

МИНИСТЕРСТВО ОБОРОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

В.И. ЦУЦУРАН, Н.В. ПЕТРУХИН, С.А. ГУСЕВ

Посвящается 40-летию РВСН

**ВОЕННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ
РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ**

Утверждено в качестве учебника

МОСКВА 1999

УДК (662.62 + 662.75): 621.453

Цуцурян В. И., Петрухин Н. В., Гусев С. А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: Учеб. – М.: МО РФ, 1999. – 332 С.

В учебнике рассмотрены жидкие и твердые ракетные топлива как химические источники энергии и рабочего тела ракетных двигателей. Приведены их классификация, принципиальные и типовые составы, обоснованы общие и специальные требования в соответствии с назначением и агрегатным состоянием. Изложены основные свойства отдельных компонентов и современных топливных композиций, применяемых в ракетной технике.

Книга написана по материалам открытой печати и исследований авторов. Учебник предназначен для слушателей и курсантов старших курсов, специализирующихся в области разработки, контроля качества, испытаний и эксплуатации ракетной техники (вооружения). Будет полезен для студентов технических вузов соответствующего профиля.

Ил. 113, табл. 36, библи. 38 назв.

Министерство обороны РФ, 1999

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
Глава 1	5
РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА – ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И РАБОЧЕГО ТЕЛА РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК	5
1.1. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ (ВЗРЫВЧАТЫЕ) МАТЕРИАЛЫ	5
1.1.1 <i>Виды взрывчатых превращений</i>	7
1.1.2. <i>Классификация взрывчатых (энергетических) материалов</i>	10
1.2 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К РАКЕТНЫМ ТОПЛИВАМ	19
1.2.1 <i>Энергетические требования</i>	19
1.2.2 <i>Эксплуатационные и производственно-экономические требования к ракетным топливам</i>	30
Глава 2	36
Жидкие ракетные топлива	36
2.1. ПРИНЦИПЫ УСТРОЙСТВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА В ЖРД.	36
2.2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ЖРТ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЖРТ	41
2.3. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЖРТ	42
2.4. ГОРЮЧИЕ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ	47
2.4.1. <i>Жидкий водород</i>	47
2.4.2. <i>Углеводородные горючие</i>	49
2.4.3. <i>Гидразинные горючие</i>	53
2.4.4. <i>Металлизированные горючие</i>	56
2.5. ОКИСЛИТЕЛИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ	58
2.5.1. <i>ЖИДКИЙ КИСЛОРОД</i>	58
2.5.2. <i>Пероксид водорода</i>	60
2.5.3. <i>Азотно-кислотные окислители</i>	63
2.6. СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ	67
2.6.1. <i>Характеристика топлив для маршевых двигателей</i>	70
2.6.2. <i>Топлива для вспомогательных двигательных установок и газогенераторов</i>	74
2.7. ХРАНЕНИЕ, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ЖРТ	76
2.7.1. <i>Хранение ЖРТ</i>	76
2.7.2. <i>Транспортирование ракетных топлив</i>	78
2.7.3. <i>Нейтрализация компонентов ЖРТ</i>	80
Глава 3	83
ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА И ПОРОХА	83
3.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ	83
3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	86
3.2.1. <i>Нитроцеллюлозные твердые топлива</i>	87
3.2.2. <i>Смесевые твердые топлива</i>	90
3.3 СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТРТ	94
3.3.1 <i>Особенности устройства и функционирования РДТТ</i>	94
3.3.2. <i>Взаимосвязь баллистических характеристик топлива, заряда и ракеты</i>	96
3.3.3. <i>Взаимосвязь механических характеристик топлива и характеристик двигателя и ракеты</i>	100

3.3.4. Специальные требования к ТРТ.....	105
3.4. КОМПОНЕНТНАЯ БАЗА ТРТ.....	107
3.4.1. Окислители.....	108
3.4.2. Горючие-связушие вещества.....	113
3.4.3. Металлические горючие.....	124
3.5. СВОЙСТВА ТРТ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	129
3.5.1. Энергомассовые характеристики.....	129
3.5.2. Баллистические характеристики.....	134
3.5.3. Механические характеристики.....	173
3.5.4. Взрывчатые характеристики.....	179
ГЛАВА 4.....	185
БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ЗАРЯДЫ ТРТ.....	185
4.1. ПОНЯТИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ, ЕЕ КРИТЕРИИ И ПОКАЗАТЕЛИ.....	186
4.2. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ.....	187
4.3. ЗАРЯДЫ ТРТ.....	193
4.3.1. Основные требования к зарядам.....	193
4.3.2. Анализ основных конструктивных форм зарядов.....	195
4.3.3. Некоторые сведения о технологии изготовления твердотопливных зарядов.....	197
Список использованной литературы.....	199

ПРЕДИСЛОВИЕ

Двадцатое столетие, особенно его вторая половина, ознаменовалось бурным развитием ракетной техники. Созданы многочисленные конструкции самого разного назначения – от небольших реактивных снарядов до огромных межконтинентальных баллистических ракет и ракет-носителей, способных выводить на околоземную орбиту многотонные космические аппараты и корабли многоразового действия. Во всех ракетах и космических аппаратах установлены жидкостные или твердотопливные двигатели.

Основным источником энергии в ракетных двигателях в настоящее время является химическая энергия топлива. Ракетные топлива обеспечивают исключительно положительные качества энергосиловым установкам; автономность работы (независимость от окружающей среды), широкий диапазон развиваемых тяг ($10^0 \dots 10^7 \text{Н}$) при относительно малых массах и габаритах двигательной установки, высокую надежность действия, а для ракет военного назначения – еще и высокую боеготовность.

Успехи в развитии ракетной техники в значительной мере определены совершенствованием ракетных топлив, история которых прошла через исследование и испытания многих тысяч различных простых и сложных веществ, их композиций, способов приготовления. К настоящему времени на базе обширного экспериментального материала сложились теоретические подходы к выбору и оценке компонентной базы топлива, его кинетическим и физико-химическим свойствам. Одновременно практика применения и эксплуатации ракетных топлив из множества вариантов оставила наиболее рациональные и совершенные составы.

Авторы учебника стремились отразить накопленный теоретический и экспериментальный материал в области разработки и применения ракетных топлив, достижений в совершенствовании комплекса их характеристик. Учитывая ограниченный объем книги и ее предназначение, изложение фактического материала строилось только на компонентах и составах топлив, имеющих применение в настоящее время или перспективу в недалеком будущем. Одновременно авторы сделали попытку объединить изложение жидких и твердых ракетных топлив, исторически имевших два самостоятельных направления. Жидкие и твердые топлива имеют много общего, особенно в теоретической оценке энергетических, баллистических и даже некоторых эксплуатационных характеристик. Такое объединение позволяет, во-первых, осмыслить общность

двух разных по агрегатному состоянию топлив и, во-вторых, служит на пользу краткости изложения.

Книга включает три главы, в которых рассмотрены в основном вопросы, необходимые для изучения и понимания ракетных топлив как химических источников энергии и рабочего тела двигательных установок, состав и характеристики жидких и твердых ракетных топлив и требования к ним. Для лучшего усвоения материала приведены контрольные вопросы, примеры и задачи.

