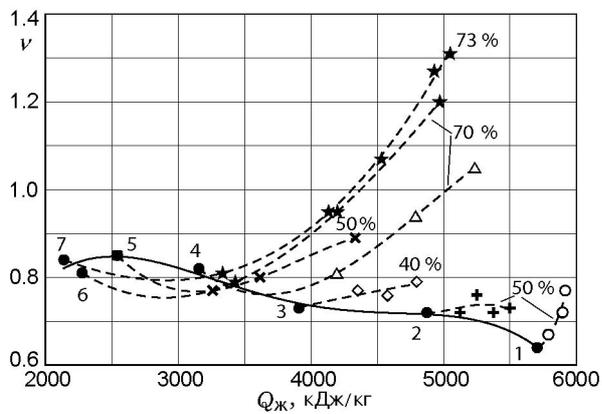


Рис. 2. Зависимость показателя степени ν в законе горения $U = Bp^\nu$ от калорийности образцов с различным содержанием НА

ния его компонентов в к-фазе и непосредственно в зоне над поверхностью горения содержат значительное количество углеродсодержащих продуктов, которые интенсивно окисляются продуктами разложения НА. Известно, что древесный уголь является одним из наиболее активных горючих для НА [3]. Поэтому НА, несмотря на затраты тепла на его плавление и диссоциацию, увеличивает скорость горения исходных порохов (при низком давлении (2 МПа) — при содержании НА $\approx 30 \div 50$ %, а при высоком давлении — при содержании до ≈ 70 % и более). При этом надо иметь в виду, что базовые низкокалорийные пороха имеют низкую скорость горения. Это обеспечивает большее время пребывания НА в к-фазе и в зоне, примыкающей к ней, и, следовательно, более высокую степень его разложения. Кро-

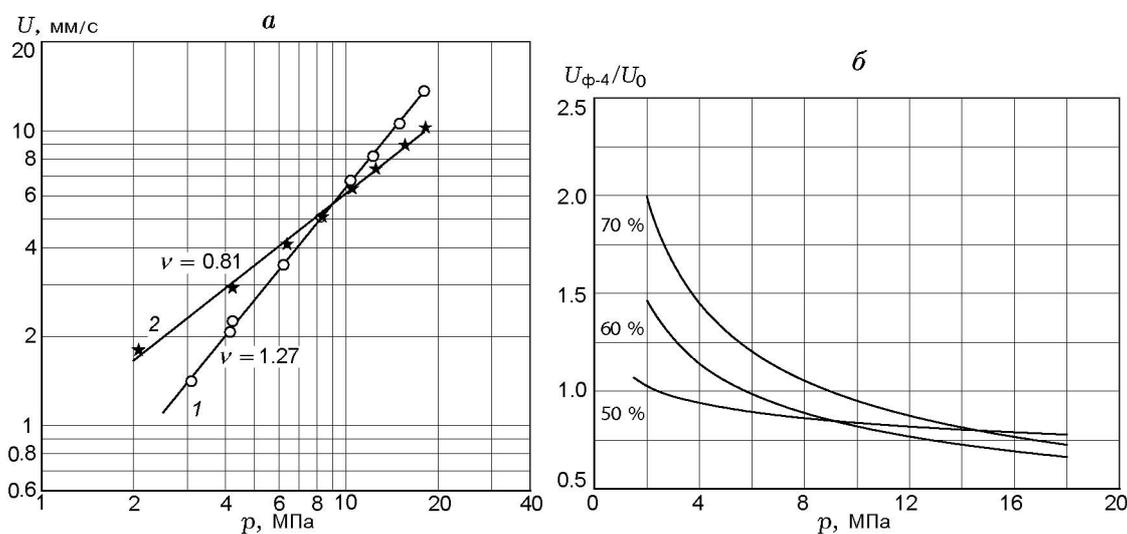


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления для образца 7 (70 % НА) с 1.5 % Ф-4 (2) и без него (1) (а) и влияние Ф-4 на скорость горения образцов с различным содержанием НА (б)

ме того, как показано в [15], температура поверхности горения низкокалорийных составов, несмотря на их низкую скорость горения, выше, чем, например, у среднекалорийного пороха Н ($Q_{\text{ж}} \approx 3800$ кДж/кг). В [16] показано, что для образца на основе пороха 7 с 70 % НА скорость горения определяется тепловыделением в к-фазе.

