

# К решению задачи фазовой стабилизации нитрата аммония

Попок В.Н. ([Popok\\_nauka@mail.ru](mailto:Popok_nauka@mail.ru))

НИИ прикладной математики и механики  
Томского государственного университета

## Введение

В последние полтора–два десятилетия потребители ракетных систем на твердом топливе (и твердотопливных газогенераторов для различных технических систем) на первый план выдвигают требования их низкой стоимости, высокой безопасности, экологической чистоты продуктов сгорания, отсутствия легко обнаруживаемых выхлопов с сохранением надежности и высоких тяговых характеристик. Одна из важнейших проблем разработки таких топлив—замена перхлората аммония (ПХА), который является поставщиком относительно большого количества  $\text{HCl}$  [1] при горении твердых топлив, на приемлемый окислитель, позволяющий в максимально возможной степени учесть большую часть требований современного этапа развития твердых топлив, в том числе для систем вывода космических объектов [2].

На различных этапах развития твердотопливных ракет предпринимались попытки применения в них нитрата аммония (НА), удовлетворяющего практически всем перечисленным требованиям, имеющего неограниченные сырьевую и промышленные базы производства [3, 4].

Отличительной особенностью НА, наряду с другими факторами, сдерживающими его применение как компонента высокоэнергетических систем (ВС), является наличие полиморфных переходов в кристаллической решетке в эксплуатационном интервале температур от  $-50$  °С до  $+50$  °С. Полиморфные переходы сопровождаются изменением объема кристаллов НА, а в составе ВС это приводит к существенным необратимым изменениям свойств образцов и изделий.

В настоящее время разработчиками компонентной базы ВС в различных исследовательских организациях России и за рубежом, ведутся интенсивные работы по фазовой стабилизации НА. При этом практически не учитывается гигантский опыт производства НА различных марок, накопленный ведущими странами—разработчиками технологий и производителями этого компонента для нужд хозяйственной деятельности, в том числе для промышленных ВВ и порохов. Речь идет, прежде всего, об опыте промышленного производства и использования НА с различными добавками, накопленном

на предприятиях и в исследовательских центрах стран бывшего СССР, в том числе в России [5, 6].

В России выпускается несколько марок НА, из которых для производства смесевых энергетических материалов наибольший интерес представляют промышленные марки: А, ЖВ, (ГОСТ 2–85 и ГОСТ 14702–79). Эти марки НА выдерживают многолетнее хранение (5–15 лет) в естественных температурных условиях Сибири в герметичной упаковке без значимых изменений показателей качества заводской продукции. Кроме этого, НА (аммиачная селитра) марки ЖВ, допускает хранение в негерметичной таре при умеренной влажности с периодической сушкой продукта, также с сохранением показателей качества.

Основные направления современного этапа работ по фазовой стабилизации НА составляют термодинамический, кинетический и комбинированный подходы [7]. Практическая реализация этих подходов заключается в получении сокристаллизатов, сплавов (в том числе эвтектик) нитрата аммония, двойных солей с различными добавками, позволяющими блокировать наиболее критичные полиморфные переходы, сместить или расширить температурные области существования полиморфных модификаций. При огромном разнообразии конкретных рецептурных реализаций фазовой стабилизации НА, наиболее интенсивные работы ведутся в направлениях использования нитратов и фторидов металлов (Mg, K, Cs, Ca [7–10]), оксидов Cu, Zn, Ni [11–12], кремнегелей, природных и искусственных цеолитов [13]. Применение цеолитов является, по-видимому, наиболее перспективным направлением фазовой стабилизации НА. Использование других классов соединений или материалов (триазолы, тетразолы [12, 14]) приводит, как правило, к исключению полученного фазостабилизированного НА из класса окислителей, но позволяет применять его как сбалансированное ВВ или топливо в газогенераторах. Следует особо отметить, что практически все образцы фазостабилизированного НА не выдерживают более 1–10 циклов изменения температуры в интервале от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  [8, 15]. Распад твердых растворов сопровождается восстановлением полиморфных переходов, характерных для чистого НА.

Поэтому выглядит целесообразным провести сравнительный анализ отечественных образцов промышленных партий НА (аммиачной селитры) с НА, стабилизированным перечисленными выше соединениями и комбинированными добавками, в том числе в составе смесевых ВС.

Целью данной работы, таким образом, является оценка характеристик фазовой стабильности и возможности использования промышленных марок НА, выпускаемого в России, в области создания смесевых ВС.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны образцы НА гранулированного марок А и ЖВ, НА стабилизированный окисью никеля, меди и цинка, сокристаллизат (из водного раствора) НА с ПХА и бихроматом аммония (БХА). Сокристаллизат НА с нитратом калия в данной работе не рассматривается, так как многочисленными исследованиями показано, что данный твердый раствор распадается после одного цикла температурных испытаний и, кроме этого, нитрат калия является мощным катализатором разложения НА при повышенных температурах [16]. Сводные данные по характеристикам полиморфных модификаций кристаллической структуры чистого НА приведены в таблице 1 [5].

Таблица 1– Характеристики кристаллической структуры НА

Обозначения кристаллических форм	Системы	Температурные интервалы существования, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплота превращения, кал/г
I	Кубическая	169.6–125.2	1.44 (170°С)	16.75
II	Тригональная	125.2–84.2	1.69	12.24
III	Моноклинная	84.2–32.3	1.66	4.17
IV	Ромбическая	от 32.3 до -16.9	1.726	4.99
V	Тетрагональная	Ниже -16.9	1.725	1.6

При исследовании полиморфных переходов в кристаллической решетке НА использовались как гранулы диаметром 2–3 мм, так и порошки НА, приготовленные размолот гранулированной аммиачной селитры в шаровой мельнице с последующей сушкой и рассевом. Применялся рассев на две фракции: крупную с размером частиц 160–315 мкм и мелкую с размером частиц 30–50 мкм. Средний размер частиц сокристаллизатов НА с ПХА и оксидами металлов ~ 200 мкм.

В качестве горючих–связующих (ГСВ) смесевых ВС применялись связующие на основе каучука СКД, пластифицированного нефтяным маслом (ГСВ–1), связующее на основе тетраэзольного полимера (ПВТ) и смесевое нитроэфирного пластификатора (ГСВ–2), включающего нитроглицерин и динитратдиэтиленгликоля, а также связующее на основе полимера ПВТ пластифицированного эвтектикой линейных нитраминов (ГСВ–3) [17]. Выбранные связующие, по физико–химическим свойствам, позволяют охватить широкий круг ГСВ, используемых в отечественных и зарубежных рецептурах ВС [2, 4, 13, 17–20]. Выбранные ГСВ не имеют в анализируемых ниже температурных условиях физико–химических особенностей в свойствах–стеклование, кристаллизация, разложение.