Н.В. Петрухиным написаны: § 1.1, п.1.2.2, глава 2; В.И. Цуцуром – пп. 1.1.1, 1.1.2, § 1.2, 4.1, 4.2, глава 3; С.А. Гусевым – § 4.3. В написании учебника принял участие доктор технических наук А.Л. Бугримов (п. 3.5.3.).

При написании книги были использованы результаты, полученные авторами, а также данные исследований отечественных и зарубежных ученых.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Н.К. Егорову, В.И. Блинову, Ю.А. Мазалову, М.А. Майорову, Г.Я. Павловцу за предоставленный для обобщения материал (глава 3).

Глава I

РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА – ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И РАБОЧЕГО ТЕЛА РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

1.1. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ (ВЗРЫВЧАТЫЕ) МАТЕРИАЛЫ

Из числа известных и широко используемых видов энергии для ракетных двигателей нашла применение в настоящее время только химическая энергия. Другие виды энергии – ядерная, электрическая, механическая, имеют менее существенное значение, применение их находится в стадии теоретической или опытной проработки. Носителем химической энергии являются химические вещества, способные выделять тепло в результате химических превращений.

Наиболее важное требование к топливам – максимальное выделение энергии при сгорании:

$$\Delta H_T = \sum I_{i,PC} - \sum I_{j,T},$$

где $\sum I_{j,T}$ – полная энтальпия образования компонентов топлива

$\sum I_{i,PC}$ – энтальпия образования продуктов сгорания (ПС)

Энтальпия сгорания топлива ΔH_T имеет отрицательный знак, поэтому с уменьшением значения ее растет выделение химической энергии. Чем выше энтальпия образования топлива и ниже энтальпия образования продуктов сгорания, тем больше выделяется химической энергии.

Полная энтальпия образования вещества включает энтальпию его образования из простых веществ $\Delta H_{f,0}^0$, отнесенную к температуре 0К, энтальпию нагрева до выбранной температуры ΔH_T^0 , а также энтальпию фазовых и полиморфных переходов плавления, кипения и т.д. $\lambda_{пл}$, $\lambda_{кип}$, $\lambda_{пм}$ Она выражается формулой

$$I_T^0 = \Delta H_{f,0}^0 + \Delta H_T^0 + \lambda_{пл} + \lambda_{кип} + \lambda_{пм}$$

Энтальпия фазовых и полиморфных переходов изменяется скачком при температуре перехода, а энтальпия нагрева – плавно по формуле

$$\Delta H_T^0 = \int_0^T C_p dT$$

На рис. 1.1 показано изменение энтальпии воды при нагревании ее до 400 К.

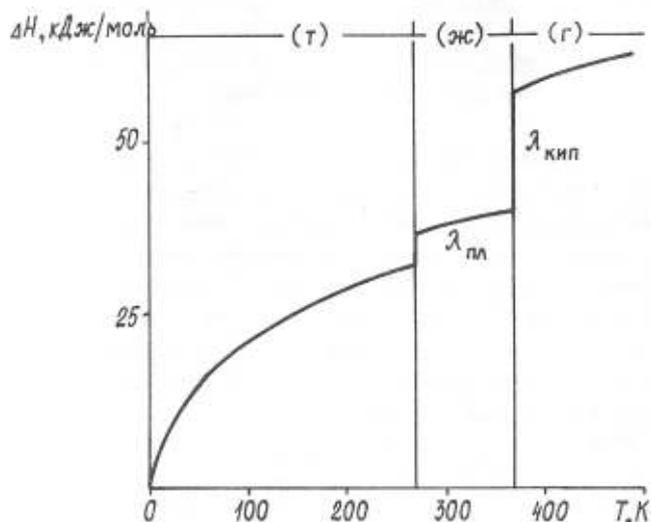


Рис. 1.1. Изменение энтальпии воды при нагревании

В табл. 1.1 приведены полные энтальпии некоторых продуктов сгорания ракетных топлив. Продукты сгорания с низким значением энтальпии образования, такие, как оксид и хлорид алюминия, диоксид углерода и вода, с энергетической точки зрения предпочтительнее остальных.

Химическая энергия выделяется в результате химических реакций: окисления - восстановления и разложения. Реакции диссоциации во внутрикамерном процессе ракетного двигателя идут наоборот с поглощением тепла.

В окислительно-восстановительной реакции можно получить наибольшее выделение химической энергии, например:



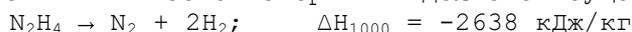
Таблица I.1

Полные энтальпии некоторых продуктов сгорания ракетных топлив

Вещество	I_T^0 , кДж/моль				
	298К	2500К	3000К	3500К	4000К
H ₂ O	-229,005	-129,284	-101,216	-72,114	-42,233
CO	-105,441	-30,127	-11,613	7,061	28,857
CO ₂	-383,777	-261,842	-230,922	-199,691	-168,205
N ₂	8,670	82,965	101,382	119,972	138,691
Al ₂ O ₃ (к, ж)	-1663,563	-1256,532	-1175,082	-1093,632	-1012,182
HCl	-83,486	28,195	56,048	84,231	112,624
AlCl ₃ (г)	-565,765	-386,298	-344,814	-303,316	-261,790
·OH	47,910	119,425	137,709	156,432	175,528
O	253,511	299,638	310,082	320,587	331,184
H	222,231	267,999	278,392	288,785	299,178
N	477,015	522,782	533,233	543,785	554,547



В реакциях разложения химической энергии выделяется существенно меньше:



В связи с одновременным протеканием реакций диссоциации часть энергии поглощается ими. Чем выше температура в камере сгорания, тем больше расходуется энергии на реакции диссоциации. Поэтому тепловая энергия всегда меньше теоретической химической энергии, а состав продуктов сгорания содержит

множество различных составляющих. Например, при сгорании топлива азотный тетраоксид – несимметричный диметилгидразин продукты сгорания содержат более одиннадцати составляющих: H_2O , CO_2 , CO , H_2 , O_2 , N_2 , $\cdot OH$, NO , O , H .

Различные элементы дают неодинаковый вклад в энергию топлива. В табл. 1.2 приведены значения гипотетических топлив, состоящих из окислительных (O_2 и Cl_2) восстановительных простых веществ (H_2 , C , Al).

Таблица 1.2

Энтальпия гипотетических топлив

Топливо	ПС	ΔH_{2000}	
		кДж/моль	кДж/кг
$H_2 + O_2$	H_2O	101,216	5623
$C + O_2$	CO_2	230,122	5248
$Al + O_2$	Al_2O_3	1175,082	11520
$H_2 + Cl_2$	HCl	56,048	1536
$Al + Cl_2$	$AlCl_3$	344,814	2586

Как следует из табл. 1.2, металл в составе топлива вносит существенное увеличение химической энергии, а среди окислительных элементов кислород предпочтительнее хлора.