В продуктах горения самого высококалорийного базового пороха 1 сажа почти не образуется, и НА, ввиду повышенной скорости горения пороха, не успевает разлагаться в зоне влияния, а лишь поглощает тепло в к-фазе на нагрев и плавление и тем самым снижает скорость горения. Взаимодействие окислительных газов, образующихся при разложении НА, вероятно, происходит в основном с СО и Н₂ в зоне вторичного пламени, не влияющего на скорость горения.

В результате сложного влияния НА на скорость горения различных базовых порохов зависимость $U(Q_{\text{ж}})$ для порохов с НА носит неоднозначный характер.

В области пониженных значений $Q_{\text{ж}}$ скорость горения образцов с НА при увеличении $Q_{\text{ж}}$ (за счет роста содержания НА в их составе) возрастает примерно в том же темпе, что и при повышении калорийности пороха за счет увеличения в его составе содержания высокоэнергетических пластификаторов — ДЭГДН или НГЦ. Усиление влияния НА на скорость горения низкокалорийных и медленногорящих порохов с ростом давления можно связать с повы-

шением растворимости продуктов разложения НА в к-фазе и с уменьшением степени диспергирования.

В области высоких значений $Q_{\text{ж}}$ (≥ 4000 кДж/кг) скорость горения базовых образцов возрастает сильнее, чем в области низких значений $Q_{\text{ж}}$, тогда как скорость горения образцов при увеличении $Q_{\text{ж}}$ за счет введения НА либо почти не изменяется, либо резко уменьшается.

Как показали наши исследования [11, 12] по разработке реальных порохов с НА, в их состав в соответствии с [17] необходимо вводить 1 ÷ 2 % комплексного модификатора — политетрафторэтилена (фторопласта 4, Ф-4), без которого невозможно получить приемлемые прочность, деформацию и коэффициент технологичности. Кроме того, эксперименты с образцами на основе пороха 7 с различным содержанием НА показали, что Ф-4 заметно влияет на скорость горения образцов: вначале до некоторого давления он повышает скорость горения, а затем снижает ее. В результате образцы с Ф-4 имеют более низкие значения ν , чем образцы без него (рис. 3): для образцов с 70 % НА пересечение прямых ($\lg U - \lg p$) происходит при $p \approx 8$ МПа, при этом для образца с Ф-4 $\nu = 1.27$, без него — $\nu = 0.81$; для образца с 60 % НА указанное пересечение происходит при $p \approx 6$ МПа, при этом для образца с Ф-4 $\nu = 0.7$, без добавки — $\nu = 1.07$; для образца с 50 % НА пересечение линий происходит при $p \approx 2.4$ МПа, при этом для образца с Ф-4 $\nu =$

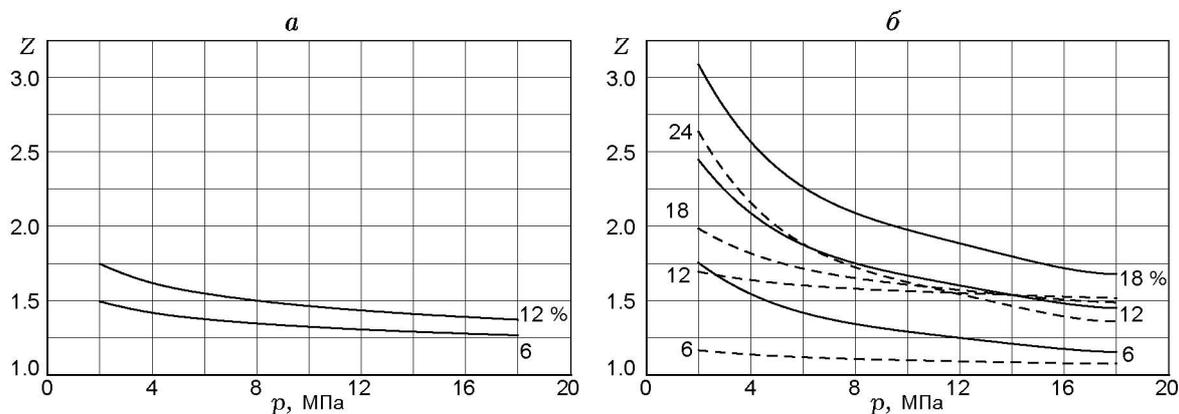


Рис. 4. Влияние металлических горючих на скорость горения образцов на основе пороха 1 (а) и пороха 7 (б) с НА:

штриховые линии — АСД-4, сплошные — ПАМ-4

0.69, без добавки — $\nu = 0.81$. Как отмечалось в [12], указанное различие в горении образцов с Ф-4 и без него связано с особенностью структуры образца с Ф-4: при переработке пороха с НА и с Ф-4 (так же как и с другими наполнителями [17]) формируется объемная взаимопроникающая сетка, состоящая из тончайших нитей Ф-4 и полимерной основы, внутри которой распределены частицы НА, причем более мелкие, чем в образце без Ф-4. Последнее связано с более высоким уровнем механических воздействий на наполнитель и матрицу при вальцевании и прессовании образца с Ф-4. При такой структуре образца при пониженном давлении затрудняются процессы диспергирования пороха и НА, что повышает тепловыделение в к-фазе, а при повышенном давлении «сетка» может затруднять диффузионные процессы смешения компонентов.

Для образцов на основе порохов 1 и 7 с НА было изучено влияние металлического горючего: алюминия (марки АСД-4, $S_{уд} \approx 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц $\approx 5 \text{ мкм}$) и его сплава с магнием ПАМ-4 (массовая доля Al 45.4 %, $S_{уд} \approx 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц $\approx 15 \text{ мкм}$). Металлы вводили за счет уменьшения количества НА: для базовых порохов $\alpha = 1$, содержание НА в порохе 1 составляло 45 %, в образце 6 — 77 %, содержание Ф-4 соответственно ≈ 1 и 1.5 %. Влияние металла оценивали по формуле $Z = U_m/U_0$, где U_m и U_0 — скорость горения пороха с металлом и без него.

Из рис. 4 видно, что влияние металлов возрастает с повышением их содержания в образцах, при этом поверхностно-активные веще-

ства сильнее увеличивают скорость горения, чем Al, что связано с лучшей воспламеняемостью сплава [18]. Для всех образцов значения Z падают с увеличением давления, поэтому в случае без добавки металла значения ν больше, чем при добавлении металла. При этом чем больше содержание металла, тем меньше ν . Так, для образцов с 18 % ПАМ и 24 % Al $\nu \approx 0.6$.

В исследованных образцах использовался обычный НА, который в температурном интервале эксплуатации порохов ($\pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$) имеет три модификационных перехода, что, как полагают, может отрицательно влиять на различные свойства зарядов. Поэтому нами было исследовано горение пороха, содержащего 73 % НА, фазостабилизированного различными добавками: нитратом калия (15 %), оксидом цинка (3 %) и оксидом меди (3 %). Последние две добавки вводили в состав НА по методике, предложенной В. Ю. Егоршевым (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Результаты опытов показали, что образцы, содержащие фазостабилизированный НА, по скорости горения несколько отличаются от образца с обычным НА. В случае НА с CuO скорость горения пороха возросла на $\approx 20 \%$ без изменения значения ν , для НА с KNO_3 несколько повысились и значение ν , и скорость горения пороха, для НА с ZnO скорость несколько уменьшилась, а показатель ν увеличился.

Таким образом, все без исключения пороха с НА имеют довольно низкую скорость горения и высокую зависимость ее от давления. Поэтому были проведены исследования по их

Таблица 3
Влияние фазостабилизаторов НА на скорость горения образца на основе пороха 7 с 73 % НА

№ п/п	Добавка к НА	p , МПа						ν ($p = 2 \div 18$ МПа)
		2		10		18		
		U , мм/с	Z	U , мм/с	Z	U , мм/с	Z	
1	Без добавки	1.5	—	6.0	—	9.9	—	0.86
2	15 % KNO_3	1.6	1.03	6.7	1.12	11.4	1.15	0.91
3	3 % ZnO	1.2	0.81	5.3	0.88	9.0	0.91	0.91
4	3 % CuO	1.8	1.23	7.5	1.26	12.6	1.27	0.88