В качестве базовых методов исследования полиморфных переходов в НА и смесях на его основе использовались методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА), совмещенного с термогравиметрическим анализом (ТГА), а также методы термомеханического анализа (ТМА). Первые три метода позволяют определять положение и тепловые эффекты фазовых переходов как в индивидуальных веществах, так и смесях, в том числе полиморфные переходы. Метод ТМА позволяет непосредственно измерять объемные изменения в образцах, сопровождающие изменение их температуры. Все измерения в рассматриваемых методах производились в нестационарных условиях при скорости нагрева (охлаждения) образцов 10 град/мин. Масса образцов в условиях проведения ДСК, ДТА/ТГА выбиралась на уровне 2–20 мг. ТМА проводились на сферических гранулах диаметром ~3 мм, на прессованных образцах (таблетках) порошков НА и вулканизатах ГСВ. В последних двух случаях использовались образцы следующих размеров: диаметр 10 мм, высота 3–5 мм. Давление прессования при изготовлении таблеток 300–600 МПа. Достигнутая плотность запрессовки составляла величину 0.90–0.95 от максимальной для монокристалла НА.

## Экспериментальные данные и их обсуждение

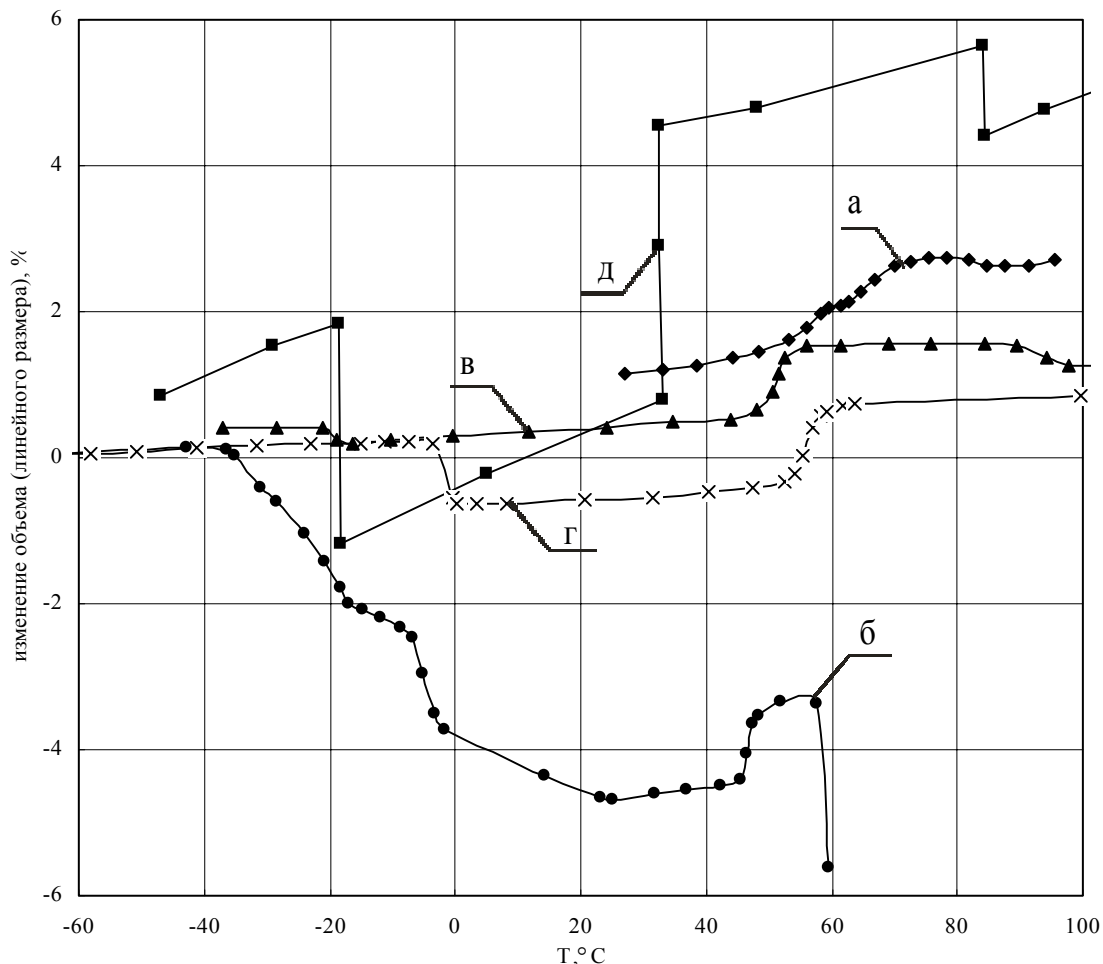
### 1. Результаты ТМА

На рис. 1 приведены сводные данные ТМА гранул НА марок А и ЖВ, литературные данные по объемным изменениям в образцах чистого и фазостабилизированного различными добавками НА в интервале температур от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Изменения удельного объема в чистом НА полностью соответствуют приведенным в таблице 1 данным. Для гранул НА марки ЖВ характерно наличие объемных изменений скачкообразного характера при температурах  $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $T=50\text{--}52\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Первый пик соответствует плавлению растворителя–воды, закристаллизованной при предварительном охлаждении образца. Объем образца при этом уменьшается [5]. Второй пик соответствует полиморфному переходу IV–III в кристаллической решетке НА марки ЖВ, сопровождающемуся резким увеличением объема образца. Следует отметить отсутствие на кривой ТМА для НА марки ЖВ полиморфного перехода при  $T\approx 84\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характерного для других типов НА, в том числе и фазостабилизированного.

Гранулы НА марки А показывают наличие большого количества фазовых, в том числе полиморфных, переходов в кристаллической решетке НА в рассматриваемой области температур. Однако, определить полную кривую фазовых переходов методом ТМА во всем исследуемом интервале температур не удалось из-за разрушения гранул в результате, по-видимому, высокой скорости нагрева и наличия большого количества влаги (~1 масс. %) в

исходном образце. Однако, на качественном уровне хорошо прослеживаются полиморфные переходы в отрицательной области температур и фазовый переход при 0 °С. Результаты испытаний прессованных образцов НА марок А и ЖВ полностью идентичны данным, полученным на гранулах.