Полная энтальпия топлива ($\sum I_{j,T}$), представляющего собой, как правило, смесь различных химических соединений, рассчитывается по энтальпии составляющих веществ и массовым долям (m_i) для одного килограмма топлива:

$$\sum I_{j,T} = \sum m_i \cdot I_i$$

Если при смешивании компонентов происходит их взаимное растворение или взаимодействие, то необходимо учитывать энтальпии (ΔH_i) растворения или взаимодействия:

$$\sum I_{j,T} = \sum m_i \cdot I_i \pm \sum \Delta H_{i,p} \cdot m_{i,p},$$

где $\Delta H_{i,p}$ – энтальпия растворения или взаимодействия 1 кг i-го

растворяемого или взаимодействующего компонента;

$m_{i,p}$: – массовая доля этого компонента.

В уравнении суммирование в первом слагаемом производится по всем компонентам, а во втором – только по растворяемым или взаимодействующим.

В табл. 1.3 в качестве примера приведено значение энтальпии для некоторых топлив. Значение энтальпии топлива колеблется в пределах от -2100 до 1574 кДж/кг.

Таблица 1.3

Энтальпия топлив для 293К

Топливо	$\sum I_{j,T}$, кДж/кг
Водород – кислород	0
Диметилгидразин – азотный тетраоксид при стехиометрическом соотношении	120
Гидразин	1574
Смесевые твердые топлива	-(2100...1100)

1.1.1 Виды взрывчатых превращений

Потенциальная энергия химических источников (систем, материалов) освобождается в результате химических превращений их в продукты реакции. В зависимости от характера и условий их возбуждения, интенсивности и механизма протекания различают следующие основные виды (формы) химических превращений (рис. 1.2): термическое разложение; горение; детонация.

Термическое разложение представляет собой самый медленный процесс из рассматриваемых, протекающий при сравнительно низких температурах (распад отдельных молекул может идти даже при комнатной температуре) и практически равномерном прогреве массы вещества. Подчиняется законам химической кинетики,

энергия активации термического разложения составляет 100...200 кДж/моль. Процесс идет, как правило, ступенчато, включает не одну, а несколько последовательно и параллельно идущих реакций. Все это приводит к тому, что зона максимальной температуры располагается далеко от поверхности вещества, градиент температуры мал и скорость распространения тепла, если оно происходит путем теплопроводности, также мала.

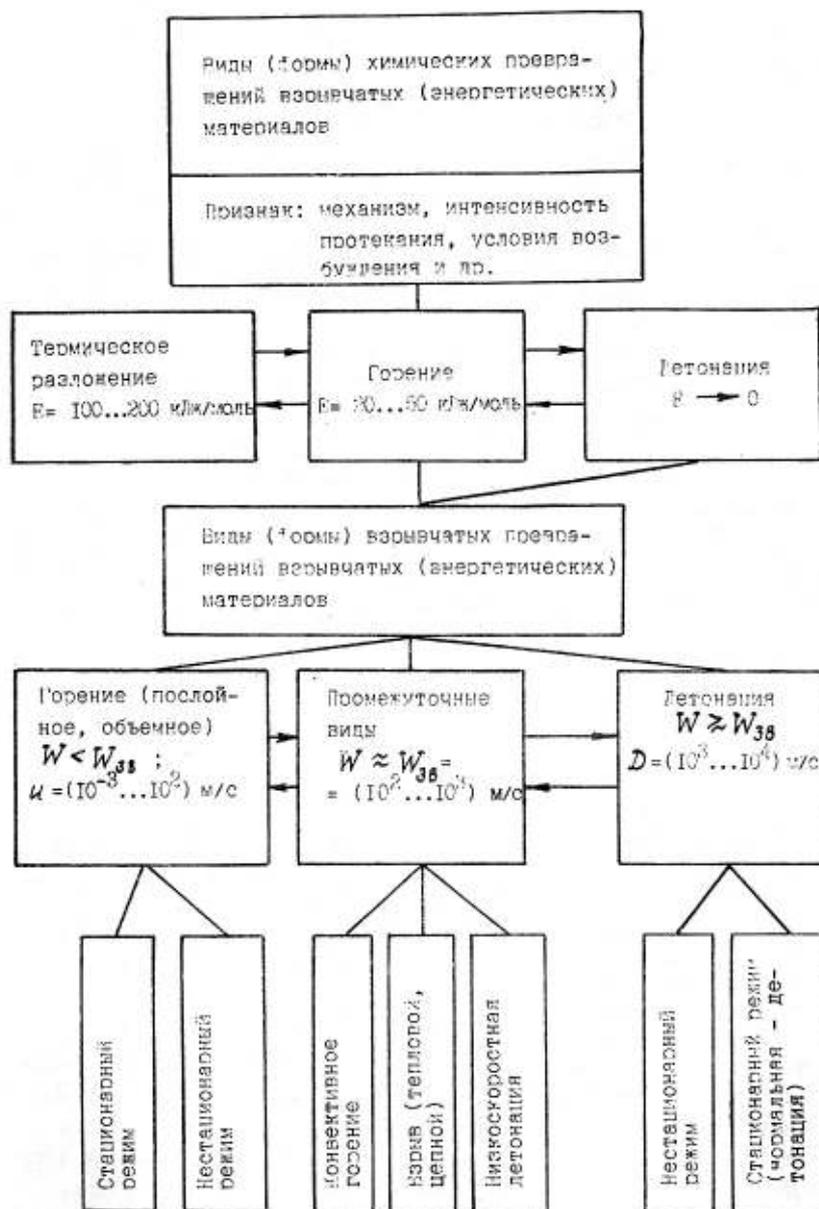


Рис. 1.2 Виды (формы) химических превращений взрывчатых (энергетических) материалов.

Горение - физико-химический процесс, осуществляемый при сравнительно высоких температурах прогретого слоя, вступившего в реакцию. В отличие от медленного термического разложения, протекающего практически равномерно по всему объему, при горении возникает фронт превращения - зона интенсивных химических реакций, отделяющая непрореагировавшее вещество от продуктов реакции и перемещающаяся по веществу.

В основе горения лежат химические реакции, способные протекать с самоускорением вследствие накопления тепловой энергии (тепловое гонение) или активных продуктов (цепное горение). Энергия активации горения на порядок ниже, чем процессов термического разложения. Распространение горения по заряду обусловлено в основном такими низкоскоростными процессами, как теплопроводность и диффузия. Скорость послойного горения взрывчатого материала меньше скорости распространения звука в нем, по порядку величины не

превосходит 10^2 м/с и зависит от давления в камере сгорания и температуры заряда.

Горение часто сопровождается свечением и образованием пламени. Под пламенем понимают газообразную среду (включающую в некоторых случаях конденсированные продукты), в которой происходят физико-химические превращения реагентов при высоких температурах, для газообразных веществ весь процесс горения протекает в пламени. При горении конденсированных систем часть физико-химических превращений может происходить вне пламени, непосредственно в узком слое вещества и на его поверхности. Известно и беспламенное горение, когда процессы протекают практически только в конденсированной фазе без газообразования и диспергирования (горение термитов и др.).

Пламя или часть его, как правило, характеризуется видимым излучением, хотя известны и прозрачные пламена.

Детонация - химическое превращение, распространяющееся по заряду с постоянной и максимально возможной для этого заряда скоростью, превосходящей скорость звука ($D = 103...104$ м/с). Распространение детонации обусловлено движением по веществу ударной волны, которая резко сжимает и разогревает его до такой степени, что химические реакции протекают за микросекунды. Вследствие высокой температуры в зоне реакций энергия активации процесса стремится к нулю.