Таблица 4
Влияние сажи на скорость горения образцов с НА

Номер образца	$M_{НА}$, %	M_C , % (сверх 100 %)	С : НА	Z при p , МПа			ν ($p = 2 \div 18$ МПа)
				2	10	18	
1	20	0	—	—	—	—	0.64*/0.87
		2	9.1:90.9	1.04	0.93	0.92	0.62**/0.86
		4	16.7:83.3	0.91	0.86	0.85	0.68***/0.85
	40	0	—	—	—	—	0.88
		1.5	3.6:96.4	1.29	0.97	0.88	0.7
		3	7.0:93.0	1.27	0.98	0.9	0.72
5	30	4.5	10.1:89.9	1.06	0.86	0.8	0.75
		0	—	—	—	—	0.8
		1.05	3.4:96.6	1.4	1.15	1.08	0.68
		2	6.3:93.7	1.45	1.1	0.99	0.66
7	70	3	9.1:90.9	1.28	1.03	0.95	0.63
		0	—	—	—	—	0.81
		1.5	2.1:97.9	1.6	1.47	1.41	0.76
		3	4.1:95.9	1.95	1.63	1.54	0.7

*При $p < 5.4$ МПа, ** $p < 7.2$ МПа, *** $p < 9.1$ МПа.

регулированию с помощью катализаторов.

Исследовались три типа образцов: на основе высококалорийного пороха 1 и на основе низкокалорийных порохов 5 и 7. В качестве катализаторов выступали две группы веществ:

I) бихроматы калия (БХК) и аммония (БХА), хромат калия, $NaCl$ и KCl , являющиеся катализаторами разложения и горения НА [3]; БХА и БХК применяли также в сочетании с высокодисперсной сажей ($S_{уд} \approx 250$ м²/г). Из этих добавок наибольшее влияние оказывают БХК и БХА;

II) эффективные катализаторы горения

порохов: для высококалорийного пороха 1 — фталат меди-свинца (ФМС) в сочетании с сажей, а для низкокалорийных порохов — $NiCO_3$ + сажа.

Отметим, что сажа и без катализаторов оказывает влияние на горение порохов с НА, которое оценивали величиной $Z = U_C/U_0$, где U_C и U_0 — скорость горения образца с сажей и без нее соответственно. Это влияние зависит от соотношения сажи и НА в образце и от состава пороха, в который они введены (табл. 3).

Для образца на основе высококалорийного пороха 1 при содержании НА 20 % наличие са-

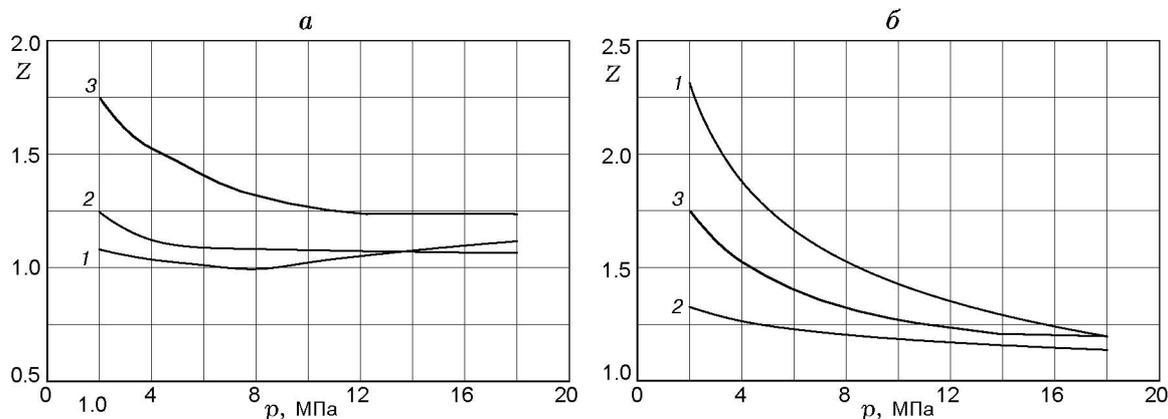


Рис. 5. Влияние 3 % БХК + 1 % сажи (а) и 3 % ФМС + 1 % сажи (б) на горение пороха 1 без НА (1), с 20 % НА (2) и с 40 % НА (3)