**Рисунок. 1. ТМА образцов НА: а– уд. объем НА+ 2 масс. % NiO [18]; б– лин. размер НА–А, гранула; в– лин. размер НА+ 2 масс. % SiO [11]; г– лин. размер НА–ЖВ, гранула; д– уд. объем НА [5].  
Скорость нагрева 10 град./ мин**

На этом же рисунке представлены данные ТМА НА, стабилизированного оксидами металлов [11, 18]. Следует отметить, что фазовая стабилизация НА оксидом никеля (содержание 2 масс. %), привела, в сравнении с чистым НА, к смещению полиморфного перехода IV-III в область более высоких температур от  $T=32\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $T=50\text{--}52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует полиморфному переходу в НА марки ЖВ. При  $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , образцы прессованного фазостабилизированного НА также показывают выкристаллизацию влаги, поглощенной при изготовлении образца, сопровождающейся его разрушением (растрескиванием). Кроме этого, полиморфный переход при  $T\approx 52\text{ }^{\circ}\text{C}$  сопровождается не скачкообразным, а плавным изменением объема (или линейного размера) образца в достаточно широком интервале температур. Аналогичная картина наблюдается и для высокотемпературных полиморфных

переходов. Этот эффект объясняется реализацией смеси различных фаз НА в рассматриваемых условиях [7, 9]. С увеличением содержания оксидов никеля, цинка или меди объемные изменения, сопровождающие полиморфные переходы, становятся все более растянутыми в широких температурных границах. Для НА, стабилизированного оксидом меди в количестве 1–12 масс. %, наблюдается полиморфный переход в области  $T \leq -10 \text{ }^\circ\text{C}$  с существенно меньшими объемными изменениями, чем в чистом НА. Однако полностью блокировать полиморфные переходы в НА в области температур от  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ , добавками оксидов металлов, с варьированием их содержания в широких пределах, не удастся. Дальнейшие исследования полиморфных переходов в различных образцах НА и смесях на его основе проводились методами ДСК, ТГА/ДТА.

## 2. Тепловые эффекты полиморфных и фазовых переходов в НА

На рис. 2 показаны кривые ДСК/ДТА порошков НА марок А, ЖВ и фазостабилизированного НА в широкой области температур вплоть до разложения образцов НА.

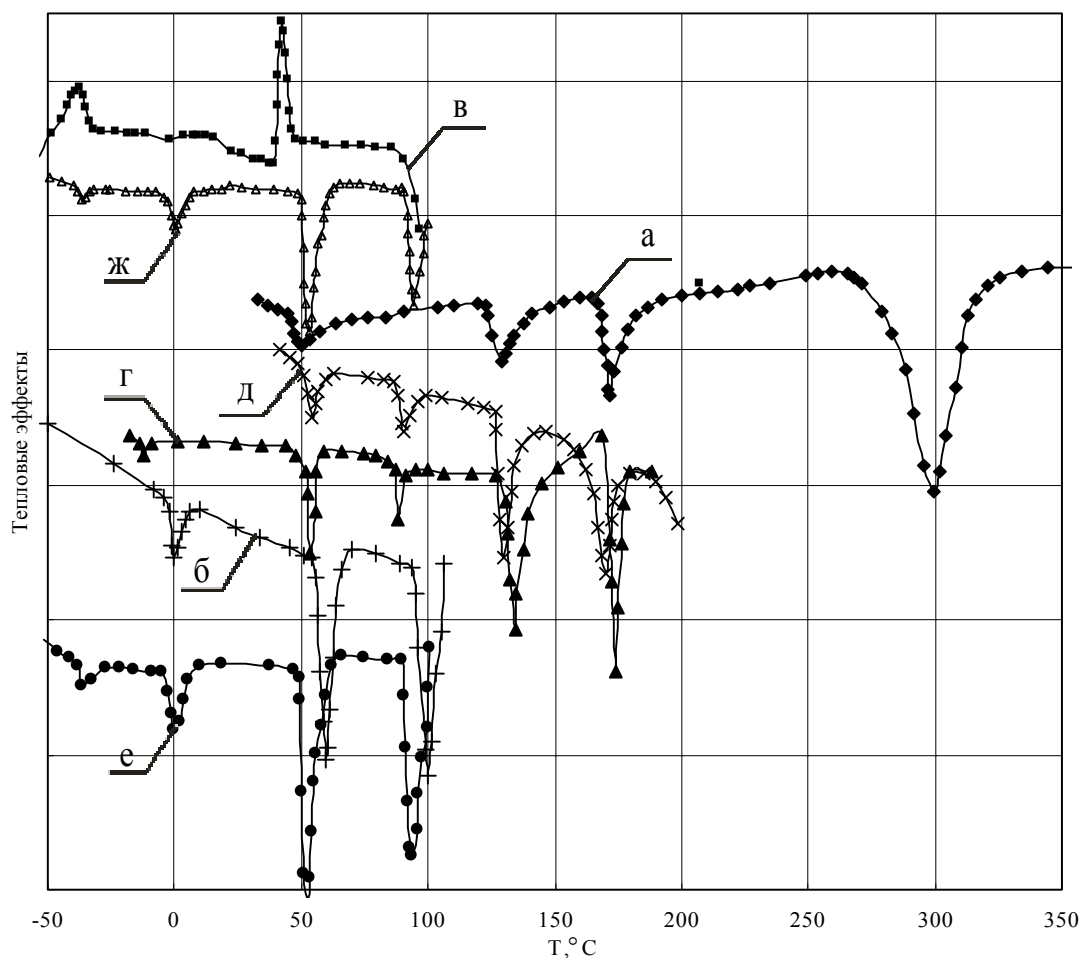
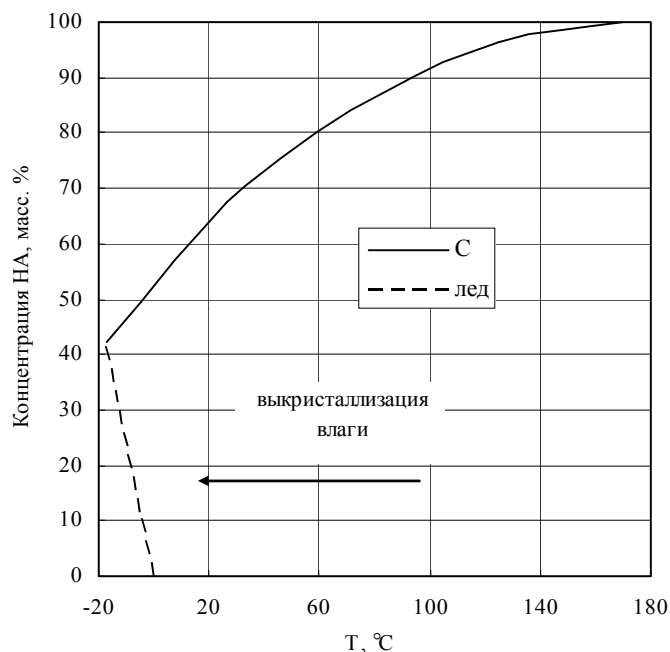