Главная особенность детонации - тепло, выделяющееся в зоне химических реакций, полностью компенсирует энергозатраты на ударный разогрев исходного вещества и теплопотери в окружающую среду. Поэтому при детонации реализуется режим саморегулирующихся реакций и, как следствие, постоянство скорости распространения процесса по заряду.

Такие низкоскоростные процессы, как теплопроводность и диффузия, при детонации играют подчиненную роль и поэтому ее скорость практически не зависит от внешнего давления. Возбуждение детонации осуществляется по ударно-волновому механизму.

Все формы химического превращения - медленное термическое разложение, горение и детонация - связаны между собой как по сути происходящих процессов (окисление - восстановление, распад молекул), так и генетически. Термическое разложение может в определенных условиях приводить к горению, горение - переходить в детонацию и наоборот. В то же время лишь горение и детонацию принято считать взрывчатыми превращениями. Их объединяет наличие узкой зоны интенсивных прогрессивно самоускоряющихся химических реакций, определяющей непрореагировавшее вещество от продуктов реакции и перемещающейся по заряду.

Способность химических соединений - энергетических (взрывчатых) материалов (ЭМ), к взрывчатым превращениям предопределяется совокупностью трех основных факторов: экзотермичностью, высокой скоростью превращения и газообразованием.

Выделение тепла является главным условием, без которого взрывной характер химического превращения невозможен. Вещества, требующие для своего превращения постоянного притока тепла, не могут быть взрывчатыми материалами. Теплота взрывчатого превращения является характеристикой; определяющая мощность ЭМ как источника энергии и для современных систем достигает ~ 13 МДж/кг и выше. Значение скорости процесса определяется тем, что для взрывчатого превращения необходима его высокая энергетическая напряженность. Плотность энерговыделения определяет принципиальную возможность использования ЭМ для снаряжения боеприпасов и как источника энергии и рабочего тела ракетных двигателей.

Линейные скорости взрывчатых превращений составляют $10^{-3}...10^4$ м/с, соответственно плотность энерговыделения - по порядку величины $10...10^3$ МДж/м³.

Интенсивное газообразование необходимо для трансформирования выделяющегося тепла в кинетическую энергию движения или разрушения. Большинство взрывчатых превращений протекают с выделением газов, объем которых при нормальных условиях достигает 1 м³/кг. Однако в отличие от первых двух факторов газовыделение в общем случае не является обязательным условием взрывчатого превращения.

В заключение подчеркнем, что существенные различия в скоростях протекания взрывчатых превращений в виде горения и детонации обусловлены прежде всего принципиальными различиями механизма передачи энергии от слоя к слою заряда

(теплопроводность, диффузия и ударная волна). Наряду с этим горение и детонация отличаются направлением истечения продуктов превращения (противоположное направлению перемещения фронта и по направлению соответственно), а также степенью зависимости скорости процессов от внешних условий.

Следует подчеркнуть, что горение и детонация - не единственно возможные формы взрывчатых превращений, в диапазоне скоростей от 10^3 до 10^4 м/с могут реализовываться "промежуточные" виды, например конвективное горение, взрыв тепловой или цепной, а также переходные процессы.

1.1.2. Классификация взрывчатых (энергетических) материалов

Индивидуальные вещества и смеси, способные к взрывчатым превращениям, называют взрывчатыми или энергетическими материалами (ВМ, ЭМ). Всю совокупность различных ВМ классифицируют по назначению, агрегатному и фазовому состояниям (рис. 1.3), а также по другим признакам.

Назначение - один из важнейших классификационных признаков, поскольку оно определяет принцип использования химической энергии, основные требования к взрывчатому материалу,

Из возможных агрегатных состояний ВМ как источника энергии различных двигателей, средств метания, энергосиловых и других установок предпочтение отдают жидкому и твердому состоянию, т.е. конденсированным системам, отличающимся высокой концентрацией энергии в единице объема. В учебнике анализируются различные классы ВМ, находящихся в условиях, применения в жидком и твердом состояниях. В специальной технической литературе такие ВМ принято называть энергетическими конденсированными системами (ЭКС).

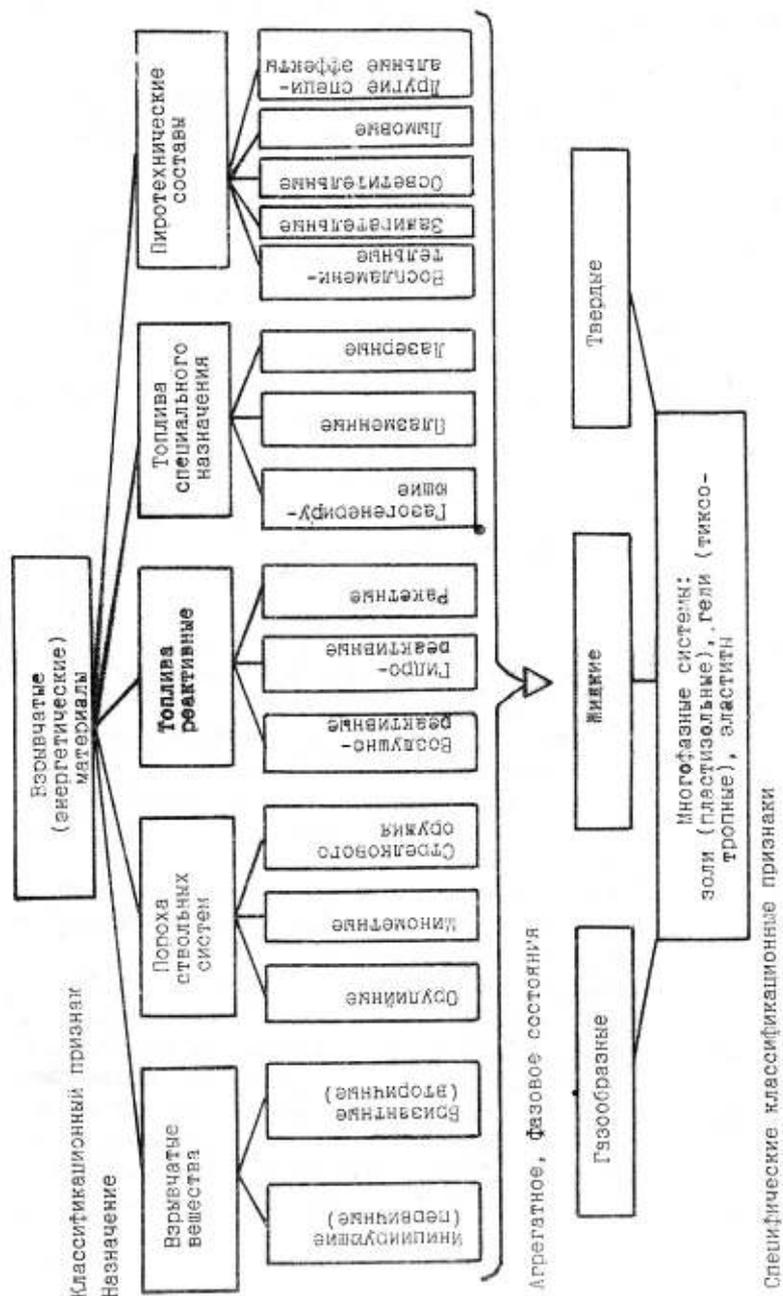


Рис. 1.3 Классы взрывчатых (энергетических) материалов.