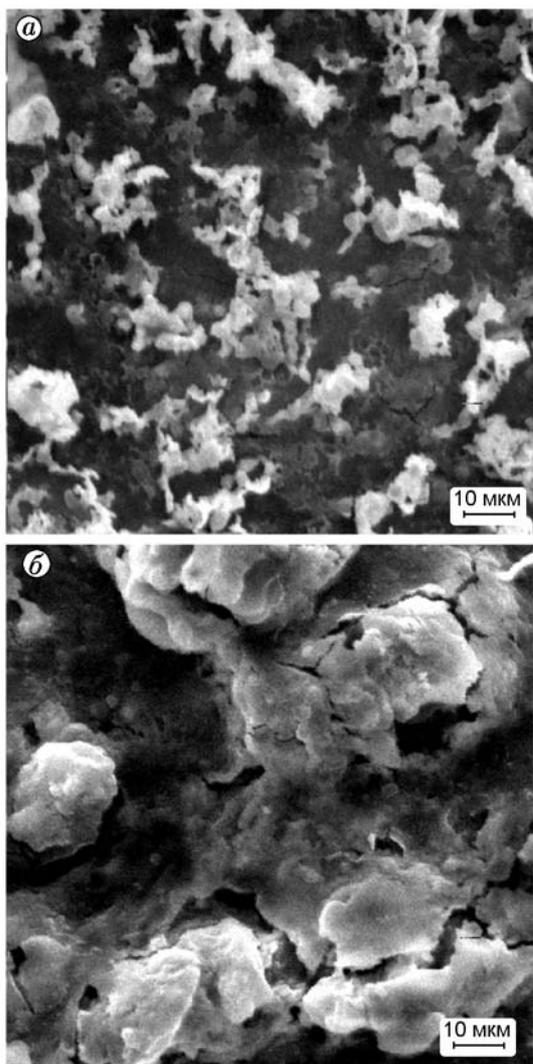


Рис. 6. Поверхность погашенного пороха 1 без НА (а) и с 20 % НА (б), катализированного 3 % ФМС и 1 % сажи при $p = 2$ МПа

жи при относительно большом соотношении с НА (9.1:90.9 и 16.7:83.3 соответственно) снижает скорость горения на $5 \div 15$ %. При более высоком содержании НА (40 %) сажа проявляет как положительное (в области пониженного давления), так и отрицательное влияние на скорость горения. При этом с увеличением соотношения С:НА положительное влияние сажи уменьшается. В результате добавка сажи уменьшает значение ν (табл. 4). Отметим, что 1 % сажи почти не влияет на образец без НА, а при содержании 4.7 % скорость горения снижается на ≈ 15 %.

Для образца с 30 % НА на основе низкокалорийного пороха 5 ускоряющее влияние сажи на горение проявляется сильнее, а замедляющее — слабее (по сравнению с образцом 1 с 40 % НА), что приводит к уменьшению величины ν . На горение образца с 70 % НА на основе еще более низкокалорийного пороха 7 сажа оказывает лишь положительное влияние, которое также зависит от соотношения С:НА. Максимальное влияние сажи для всех образцов проявляется при содержании сажи около 4 % по отношению к НА.

Теперь рассмотрим действие катализаторов на скорость горения базовых порохов и образцов с НА.

3 % БХК с 1 % сажи, введенные сверх 100 %, слабо влияют на скорость горения высококалорийного базового пороха 1 (рис. 5, а). При добавлении в него 20 % НА (количество БХК и сажи в образце с НА уменьшилось на 20 %) каталитический эффект остался без изменения. Для образца с 40 % НА каталитический эффект этих добавок существенно выше

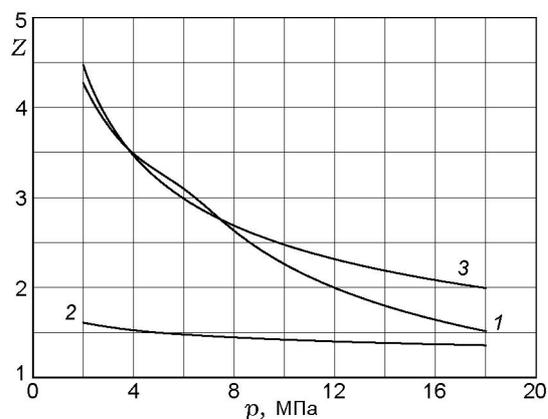


Рис. 7. Влияние 3 % NiCO_3 + 1 % сажи на горение пороха 5 без НА (1), с 30 % НА (2) и промотирующее действие 1.58 % БХК (БХК : НА = 5 : 95) в случае 2 (3)