Рисунок 2. ДСК, ДТА образцов НА: а– ДТА НА–ЖВ; б– ДСК НА–ЖВ; в– ДСК НА–А (охлаждение); г– ДСК НА+2 масс. % CuO [11]; д– ДТА НА–А; е– ДСК НА–А; ж– ДСК НА–А (нагрев, 2 цикл). Скорость нагрева (охлаждения) 10 град./мин

Эндотермические эффекты на кривых ДТА соответствуют фазовым, полиморфным переходам и разложению НА. Нитрат аммония марки А имеет полиморфные переходы в окрестности значений температур  $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $T = 128\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Фазовые переходы, соответствующие плавлению закристаллизованной воды при  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плавлению НА при  $T_{\text{пл}} = 169\text{ }^{\circ}\text{C}$  и сублимации–разложению НА при  $200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что НА марки А полностью сублимирует–разлагается при более низкой температуре, чем НА марки ЖВ, что может быть связано как с наличием большего количества влаги в образцах, так и с присутствием в НА марки А нитратов металлов. Полученные результаты в целом соответствуют данным для чистого НА, за исключением ярко выраженного смещения области полиморфного перехода фазы IV→III в область  $T \approx 50\text{--}52\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ДТА, ДСК НА марки ЖВ показывают отсутствие полиморфных переходов в области температуры меньше  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также полиморфного перехода при  $T \approx 84\text{ }^{\circ}\text{C}$ , который однозначно обнаруживается в образцах НА марки А. ДСК гранул НА марок А и ЖВ в низкотемпературной области показывает, что значимых отличий в положении температурных областей фазовых и полиморфных переходов в порошке НА и в гранулах не наблюдается. Это подтверждает имеющиеся литературные данные по отсутствию влияния размера частиц НА на полиморфные переходы в его кристаллической решетке при размере частиц более  $5\text{--}10\text{ }\mu\text{м}$ . Значения тепловых эффектов ( $Q$ ) фазовых и полиморфных переходов, полученные методом ДСК следующие:  $T \approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q \approx -(3\text{--}4)\text{ Дж/г}$ ;  $T \approx 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q \approx -(16\text{--}25)\text{ Дж/г}$ ;  $T \approx 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q \approx -15\text{ Дж/г}$ ;  $T \approx 128\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q \approx -50\text{ Дж/г}$ ;  $T_{\text{пл}} \approx 169\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q \approx -70\text{ Дж/г}$  и хорошо согласуются с литературными данными (таблица 1 [5]). Обработка данных ТГА НА марок А и ЖВ в интервале температур  $200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  дает оценки значения энергии активации распада расплава НА в интервале  $30\text{--}35\text{ ккал/моль}$ , что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными для чистого НА ( $32\text{ ккал/моль}$ ) [21, 22]. На рис. 3 приведены данные по растворимости НА в воде при различных температурах [5], показывающие образование льда из раствора НА+Н<sub>2</sub>О при температуре  $T \leq -16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Поэтому, наличие остаточной влаги в образце НА должно приводить к смещению точек плавления–кристаллизации воды в зависимости от того нагревается или охлаждается образец в процессе эксперимента. На рис. 2 показаны кривые ДСК, полученные при охлаждении образцов НА марок А и ЖВ (практически идентичны) от  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Сравнение с кривыми ДСК, полученными при нагреве образцов, показывает незначительное смещение положения полиморфного перехода III→IV в низкотемпературную область в сравнении с переходом IV→III и сильное смещение точки кристаллизации воды (фазовый переход) из раствора в область отрицательных температур  $T \leq -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует

данным работ [5, 23, 24]. При охлаждении практически всех образцов НА может наблюдаться смещение пиков полиморфных переходов.



**Рисунок 3. Растворимость НА в воде при разных температурах (С- концентрация)[5]**

Повторный нагрев образцов НА марок А и ЖВ в этих условиях дает полностью идентичную картину расположения полиморфных и фазовых переходов, полученную при первом нагреве. На рис. 2 также приведены литературные данные по ДСК, ДТА НА, стабилизированного оксидами металлов, которые в целом соответствуют результатам испытаний НА марки ЖВ и образцам, изготовленным по методике работы [25], как по положению точки полиморфного перехода IV→III ( $T \approx 52$  °C), так и по наличию фазового перехода в окрестности  $T \approx 0$  °C, обусловленного плавлением остаточной влаги в образце.