Рассмотрим особенность ВМ (ЭК) отдельных классов различного назначения.

Взрывчатые вещества СВВ – класс ВМ, основное назначение – возбуждение взрывчатого превращения или совершение работы разрушения. Они подразделяются на две группы: инициирующие (ИВВ) и бризантные (БВВ). Инициирующие ВВ отличаются способностью детонировать под влиянием незначительного внешнего воздействия (удар, накол, электрический разряд и т. п.) и коротким временем нарастания скорости взрывчатого превращения до максимальной. Поэтому основное назначение ИВВ – возбуждение взрывчатых превращений в других классах ВМ в форме детонации или горения, что обусловило их название – первичные ВВ; применяют в капсюлях-детонаторах, капсюлях-воспламенителях, пиропатронах, пирозарядах.

Основные представители ИВВ: азид свинца $Pb(N_3)_2$, гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$, тринитрорезорцинат свинца (ТНРС) $C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$ и др., в том числе смеси. Скорость детонации ИВВ составляет $(5...6) \cdot 10^3$ м/с.

Бризантные ВВ предназначены для дробления корпусов боеприпасов и метания образовавшихся осколков, разрушения горных пород и оборонительных сооружений, формирования воздушных ударных волн, перевода ядерных зарядов в надкритическое состояние и т.п. В технической литературе они получили

название вторичные ВВ. Бризантные ВВ по сравнению с ИВВ обладают большей устойчивостью к детонации. Период нарастания скорости процесса до максимума значительно больше, чем ИВВ. Для БВВ характерны два вида ВП - детонация и горение. Служебный вид - детонация. Скорость детонации составляет $(7...9)10^3$ м/с. Важнейшей энергетической характеристикой ВВ является теплота (энергия) взрыва при постоянном объеме (Q_v), а также удельный объем продуктов взрыва (W). Теплота взрыва влияет на скорость детонации, температуру, работоспособность и общее действие взрыва. Для большинства ВВ $Q_v = 4000...8000$ кДж/кг; $W = 0,7...1,0$ м³/кг. Основные представители БВВ: тринитротолуол (тротил); цинлотриметилентринитрамин (гексоген), циклотетраметилентетра-нитрамин (октоген) и другие индивидуальные вещества, а также смеси (сплавы).

Пороха ствольных систем представляют собой многокомпонентные твердые композиции, способные к устойчивому закономерному горению параллельными слоями в широком диапазоне давлений (до 1000 МПа) без доступа окислителя извне с выделением значительного количества тепловой энергии и газообразных продуктов. Основное назначение порохов - метание боеприпасов из ствольных систем (артиллерийских орудий, стрелкового оружия, безоткатных и др. систем), сообщение им необходимой скорости и соответственно дальности полета, а также других характеристик. В соответствии с назначением в технической литературе пороха относят к классу метательных ВВ.

Энергетическими характеристиками порохов являются теплопроизводительность (теплота горения) при постоянном объеме, удельный объем газообразных продуктов сгорания и "сила" пороха. "Сила" пороха по физическому смыслу представляет собой работу, которую могли бы произвести газообразные продукты сгорания одного килограмма пороха, расширяясь при атмосферном давлении в результате нагревания их от 273 К до температуры продуктов сгорания T_v . Вычисляют "силу" (f) по уравнению

$$f = \frac{pWT_v}{273},$$

где p - атмосферное давление, Па;

W - удельный объем газов, м³;

T_v - температура продуктов сгорания при постоянном объеме, К;

$1/273$ - объемный коэффициент расширения газов при нагревании на 1К, К⁻¹.

Величину f называют силой на том основании, что при некотором выборе единиц она численно равна давлению, которое могли бы развить продукты сгорания одного килограмма пороха в замкнутой объеме (1 дм³). Для большинства порохов ствольных систем $f = 1000...3000$ кДж/кг.

Основной (служебный) вид взрывчатых превращений порохов - горение. Скорость горения зависит от давления и в диапазоне 100...1000 МПа составляет 100...1000 м/с. При определенных условиях могут реализовываться переходные (промежуточные виды), в том числе детонация.

Пороха наряду с назначением принято классифицировать по фазовому состоянию, химической природе и технологическому способу производства пороховых элементов. По этим признакам, принципиальному составу многие пороха близки твердым ракетным топливам соответствующих классов, в связи с чем их общая характеристика изложена в главе 3.

Реактивные топлива

Они представляют собой источник энергии и рабочего тела реактивных двигателей, движущая сила (реактивная) в которых создается в результате истечения струи рабочего тела, образующегося при сгорании. Реактивные двигатели подразделяют на автономные и неавтономные. В автономных РД, называемых ракетными, источник энергии и рабочего тела - ракетное топливо, расположен на ракете непосредственно в двигателе. В неавтономных РД один из компонентов топлива берется из окружающей среды. Другой компонент, жидкий или твердый, расположен на летательном аппарате. Двигатели, в которых в качестве носителя окислителя и рабочего тела используют атмосферный воздух, а также сами топлива, называют воздушно-реактивными (ВРД и ВРТ). Если для этих же целей используют воду, то двигатель называют гидрореактивным (ГРД), а топлива - гидрореагирующими (ГРТ).

Составы и основные свойства ракетных топлив (жидкие, твердые) рассматриваются в главах 2 и 3.

Воздушно-реактивные топлива в качестве горючих могут содержать как жидкие, так и твердые вещества. В качестве жидких горючих применяют керосиновые и бензинокеросиновые фракции сернистых и малосернистых нефтей с температурными пределами выкипания 140...300°С (Т-1; ТС-1; Т-2; Т-6; Т-8В; РТ).

Основными энергетическими характеристиками ВРТ являются массовая удельная теплота сгорания, объемная удельная теплота сгорания и удельная тяга или удельный импульс тяги. Объемная удельная теплота сгорания равна произведению удельной массовой теплоты сгорания на плотность. Удельная массовая теплота сгорания жидких горючих составляет 43000 МДж/кг, а плотность – 750...850 кг/м³. Применяют ВРТ с жидкими горючими в авиационных ВРД с максимальной высотой полета до 35 км, а также в двигателях крылатых ракет.

Твердые горючие ВРД и ГРД, называемые твердыми топливами, отличаются от ракетных в основном тем, что они либо вовсе не содержат окислителя, либо содержат его в небольшом количестве, предназначенном лишь для частичной газификации, диспергирования и выноса конденсированной фазы с необходимой скоростью в зону сгорания. Полное окисление горючего осуществляется кислородом воздуха или воды. В связи с тем, что расход воздуха и воды в несколько раз превосходит расход твердого топлива, в неавтономных реактивных двигателях собственно твердое топливо выполняет главным образом роль источника энергии, а источником рабочего тела являются в основном воздух и вода.

Принципиальная схема прямооточного воздушно-реактивного двигателя на твердом топливе (ПВРД ТТ) представлена на рис. 1.4. Разновидностью ПВРД ТТ является ракетно-прямоточный двигатель РПД ТТ, представляющий собой гибрид РДТТ и ПВРД. Конструктивно отличается такой двигатель от РДТТ двухконтурной схемой организации рабочего процесса.