(хотя их содержание в образце уменьшилось в 1.4 раза), что, вероятно, произошло за счет более оптимального соотношения НА с добавками (БХК : НА = 4.3 : 95.7; С : НА = 1.5 : 98.5). Значение Z падает с ростом давления, и поэтому значение ν снизилось с 0.88 до 0.72. Аналогичное влияние на горение этих образцов оказывает БХА совместно с сажей. Можно считать, что скорость горения пороха с повышенным содержанием НА (40 %) увеличивается за счет каталитического влияния указанных бихроматов и сажи на распад НА.

Совершенно другая закономерность наблюдается при горении этих образцов с комбинированной добавкой, состоящей из ФМС и сажи (рис. 5, б). На скорость горения образца без НА добавка 3 % ФМС в сочетании с 1 % сажи оказывает существенное влияние, особенно при пониженном давлении (при $p = 2$ МПа $Z = 2.2$, значение ν уменьшается с 0.82 до 0.44). При введении в порох всего лишь 20 % НА каталитический эффект комбинированного катализатора резко уменьшается (при $p = 2$ МПа $Z = 1.3$). Основная причина этого заключается в следующем. Известно, что катализ горения свинцово-медным катализатором осуществляется, если на поверхности горения образуется сажистый каркас, на котором накапливаются частицы катализатора [19]. Можно полагать, что в присутствии НА такой каркас не образуется из-за взаимодействия частиц сажи над поверхностью горения с продуктами распада НА. Это подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями поверхно-

сти погашенных образцов порохов. Гашение небронированного образца, горящего с одного торца, происходило в результате резкого увеличения теплоотвода из прогретого слоя пороха в медную подложку, к которой был плотно прижат другой торец шашки. Для пороха без НА на поверхности наблюдается развитый сажистый каркас, а в случае пороха с НА поверхность покрыта слоем застывшего НА без сажистых образований (рис. 6). Можно считать, что небольшое увеличение скорости горения происходит за счет взаимодействия НА с сажей (см. табл. 4).

Эксперименты по влиянию катализаторов на скорость горения пороха 5 с НА и без него проводили по той же схеме, что и для образцов на основе пороха 1. На горение базового пороха без НА значительное влияние оказывают 3 % NiCO_3 в сочетании с 1.5 % сажи: при $p = 2$ и 10 МПа $Z = 4.26$ и ≈ 2.3 (рис. 7). При введении в этот состав 30 % НА (количество добавок в образце уменьшилось в 1.3 раза) влияние комбинированного катализатора значительно уменьшилось. При добавлении в образец 1.58 % БХК (БХК : НА = 5 : 95) каталитический эффект сильно увеличился (при $p = 2$ МПа $Z \approx 4.5$). Значения Z для образца с тройной добавкой уменьшаются с ростом давления, поэтому показатель степени ν уменьшался с 0.72 до 0.43. Отметим, что БХК увеличивает скорость горения этого образца при $p = 2$ и 18 МПа в ≈ 1.9 и ≈ 1.1 раза соответственно.

Как и в случае предыдущего образца, наибольшее влияние на горение образца с 70 % НА на основе пороха 7 оказывает тройной катализатор (рис. 8).

Из полученных результатов следует, что значительное влияние комбинированного катализатора на горение образцов с НА на основе низкокалорийных порохов происходит как за счет катализа горения базового пороха, так и за счет влияния на термическое разложение НА. Отметим, что эффективность комбинированного тройного катализатора при замене БХК на NaCl или KCl резко падает, т. е. хлориды натрия и калия, влияющие на горение НА, не усиливают действия NiCO_3 с сажей.