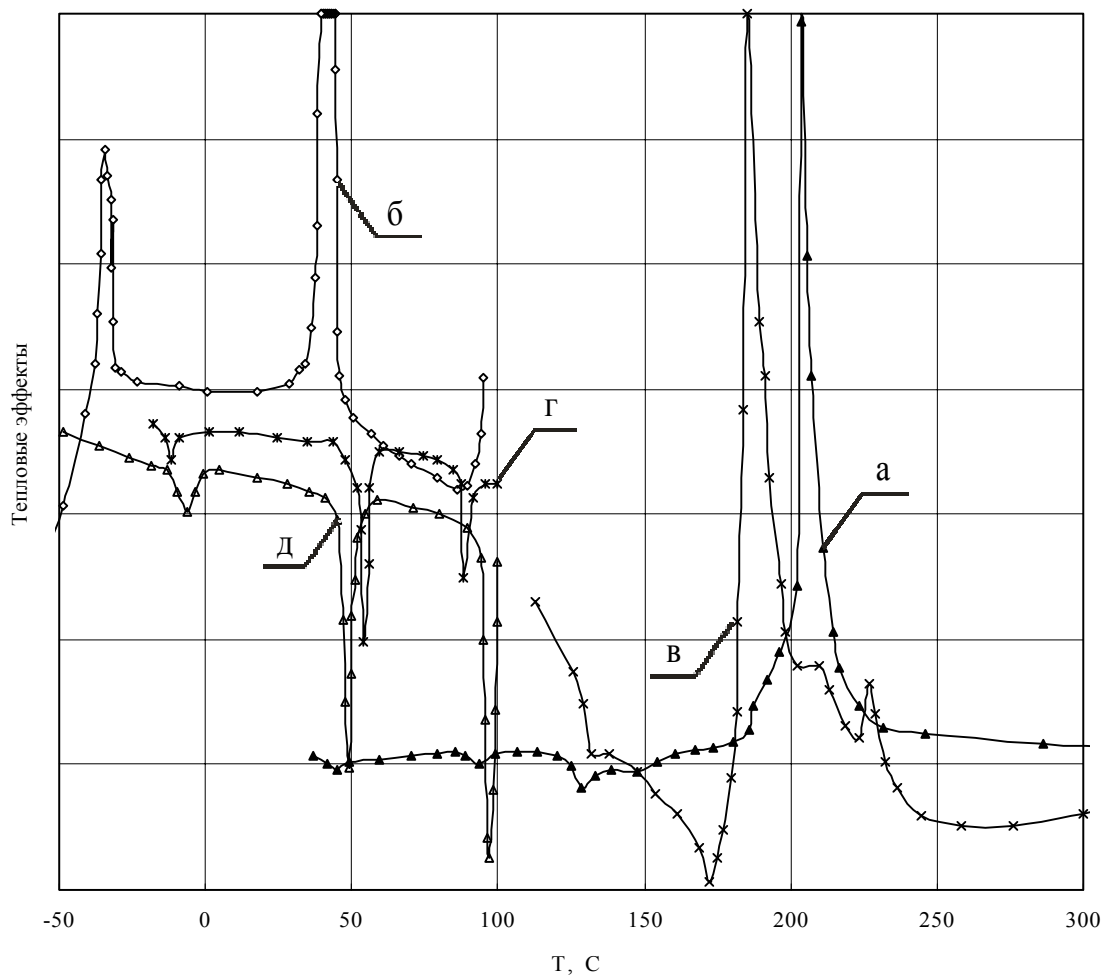
Для сравнения смещений положения полиморфных и фазовых переходов в НА, стабилизированном оксидами металлов в цикле нагрев–охлаждение проведены эксперименты с получением НА, стабилизированного оксидом цинка в условиях ДТА (открытая ячейка в атмосфере азота). Стабилизация НА оксидами металлов реализуется сокристаллизацией плава НА с нитратами металлов или двойной солью металла (аммиакаты нитратов металлов:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ ), которая получается при взаимодействии оксида металла с НА с выделением воды–моль воды на смесь одного моля оксида с двумя молями НА.

Следует отметить, что НА, стабилизированный оксидами металлов, содержит некоторое количество нитратов и оксидов металлов, получающихся при плавлении смеси НА с двойной солью металла (например,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

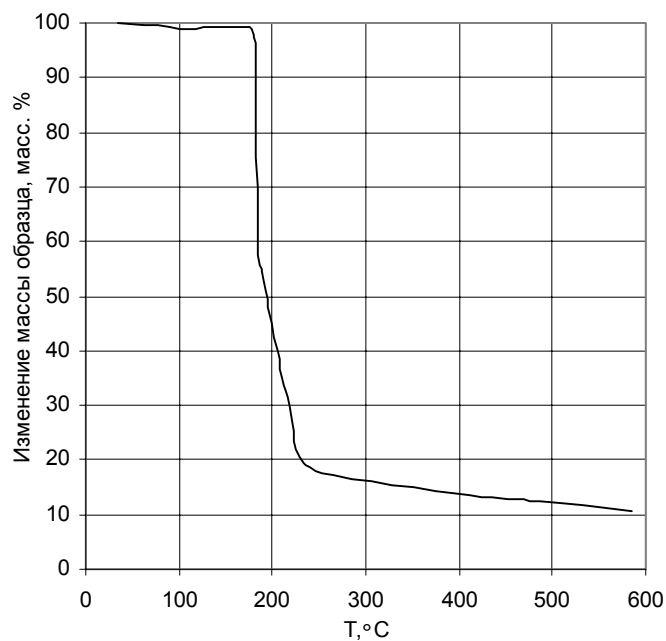


$N_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ) [26, 27]. Для испытаний использовалась смесь оксида металла ( $NiO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ) с чистым НА. Нитрат аммония брался с избытком (~30 масс. % превышение) по массе над необходимым для получения двойной соли количеством. Образец смеси массой 10–20 мг помещался в испытательную ячейку дериватографа (ДТА), проводился его нагрев со скоростью 10 град/мин до температуры 170–175 °С. Затем режим испытания изменялся на охлаждение со скоростью 10 град/мин. Эксперименты показали, что из рассматриваемых оксидов металлов, оксид цинка вступает в реакцию с НА при более низкой температуре, чем оксиды меди и никеля, что позволяло завершить реакцию, в отличие от оксидов меди и никеля, в цикле нагрева до температуры ~180 °С без дополнительных выдержек образца при повышенной температуре. Поэтому далее приводятся данные только для смеси НА с оксидом цинка. На рис. 4, 5 показана кривая (с участком разложения) ДТА/ТГА смеси НА/ $ZnO$  в области высоких температур.

Реакция НА с  $ZnO$  сопровождается мощным тепловым экзоэффектом (по данным ДСК тепловой эффект реакции равен ~1 кДж/г для всех рассматриваемых оксидов металлов) и потерей массы образца в результате испарения воды и аммиака. Разложение и сублимация образца заканчивается при  $T \approx 250$  °С, что меньше температуры полного разложения (сублимации) чистого НА. На этом же рисунке (рис. 4) показаны кривые ДТА смеси НА/ $ZnO$  при охлаждении и повторном нагреве образца после нагрева до 180 °С. Охлаждение образца однозначно показывает наличие полиморфного перехода при  $T \leq 50$  °С и фазовый переход в области  $T \approx -30$  °С. Последующий нагрев образца от -50 °С до +100 °С обнаруживает фазовый переход, соответствующий плавлению льда при  $T = 0$  °С, полиморфный переход IV→III при  $T \approx 50$ –52 °С и полиморфный переход при  $T \approx 80$ –90 °С. Полученные результаты, в целом, соответствуют литературным данным (рис. 2) и хорошо согласуются с результатами по полиморфным и фазовым переходам в НА марки ЖВ. Повторные циклические испытания полученного образца фазостабилизированного НА приводят к распаду твердого раствора с восстановлением, по крайней мере, одного полиморфного перехода в области  $T \approx -30$  °С (по данным ДТА). Следует отметить, что в выбранных условиях получения фазостабилизированного НА (ТГА/ДТА) наиболее вероятно образование нитратов цинка и небольшого количества аммиаката нитрата цинка (II), который получается в результате твердофазных реакций при температуре ниже температуры плавления НА (кривая ТГА рис. 5). Кроме этого, с учетом присутствия воды, возможно образование других аммиакатов цинка, которые, как и аммиакаты нитратов металлов, рассматриваются в качестве высокочувствительных к инициирующему импульсу (электродетонаторы, быстрый нагрев) взрывчатых веществ [26].