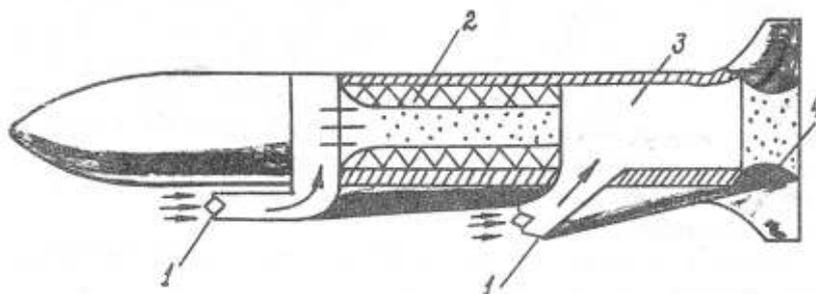


Рис. 1.4 Принципиальная схема ПВРД ТТ:
1 - воздушный заборник; 2 - заряд твердого топлива;
3 - камера сгорания; 4 - сопло

На первой стадии, протекающей в газогенераторе (первичном контуре) РПД, происходит воспламенение, первичное горение благодаря собственному окислителю и диспергирование твердого топлива.

Продукты диспергирования через сопло истекают во вторичный контур, куда под давлением скоростного напора поступает воздух из атмосферы. В камере дожигания завершается процесс горения топлива до продуктов полного окисления в потоке воздуха. Твердое топливо РПД в отличие от ТТ ПВРД содержит до 50% окислителя, т.е. по существу является "автономным" топливом, обеспечивая независимую от внешнего воздействия работу газогенератора, и создает определенный уровень тяги.

В отличие от РДТТ в условиях ПВРД обеспечивается полное сгорание твердого топлива и фактически оно в основном выполняет роль источника тепловой энергии. Поэтому главное требование к ТТ ПВРД – высокая теплотворная способность (теплота сгорания). Наибольшей теплотворной способностью обладают металлы, бор и кремний, располагающиеся по величине удельной теплоты сгорания в воздухе в следующий убывающий ряд: Ве > В > Al > Zr > Ti > Si > Mg. Органические вещества, прежде всего углеводороды, уступают металлам и бору. Наряду с теплотворной

способностью топлива удельный импульс тяги ПВРД определяется скоростью и высотой полета ракеты.

Твердые топлива ПВРД по химической природе могут быть как нитроцеллюлозными, так и смесевыми. В качестве окислителей СТТ используют перхлораты (NH_4ClO_4), нитраты (NaNO_3), фторсодержащие полимеры, органические нитросоединения и др. Органическими горючими-связующими могут быть каучуки, например полибутADIеновый с концевыми карбоксильными или гидроксильными группами и с добавкой порошкообразного сетчатого полистирола или углероде для повышения плотности. Содержание связующего в СТТ выбирают минимально необходимым (до 10%) для обеспечения механических свойств зарядов.

Из металлических горючих наиболее эффективным является бериллий. Однако в реальных составах он не используется, ввиду токсичности продуктов сгорания. Достаточно высокой теплотворной способностью обладает алюминий, но применение его сдерживает сравнительно высокая температура воспламенения в кислороде (2318 К).

В реальных составах СТТ используют смесь или сплав алюминия с магнием, обладающие более низкой температурой воспламенения, а также бор и карбораны. В отличие от ракетных СТТ для ПВРД могут содержать до 70% металлического горючего, в связи с чем их иногда относят к пиротехническим составам с реактивным пиротехническим эффектом.

ПВРД ТТ по сравнению с РДТТ характеризуется в 2...4 раза большей экономичностью, что обеспечивает повышение скорости, дальности полета и массы полезной нагрузки летательного аппарата. Они идеально подходят для достижения высоких скоростей маршевого полета на низких высотах, обеспечения непрерывной тяги в течение всего полета и маневра. В основном они применяются в ракетах ПВО и ВРСД, ракетах "воздух-воздух", "воздух-поверхность", "корабль-корабль", а также в активно-реактивных снарядах различного назначения.

Принцип работы гидрореактивных двигателей, применяемых в торпедах, не отличается от работы ПВРД. Особенности требований к гидрореагирующим топливам и организация рабочего процесса в ГРД обусловлены движением ракеты-торпеды в более плотной, чем воздух, среде - воде. Гидравлическое сопротивление торпеды существенно больше аэродинамического сопротивления ракеты и поэтому большая часть энергии ГРД расходуется на преодоление гидросопротивления. Сила трения является функцией размеров аппарата, а не массы, в связи с чем все агрегаты и механизмы торпеды должны занимать минимальный объем. Поэтому эффективность ГРД и гидрореагирующего топлива в отличие от РДТТ оценивается импульсом тяги, возникающим при сгорании единицы объема, а не единицы массы топлива, т.е. объемным удельным импульсом.

Таким образом, наиболее эффективными горючими гидрореагирующих ТТ являются металлы (Al, Mg) и бор, обладающие большой теплотворной способностью и плотностью. Однако их применение связано с трудностью подачи в камеру сгорания в состоянии, обеспечивающем полноту окисления водой.

Для обеспечения диспергирования металла и создания условий для его последующего окисления в состав топлива вводят окислители- NaNO_3 , NH_4ClO_4 и др. В качестве горючих-связующих используют синтетические каучуки и другие вещества, богатые водородом и азотом. Приоритет отдают "активным" связующим, содержащим окислительные элементы. При этом содержание в топливе металла достигает 80%, окислителя - до 20%, а связующего - минимальное количество для обеспечения требуемого уровня реологических характеристик в соответствии с технологическим способом производства зарядов.

Специфическое требование к продуктам сгорания гидрореагирующих топлив - минимальное количество хорошо растворимых в воде газов, которые должны выноситься из камеры сгорания и в то же время не вызывать коррозии металлических емкостей и других агрегатов подводных систем.

Удельный импульс высокометаллизированных топлив достигает 10000 Н·с/кг, благодаря чему гидрореактивные двигатели по сравнению с РДТТ позволяют повысить в несколько раз дальность, а также скорость и глубину хода подводных аппаратов.

Топлива специального назначения

Этот класс топлив объединяет широкую номенклатуру составов, свойства которых в некоторых случаях в соответствии с назначением существенно отличаются от свойств топлив ранее рассмотренных классов. Условно выделяют наиболее характерные группы топлив следующего назначения: газогенерирующие; плазменные; лазерные.

Газогенерирующие топлива (ГГТ) – источники газов и энергии для устройств газогенерации различного назначения, широко используемых в ракетно-космической и другой военной технике, а также в народном хозяйстве. Газогенераторы вырабатывают сжатый газ либо со свободным истечением, либо в замкнутом объеме.

Технические задачи, решаемые газогенераторами, определяют конкретные требования к ним и соответственно к топливам. Это прежде всего мощность и ее изменение во времени, время работы, температура, химический состав продуктов сгорания и содержание в них конденсированной фазы, максимальное и минимальное давление в газогенераторе и др. Требования по температуре продуктов сгорания определяются жаропрочностью материалов газогенератора и потребителей газов, а также временем работы газогенератора. Так, для некоторых систем с временем работы несколько минут температура должна быть менее 1000К. Наряду с этим требуется, чтобы продукты сгорания содержали минимальное количество твердых частиц (менее 1%) и агрессивных по отношению к конструкционным материалам и окружающей среде веществ, а также продуктов неполного окисления и растворяющихся в вытеснительной среде или реагирующих с ней.