Во многих исследованиях при разработке составов с НА предусматривается использование фазостабилизированных НА. Наиболее распространенным среди них является сокристаллизат НА (85 %) с нитратом калия (15 %). Исследования показали, что катализаторы гораз-

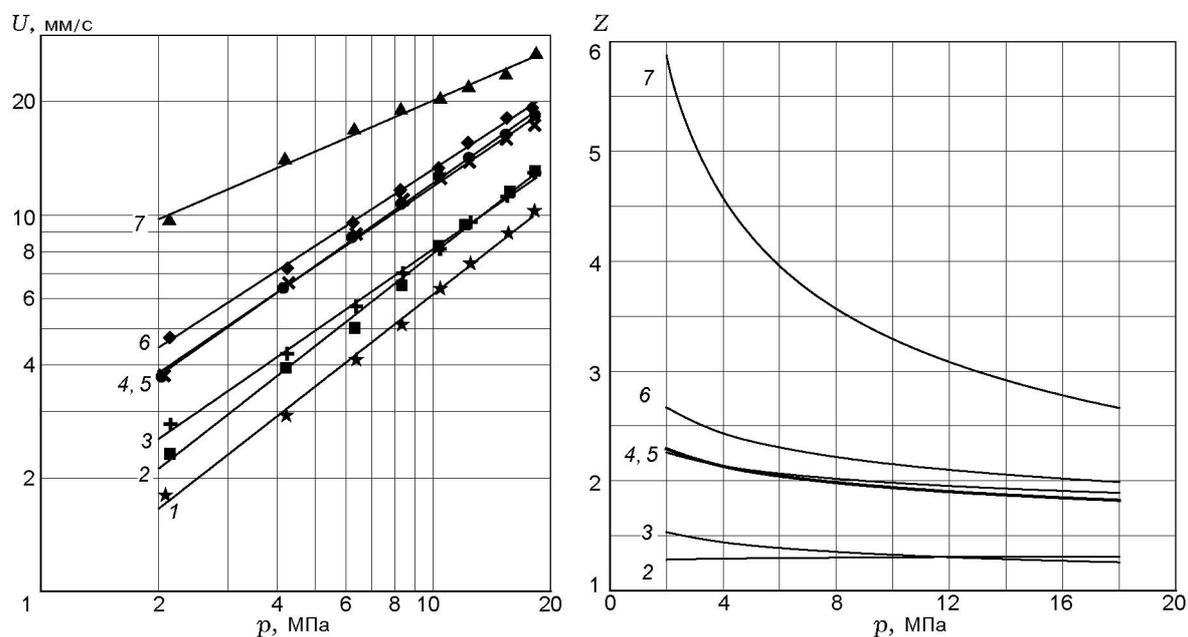


Рис. 8. Влияние катализаторов на скорость горения пороха 7 с 70 % НА:

1 — без катализатора, 2 — 3 % NiCO_3 , 3 — 1.5 % БХК, 4 — 3 % NiCO_3 + 1.5 % сажа, 5 — 1.5 % БХК + 1.5 % сажа, 6 — 3 % БХК + 1.5 % сажа, 7 — 3 % NiCO_3 + 1.5 % БХК + 1.5 % сажа

Таблица 5

Эффективность действия комбинированного катализатора на скорость горения образцов на основе НА и фазостабилизированного НА (ФСНА)

Катализатор	Образец	p , МПа				ν	p , МПа
		2		18			
		U , мм/с	Z	U , мм/с	Z		
2.8 % NiCO_3 + 2.8 % БХК + 1.4 % С	НА	8.4	5.6	19.3	3.0	0.63	0.3 ÷ 2.8
						0.47	2.8 ÷ 18
	ФСНА	4.1	2.9	12.2	1.8	0.68	0.5 ÷ 18
2.8 % органической соли Ni + 2.8 % БХК + 1.4 % С	НА	10.2	6.6	21.0	3.2	0.69	0.2 ÷ 2.3
						0.43	2.3 ÷ 18
	ФСНА	3.5	2.5	13.2	2.0	0.94	0.9 ÷ 4
						0.73	4 ÷ 18

до меньше влияли на горение образцов с фазостабилизированным НА по сравнению с образцами с 70 % обычного НА. Так, по значению Z образцы отличаются в 1.9 ÷ 2.6 раза, а по показателю ν — в 1.45 ÷ 1.7 раза, т. е. баллистические характеристики образцов с фазостабилизированным НА являются неудовлетворительными (табл. 5). Причина уменьшения каталитического влияния добавок связана с появлением KNO_3 в прогретом слое горящего поро-

ха при плавлении фазостабилизированного НА, так как аналогичный эффект наблюдается и при горении пороха, содержащего порознь введенные 55 % НА и 15 % KNO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты показали, что влияние НА на скорость горения зависит от теплоты горения исходного пороха, от количества НА в составе и от давления, при котором происходит

горение. Это связано с тем, что, с одной стороны, присутствие НА в к-фазе требует затрат тепла на его нагрев, плавление и частичную диссоциацию, а с другой — продукты распада НА экзотермически взаимодействуют между собой и с продуктами разложения компонентов пороха. За счет этого могут быть частично или полностью компенсированы либо превышены указанные теплототери.