**Рисунок 4. ДТА, ДСК рассматриваемых марок НА: а– ДТА НА/ПХА/БХА; б– ДТА НА+ZnO (охлаждение); в– ДТА НА+ZnO; г– ДТА НА+ZnO (нагрев, 2 цикл); д– ДСК НА/ПХА/БХА. Скорость нагрева (охлаждения) 10 град./мин**



**Рисунок 5. ТГА НА+ZnO. Скорость нагрева 10 град./мин**

Получение сокристаллизата НА с аммиакатами нитратов металлов [25] требует глубокого вакуумного обезвоживания компонентов и смеси, что в свою очередь вносит существенную неопределенность в состав продуктов термоллиза аммиакатов, протекающего при  $T \sim 170$  °С [27]. В присутствии воды и НА тетрааммиакаты нитратов металлов могут образовываться из нитратов металлов и при нормальных условиях.

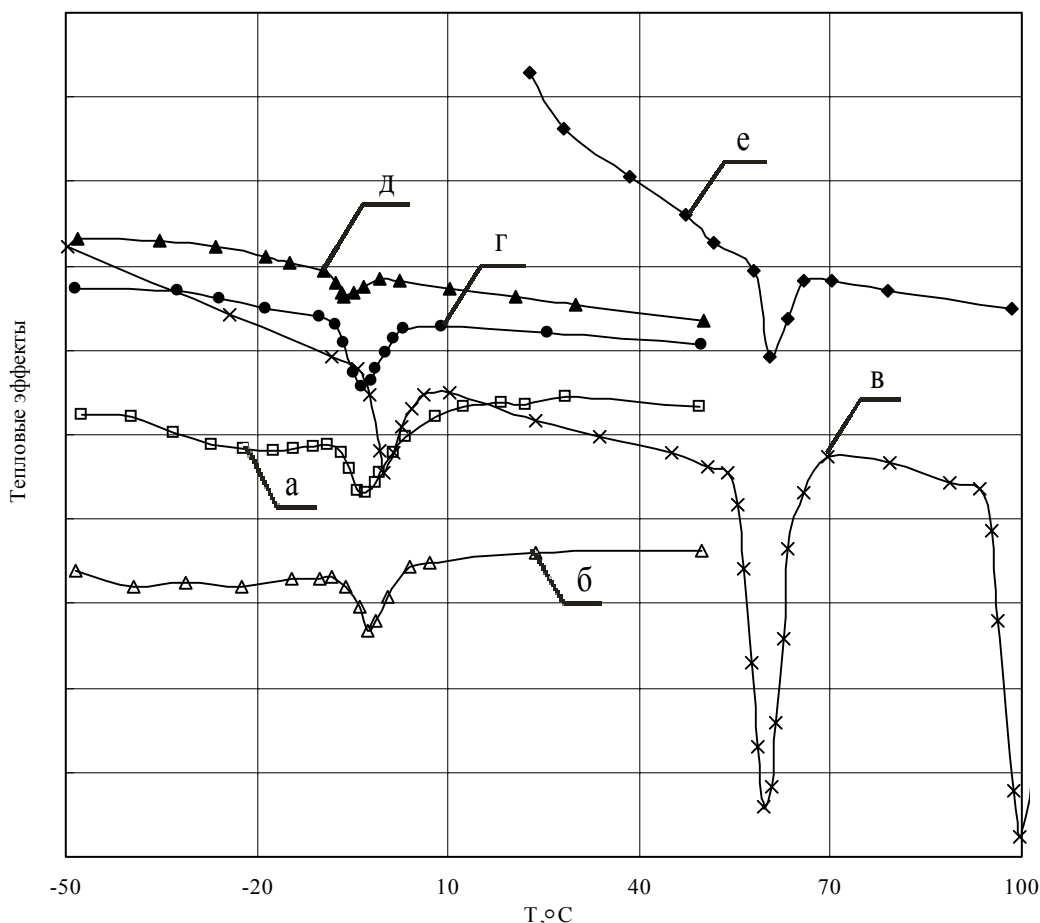
Аналогичные исследования с использованием методов ДТА/ДСК были проведены и с образцами тройного сокристаллизата НА/ПХА/бихромат аммония (БХА) с соотношением компонентов в частях смеси соответственно 12/8/1. Результаты испытаний образца на предмет наличия и расположения на шкале температуры полиморфных и фазовых переходов, приведенные на рис. 2 и 4, полностью согласуются с данными для НА марки ЖВ. Использование бихромата аммония приводит к мощному катализу разложения сокристаллизата с узкой температурной областью полного разложения в окрестности  $T \approx 200$  °С.

Оценки тепловых эффектов плавления льда в рассмотренных образцах НА при  $T \approx 0$  °С соответствуют содержанию остаточной влаги на уровне  $\sim 1$  масс. % (результаты определения потери массы образца при вакуумной сушке).

В целом необходимо отметить, что тепловые эффекты полиморфных переходов для фазостабилизированных образцов НА значительно меньше, чем для чистого НА, что в целом соответствует данным ТМА.