В некоторых газогенераторах (вдува, стендовых) допускается температура газов, близкая к температуре сгорания основного ракетного топлива.

В ракетно-космической технике применяют газогенераторы на основе топлив различного агрегатного состояния: жидких, твердых и смешанных (гибридных). Жидкие ГГТ могут быть однокомпонентные (например, перекись водорода H_2O_2 , гидразин N_2H_4 , изопропил-нитрат $C_3H_7ONO_2$ и др.), а также двухкомпонентные (компоненты основного топлива ЖРД), в том числе металлсодержащие (гелеобразные). Принципы использования и свойства жидких ГГТ изложены в главе 2.

Наиболее компактным источником рабочего тела газогенератора являются твердые топлива, отличающиеся высокой энерговооруженностью. Специфичность состава газогенерирующих твердых топлив (ГГТТ) в отличие от ракетных определяется прежде всего требованиями к уровню их как термодинамических (температура, состав продуктов сгорания), так и баллистических характеристик (скорость горения, ее зависимость от давления и температуры, пределы устойчивого горения).

В общем случае уровень температуры продуктов сгорания составляет 1000...2000К, а время работы – от нескольких секунд до нескольких минут. Большая продолжительность работы обуславливает низкую скорость горения топлива (1...2 мм/с и менее) и особую форму заряда (торцевого горения с большим удлинением, например спиральный).

Для минимизации разброса выходных параметров твердотопливных газогенераторов, работающих со свободным истечением газов, требуется возможно меньшая зависимость скорости горения топлива от давления ($v \approx 0,1...0,2$) и температуры заряда. В системах с малым временем запаздывания при регулировании расхода газов наиболее эффективны топлива с отрицательным показателем степени в законе скорости горения ($v = -1...-2$).

Для газогенераторов, работающих в замкнутом объеме, например пороховых аккумуляторов давления, обеспечивающих минометный старт ракет, требуется высокая прогрессивность расходной характеристики (отношения максимального расхода в конце работы к начальному расходу $m_{max}/m = 10...30$). Это требование обеспечивается высокой зависимостью скорости горения топлива от давления ($v = 0,7...0,8$) и высокопрогрессивным характером изменения площади поверхности горения заряда (например, многоканальный моноблок).

Твердые топлива для газогенераторов в основе своей близки к ракетным и могут быть баллистичными (гомогенными) и смесевыми (гетерогенными). Принципиальные составы их практически аналогичны ракетным (см. главу 3). В отдельных случаях возможно применение сублимирующих топлив. Необходимый уровень термодинамических и баллистических характеристик ГГТТ обеспечивается подбором основных компонентов и введением небольших количеств специальных

добавок (модификаторов скорости горения, стабилизаторов горения, антипиренов и др.).

Для обеспечения низкой температуры продуктов сгорания и скорости горения в составе баллиститов основной пластификатор ракетных топлив – нитроглицерин, частично или полностью заменяют на менее энергоемкий, но с большим удельным газообразованием, например динитрат диэтиленгликоля, триацетин и др. С этой же целью увеличивают содержание "охлаждающих" добавок, например динитротолуола, полиоксиметилена, а также вводят специальные добавки – антипирены, ингибиторы горения и др.

Примерный состав баллиститного ГГТТ: нитраты целлюлозы (коллоксилин) – 50..60%, пластификатор – 30..40%, стабилизатор химической стойкости (централит и др.) и специальные добавки – 10..20%. Температура продуктов сгорания таких топлив при $P_k = 4$ МПа не превышает 2000К, скорость, горения – менее 4 мм/с, удельное газообразование ~ 1 м³/кг, плотность – 1550..1600 кг/м³.

Для уменьшения температуры продуктов сгорания и скорости горения смесевых твердых топлив в качестве окислителя используют нитрат аммония, циклические нитрамыны – гексоген и октоген и их смеси с перхлоратом аммония, а в качестве горючих-связующих – синтетические каучуки, полиэферы, полистирол, ацетилцеллюлозу и др. Уменьшение скорости горения достигается также с помощью ингибиторов горения (соединений щелочных и щелочно-земельных металлов) и теплопоглощающих добавок. Примерный состав смесевого ГГТТ: окислитель – 65..75%, горючее-связующее – 10..30%; специальные добавки – 5..10%. Температура продуктов сгорания при $P_k = 4$ МПа не превышает 2000К, скорость горения составляет 1..5 мм/с, удельное газообразование – 1,0..1,2 м³/кг, плотность – 1600..1700 кг/м³.

Сублимирующие топлива представляют собой вещества, способные интенсивно генерировать газообразное рабочее тело путем прямой возгонки (сублимации), минуя жидкую фазу и процесс горения. Эти вещества характеризуются теплотой сублимации, молекулярной массой газовой фазы, коэффициентом испарения и равновесным давлением паров при определенной температуре. Сублимирующее топливо может быть одно- и двухкомпонентным. Сублимация может происходить под воздействием тепла, выделяющегося при работе бортовой аппаратуры или специального нагревателя. Практический интерес представляют такие вещества, как камфора, нафталин, ацетамид и различные аммонийные соли: хлорид, бисульфид, бикарбонат, карбамат. Большая плотность этих топлив по сравнению со сжатым газом и возможность их длительного хранения при низких температурах обуславливают их применение в системах управления космических летательных аппаратов.

Наряду с жидкими и твердыми ГГТТ используют композиции смешанного агрегатного состояния, а также пастообразное и порошкообразные псевдоожженные.

Лазерные топлива. Лазерное излучение представляет собой когерентный (узконаправленный) поток электромагнитной энергии, излучаемой оптическим квантовым генератором – прибором с вынужденным излучением и положительной обратной связью. Топливо как источник энергии и газов используют в газодинамических лазерах (ГДЛ) – разновидности молекулярных лазеров, в частности на углекислом газе. В ГДЛ применяют тепловое возбуждение газа, которое может быть реализовано различными нагревателями, в том числе энергией горения как жидкого, так и твердого топлива. Рабочим телом в CO₂ – лазерах является смесь газов CO₂, N₂ и паров H₂O. При нагреве рабочего тела газовая среда еще не способна излучать. Происходит лишь возбуждение молекул; завершающееся чаще всего новым состоянием равновесия, но с повышенной температурой. Для создания активной среды, способной генерировать лазерное излучение, необходимо обеспечить так называемую инверсию заселенностей энергетических уровней, создаваемую при истечении газа через сопло со сверхзвуковой скоростью и быстром охлаждении при расширении. Оптимальное соотношение компонентов газовой среды ГДЛ на CO₂ зависит от условий ее использования и составляет до 90% N₂, 5..10% CO₂ и 1..2% H₂O. Состав продуктов сгорания обычных баллиститных и смесевых твердых топлив далек от оптимального. В них имеется недостаточное количество азота (примерно 15%), значительный избыток H₂O и H₂ (до 40%), а также конденсированные продукты, содержание которых недопустимо.