Положительным свойством порохов с НА является их высокая восприимчивость к катализу. С помощью комбинированных катализаторов можно значительно (до ≈ 6 раз при $p = 2 \div 4$ МПа) увеличить скорость горения порохов, содержащих 50 \div 70 % НА, и снизить ее зависимость от давления.

В целом, можно сделать вывод о реальной возможности создания порохов с НА, обладающих достаточно высокой энергетикой и не содержащих в продуктах горения экологически вредных и взрывоопасных газов (H_2 , CO), имеющих приемлемые технологические, механические и другие свойства [12].

ЛИТЕРАТУРА

- Andersen W. H., Bills K. W., Mishuck E., Moe G., Schultz R. D. A model describing combustion of solid composite propellants containing ammonium nitrate // *Combust. Flame.* — 1959. — V. 3, N 3. — P. 301–318.
- Chaiken R. F. A thermal layer mechanism of combustion of solid composite propellants: application to ammonium nitrate propellants // *Combust. Flame.* — 1959. — V. 3, N 3. — P. 285–300.
- Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
- Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V. Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* — 2005. — V. 30, is. 4. — P. 269–280.
- Колесов В. И. Влияние производных тетразола на горение ВВ и порохов: дис. ... канд. хим. наук. — М., 2001.
- Arai M., Nakazato N., Wada Y., Harada T., Tamura M. A study on the application of ammonium nitrate as an oxidizer for gas generating composition // *Proc. 28th Intern. Pyrotechn. Seminar, South Australia, 4–9 November, 2001.* — P. 25–32.
- Menke K., Bohnlein-MauB J. Properties of AN and PSAN/GAP-propellants // *27th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, June 25 — June 28, 1996.* — P. 21-1–21-15.
- US Patent 6,103,030. Burn Rate-Enhanced High Gas Yield Non-Azide Gas Generants / Taylor D. R., Mendenhall I. V. — Aug. 15, 2000.
- WO Patent 9946222. High Gas Yield Non-Azide Gas Generants / Khandhadia P. S., Burns S. P., Williams O. K. — 16 Sept., 1999.
- Kondrikov B. N., Annikov V. E., DeLuca L. Combustion of ammonium nitrate-based compositions // *Proc. 29th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, June 30 — July 3, 1998.* — P. 163-1–163-13.
- Денисюк А. П., Е Зо Тве, Черных С. В. Использование нитрата аммония в баллистических порохах // *Хим. пром-сть сегодня.* — 2007. — № 5. — С. 39–43.
- Денисюк А. П., Е Зо Тве, Русин Д. Л., Ульянова Е. В. Свойства баллистических порохов с высоким содержанием нитрата аммония // *Хим. технология.* — 2011. — № 8. — С. 471–477.
- Белов Г. В. Программный комплекс «Real» для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления, Версия 3.5. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003.
- Энергетические конденсированные системы: краткий энциклопедический словарь / под ред. Б. П. Жукова. — Изд. 2-е. — М.: Янус-К, 2000.
- Денисюк А. П., Тве Е Зо. Особенности профиля температуры в волне горения низкокалорийных порохов // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 66–73.
- Ye Zaw Htwe, Denisjuk A. P. Burning mechanism of highly plasticized nitrocellulose system with ammonium nitrate // *Proc. 40th Intern. Annu. Conf., ICT, Karlsruhe, FRG, 23 Jun. — 26 Jun. 2009.* — P. 112-1–112-11.
- Русин Д. Л. Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием: учеб. пособие. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.
- Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. — М.: Химия, 1977.
- Денисюк А. П., Демидова Л. А., Галкин В. И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // *Физика горения и взрыва.* — 1995. — Т. 31, № 2. — С. 32–40.

Поступила в редакцию 6/III 2012 г.