### **3. Термокинетические параметры ВС с рассматриваемыми марками НА**

В дополнение к изложенным результатам проведена оценка характеристик термического поведения (прежде всего фазовые и полиморфные переходы) смесей НА с различными ГСВ. Рассматривались как смеси НА со связующими ГСВ-1, ГСВ-2, ГСВ-3 (соотношение в смесях: 50–90 масс. % НА и 10–50 масс. % ГСВ), так и металлизированные смеси, содержащие 15 масс. % порошка алюминия марки АСД-6. Все металлизированные смеси характеризуются значением коэффициента избытка окислителя  $\alpha=0.5$ . Основные эксперименты проведены с использованием порошков НА, приготовленных размолотом гранулированной аммиачной селитры марок А и ЖВ. Для сравнения используются литературные данные для смесей фазостабилизированного оксидами металлов НА с зарубежными аналогами отечественных ГСВ. На рис. 6 приведены данные ДСК по определению фазовых и полиморфных переходов в смесях НА типа ЖВ с ГСВ-1, ГСВ-2, ГСВ-3 в области температур от  $-50$ °С до  $+50$  °С.



**Рисунок 6. ДСК ВС: а– ВС на основе ГСВ–1 и НА–ЖВ; б– ВС на основе ГСВ– 2 и НА–ЖВ; в– НА–ЖВ; г– НА/ПХА/БХА; д– ВС на основе ГСВ–3 и НА–ЖВ; е– ВС на основе НТРВ и НА+ 2 масс. % ZnO. Состав ВС базовых смесей в массовых долях: 15±20%–ГСВ; 80–85% –НА–ЖВ. Скорость нагрева 10 град./мин**

Если исключить из рассмотрения некоторое смещение пика в окрестности  $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то можно констатировать, что в рассматриваемом интервале температур полиморфные переходы как в НА типа ЖВ, так и в смесях на его основе, отсутствуют. Аналогичные результаты получены и для смесей на основе сокристаллизата НА с ПХА и бихроматом аммония. Введение алюминия в рассматриваемые смеси не изменило положения областей фазовых и полиморфных переходов в смесях. Сравнение полученных результатов с данными для смесей фазостабилизированного окислами металлов НА с ГСВ типа НТРВ [18], глицидилазидным связующим на основе полимера GАР [4], являющимися базовыми для разрабатываемых за рубежом ВС, показывает полную идентичность расположения полиморфных переходов в области температур от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Анализ полученных результатов показывает, что в смесях на основе ГСВ–3 наблюдается существенное уменьшение эндоэффекта в окрестности  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  в сравнении с результатами для смесей с другими ГСВ и различными видами НА. При содержании НА в смесях  $\sim 50$  масс. % тепловые эффекты в условиях нагрева образцов равны: для ГСВ–1 и ГСВ–2– $Q \leq -2$  Дж/г; для ГСВ–3–

$Q \geq -1$  Дж/г. Кроме этого, хранение смесей на основе ГСВ–1, ГСВ–2 и ГСВ–3 как безметалльных, так и металлизированных в течение полутора лет при  $0\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq +40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в герметичной упаковке не изменило характеристик фазовых, полиморфных переходов и параметров разложения смесей.

В дополнение к изложенным результатам необходимо отметить, что стабилизация НА оксидами металлов (CuO, NiO, ZnO), бихроматом калия приводит к мощному катализу разложения НА и смесей на его основе, что сопровождается неприемлемым снижением параметров их химической стойкости по данным низкотемпературных испытаний (вакуумная или ампульно–хроматографическая пробы) [20]. В свою очередь, введение этих соединений в рецептуру смесей (в ГСВ) с чистым НА практически не изменяет параметров химической стойкости смесей, имеющей наилучшие показатели для чистого НА и НА марки ЖВ. Присутствие в НА марки А нитрата магния несколько снижает температуру положения минимума на кривой ДСК при  $T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Добавки, используемые при производстве НА марки ЖВ практически не оказывают влияния на параметры ее термического разложения, в том числе в смесях с использованными ГСВ. Испытания смесей на основе рассмотренных ГСВ и НА марок А и ЖВ по вакуумной пробе дают уровень газовыделения при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  за 24 часа в пределах  $0.01\text{--}0.05\text{ см}^3/\text{г}$  с увеличением объема газов до  $\sim 0.08\text{ см}^3/\text{г}$  при длительности термостатирования 72 часа, в том числе и при использовании оксидов CuO, NiO, ZnO и бихромата аммония в качестве катализаторов горения (вводятся в ГСВ). Применительно к смесевым системам на основе НА и различных типов ГСВ показана высокая эффективность известных стабилизаторов химической стойкости, таких как дифениламин и его производные, метилнитроанилин и другие [20].

Представленные результаты, очевидно, не охватывают всей проблематики полиморфных переходов в кристаллической структуре НА, но показывают, что выпускаемые промышленностью России (и других стран бывшего СССР) марки А и ЖВ нитрата аммония, практически идентичны по характеристикам фазостабилизированному оксидами металлов НА, интенсивно разрабатываемому в некоторых странах и показали свою устойчивость в естественных длительных условиях хранения.

### Заключение

Полученные экспериментальные данные по полиморфным переходам в кристаллической решетке НА промышленных марок показывают, что НА марки А не имеет полиморфных переходов в области температур  $0\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а НА марки ЖВ не имеет полиморфных переходов в интервале температур  $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Рассматриваемые марки НА выдерживают длительные периоды хранения в естественных температурных условиях в

герметичной упаковке без изменения показателей качества. Фазовый переход в НА марок А и ЖВ при  $T \approx 0$  °С обусловлен остаточной влагой. Фазовая стабилизация НА марки А обеспечивается рецептурными добавками (~0.5 масс. %) нитратов или сульфатов магния и кальция, а в НА марки ЖВ—добавками солей железа (~0.5 масс. %) и производными жирных кислот (парафины). Параметры разложения НА марок А и ЖВ при высоких температурах (энергия активации разложения в расплаве) практически совпадают с параметрами разложения чистого НА. Использование оксидов металлов, смешанной добавки ПХА/БХА для фазовой стабилизации НА приводит к мощному катализу разложения НА, в том числе при низких температурах  $T \approx 80$ – $100$  °С, к образованию двойных солей и, очевидно, к уменьшению энергетических характеристик НА как окислителя. Кроме этого, операция получения сокристаллизата двойных солей металлов (аммиакатов) с НА может сопровождаться мощным тепловыделением, что делает эту операцию опасной при промышленном производстве. Фазовая стабилизация НА рассмотренными добавками дает результаты, близкие к данным по НА марок А и ЖВ. Однако распад твердых растворов на основе НА, оксидов металлов или смешанной добавки происходит при небольшом количестве циклов температурных испытаний, что существенно ограничивает возможности их применения. Возможный механизм распада твердых растворов связан с наличием в готовом продукте различных соединений: металлов, нитратов и оксидов металлов, нитрита аммония, воды, азотной кислоты, образующихся в рассматриваемых смесях при разных температурах [27–29]. Необходимо учитывать, что в условиях низких температур (от  $-50$  °С до  $+50$  °С) циклических температурных испытаний скорость твердофазных реакций (в том числе разложения аммиакатов металлов) может быть крайне низкой и процесс распада твердого раствора может определяться общей длительностью существования раствора, а не количеством циклов температурных испытаний (в некоторых патентах сообщается об устойчивости фазостабилизированных оксидами металлов образцов НА после нескольких сотен циклов температурных испытаний). В этом плане НА промышленных марок А и ЖВ прошел длительные испытания в естественных условиях. Кроме этого, аммиакаты (тетраммиакаты) металлов являются относительно высокочувствительными к нагреву и импульсу электродетонатора взрывчатыми веществами.

Для ГСВ–3 наблюдается существенное уменьшение (в 2–3 раза) теплового эффекта фазового перехода в НА в смесях ВС при  $T \approx 0$ °С при прочих равных условиях.

Поэтому, с учетом необходимости продолжения работ по фазовой стабилизации НА в широкой температурной области выглядит целесообразным рекомендовать к использованию в разрабатываемых ВС на основе НА с температурным интервалом эксплуатации  $-50$  °С  $\leq T \leq +50$  °С промышленно выпускаемый НА марки ЖВ.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К. (государственный контракт №4808р/7038) проект «Разработка нового класса высокоэнергетических материалов на основе нитрата аммония и нанопорошков металлов, характеризующихся низкой стоимостью, экологической и техногенной безопасностью», РФФИ (проекты № 05-03-32729 и 05-08-18237) и государственного контракта № 02.513.11.3009 по теме «Высокоэнергетические нанокмозиты» выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы».*

### **Литература**

1. N. Kubota. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion // Wiley-VCH Verlag. 2002.
2. 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// Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем. Тр. Четвертой международной школы- семинара. Санкт- Петербург. 2004. С.17-20.
3. P.A. Korting, F.W. Zee, J.J. Meulenbrugget. Combustion Characteristics of Low Flame Temperature Chlorine-Free Composite Solid Propellants// J. Propulsion, 1990, VOL. 6, № 3, p.p.250-255.
4. Yoshio Oyumi, Eishi Kimura, Shigeyuki Hayakawa, Goro Nakashita, Kazushige Kato. Insensitive Munition and Combustion Characteristics of GAP/AN Composite Propellants// Propellants, Explosives, Pyrotechnics. V.21, p.271–275 (1996).
5. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Ч. II// Издательство «Химия», Ленинградское отделение, 1974.
6. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества//М.: «Недра», 1988г.
7. G.F. Klyakin. The elaboration of concept and main trends of phase stabilizing ammonia nitrate as an oxidant of ecologically pure highly energetic condense systems // International workshop HEMs-2004. Belokurikha, 06-09 september 2004. p. 38.
8. Фазостабилизированный нитрат аммония// Патент RU 2240283 C1, 2003.08.11
9. G.N. Nechiporenko, N.I. Golovina, G.V. Shilov et all. Ammonium nitrate cocrystallites as a way to eliminate phase transitions in ammonium nitrate crystal lattice // International workshop HEMs-2004. Belokurikha, 06-09 september 2004. p. 106.

10. Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate// United States Patent 4552736  
International Classes: C05C 001/02
11. P. Engel. Thermoanalytical Investigation of Stored Ammonium Nitrate Doped with Diammine Copper-(II)// Propellants, Explosives, Pyrotechnics. V.10, p.84–86 (1985).
12. Ammonium nitrate explosive systems// United States Patent 4300962, 1979-10-18
13. Ammonium nitrate propellants and methods for preparing the same//United States Patent 6913661, 2004-02-17
14. Gas generating compositions containing phase stabilized ammonium nitrate// United States Patent 6019861, 1997-10-07
15. Eutectic microkmit composite explosives//United States Patent 4600452, 1984-02-08
16. L.T. DeLuka, L. Galfetti, F. Severini et all. Ballistic properties of solid rocket propellants based of ammonium perchlorate and ammonium nitrate mixtures // International workshop HEMs-2004. Belokurikha, 06-09 september 2004. p. 48.
17. V.N. Popok, L.A. Savelyeva. Combustion of high energy compositions on base nitrate ammonium and active binders // The 10<sup>th</sup> International Scientific Conference «Reshetnev's Readings», November 5-10, 2007. Krasnoyarsk, Russia. P. 153.
18. P. Simones, L. Pedroso, and A. Portugal. New Propellant Component, Part II. Study of a PSAN/DNAM/HTPB Based Formulation// Propellants, Explosives, Pyrotechnics. V.26, p.278–283 (2001).
19. Денисюк А.П., Шабалин В.С., Шепелев Ю.Г. Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению// Физика горения и взрыва, 1998. Т. 34. № 5. С.59-69.
20. Klaus Menke, Jutta Bohnlein-Maus and Hiltmar Schubert. Characteristic Properties of AN/GAP-Propellants// Propellants, Explosives, Pyrotechnics 21,139-145 (1996)
21. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М: Наука, 1976. С.262.
22. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
23. Konkoly-Thege. Phase transformation of ammonium nitrate by thermal factors and inoculation // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 12, Number 2.
24. N.I. Golovina, G.B. Manelis, D.B. Lempert at all. Kinetics of the direct and inverse IV $\leftrightarrow$ III phase transitions of ammonium nitrate crystal lattice // International workshop HEMs-2004. Belokurikha, 06-09 september 2004. p. 109.
25. Process for producing phase-stabilized ammonium nitrate//United States Patent 5063036, C01C 001/18, 1990-06-22.
26. Чувурин А.В. Занимательная пиротехника// Харьков, 2003.



27. С.С. Дюкарев, И.В. Морозов, Л.Н. Решетова и др. Аммиакаты нитрата меди (II)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ . Термолиз при пониженном давлении // Журнал Неорганической Химии. 1999
28. Pradyot Patnaik, Ph.D. Handbook of Inorganic Chemicals// McGraw-Hill, 2002
29. Audrieth L. F. , Schmidt M. T. Fused “Onium” Salts as Acids.I. Reactions in Fused Ammonium Nitrate// Proceedings of the National Academy of Sciences.1934, №4, pp.221-225.