Для обеспечения требуемого соотношения газов в активной среде ГДЛ в состав унитарных лазерных твердых топлив баллиститного типа, кроме нитратов

целлюлозы, необходимо вводить высокоазотистые маловодородные пластификаторы и наполнители.

В топливах смесового типа целесообразно использовать безводородные и безгалогидные окислители, а в качестве горючих – гетероциклические полиазотистые соединения с минимальным содержанием водорода.

Газодинамические лазеры на твердом топливе открывают широкие перспективы создания компактных мобильных установок с высокой мощностью в непрерывном режиме излучения для мирных и военных целей.

Плазменные топлива. Принцип работы МГДГ ТТ основан на прямом преобразовании энергии, выделяющейся при горении твердотопливного заряда, в электрическую. Идея использования в этих целях ТТ основана на замене твердого электрического проводника потоком высокопроводящего газа – низкотемпературной плазмы, образующейся в результате сгорания топлива. Продукты сгорания топлива из генератора плазмы поступают в канал МГДГ, пересекают магнитное поле, электроны устремляются к электродам, и в результате возникает электрический ток. Таким образом, заряд МГДГ ТТ должен обеспечить высокий уровень электропроводности и кинетической энергии продуктов сгорания.

Мощность, генерируемая установкой, зависит от величины электрофизического комплекса σW^2 , где σ – удельная электрическая проводимость продуктов сгорания; W – скорость движений продуктов сгорания.

Обычные ТРТ по большинству характеристик удовлетворяют требованиям, предъявляемым к плазменным топливам. При этом требования по кинетической энергии потока согласуются с требованиями по энергетике к РТТ. Однако значение удельной электропроводности лучших РТТ находится в пределах 0,005...0,010 См/м, а требуемый уровень, обеспечивающий функционирование МГДГ, должен быть в 10^4 раз больше. Эта задача решается введением в состав топлив веществ, включающих элементы с низким потенциалом ионизации Cs, Rb, K, Na. Наряду с этим состав плазменного топлива должен обеспечивать высокую (приблизительно 4000 К) температуру продуктов сгорания.

К настоящему времени разработаны плазменные топлива баллистического и смесового типов. В состав баллиститов, кроме основы (нитратов целлюлозы и нитроглицерина), входят металлическое горючее – сплав Al и Mg (20...27%), соединения щелочных и щелочно-земельных металлов, например нитраты калия, цезия и другие вещества в количестве 10...15%. Эти топлива обеспечивают температуру продуктов сгорания: $T_K = 3700...3800\text{K}$; $\sigma = 50...150\text{ См/м}$; $\sigma W^2 = 200...390\text{ См/м} \cdot (\text{кг/с})^2$.

Особенность составов плазменных СТТ заключается в отсутствии галогенсодержащих компонентов, что обусловлено высоким сродством галогенов к электрону. По этой причине вместо перхлоратов в качестве окислителей применяют нитраты и нитросоединения щелочных и щелочно-земельных металлов. В состав горючих-связующих веществ входят компоненты, содержащие энергоемкие группировки и окислительные элементы. В качестве металлического горючего используют алюминий.

Смесевые плазменные твердые топлива в общем случае обеспечивают более высокий, по сравнению с баллиститными, уровень рабочих характеристик, в частности σW^2 до 950 См/м \cdot (кг/с) 2 .

Импульсные МГДГ ТТ могут быть использованы в военных целях для питания мощных оптико-квантовых генераторов, сверхдальней связи, создания высокоскоростного оружия. Они широко применяются в народном хозяйстве для геофизических исследований земной коры и верхней мантии в целях поиска полезных ископаемых, долговременного прогноза сильных землетрясений и изучения глубинного строения Земли.

Высокометаллизированные плазменные топлива с температурой горения до 4500К применяют также для создания помех (ложных целей) в средствах защиты головных частей МБР и авиации от снарядов и ракет противника с различными системами наведения.

Пиротехнические составы

Вещества и смеси, горение которых сопровождается световым, дымовым, тепловым, звуковым и другими специальными эффектами, называют пиротехническими составами (ПС). В общем случае ПС содержат порошкообразные окислители, горючие, функциональные, технологические и другие добавки.

Окислителями ПС служат нитраты, хлораты и перхлораты щелочных и щелочно-земельных металлов, оксиды и пероксиды некоторых металлов (Fe_3O_4 , MnO_2) и

фтор (хлор) органические соединения, например фторопласт $(C_2H_4)_n$. В качестве горючих в ПС используют главным образом металлы (Mg, Al и их сплавы, реже Ti и Zr), а также В, углеводородные смеси (керосин, бензин, мазут), крахмал, опилки и др.

Функциональными добавками являются соли, окрашивающие пламя, органические красители для получения сигнальных дымов, газифицирующиеся компоненты для увеличения выхода газообразных продуктов, вещества, усиливающие излучение и жгучесть продуктов сгорания. Многие ПС содержат связующие вещества (цементаторы), скрепляющие между собой все компоненты и обеспечивающие механическую прочность и закономерное горение зерен, таблеток и зарядов ПС. В качестве связующих применяют синтетические смолы (идитол, бакелит и др.), натуральные смолы (шеллак, олифа), а также углеводороды (парафин, стеарин).

В состав ПС вводят также флегматизаторы для безопасности при изготовлении, а также стабилизаторы, обеспечивающие необходимый срок эксплуатации и хранения пиротехнических средств. Некоторые компоненты ПС выполняют несколько функций. Так, связующие выполняют роль горючего, окислитель, например $Sr(NO_3)_2$, окрашивает пламя в красный цвет.

Основной вид взрывчатого превращения ПС – горение. Некоторые составы (например, содержащие хлораты и перхлораты) могут детонировать. Теплота сгорания большинства ПС составляет 1,2...8,4 кДж/кг, температура продуктов сгорания – 400...3500 К.

Воспламенительные составы предназначены для воспламенения зарядов твердых топлив и пиротехнических составов других классов. Примеры воспламенительных составов для зарядов СТРТ:

1) $KClO_4$ – 26...50%; $Ba(NO_3)_2$ – 15...17%; сплав Zr + Ni (50/50) – 32...54%; этилцеллюлоза – 3%;

2) KNO_3 – 30...35%; BaO_2 – 35...40%; Mg – 15...18%; ферросилиций – 5...10%; идитол – 7...10%;

3) KNO_3 – 71%; В (аморфный) – 24%; каучук – 5%.

Наряду с типичными окислителями и металлическими горючими в воспламенительные составы могут входить компоненты для повышения жгучести продуктов сгорания, а также дымный порошок.

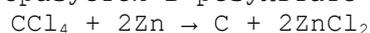
Зажигательные составы (ЗС) применяют для зажигания и уничтожения различных горючих материалов, техники и живой силы противника и других целей в промышленности. Ими снаряжают бомбы, снаряды, мины, гранаты и др. Представителями ЗС являются термиты и термитные составы. Термиты – порошкообразные смеси, содержащие в качестве горючих металл (Al, Mg), а окислитель – оксид металла (Fe, Mn), например Al – 25%; Fe_2O_3 + Fe_3O_4 – 75%. Компоненты термита, нагретые выше 1000°C, вступают в окислительно-восстановительную реакцию, сопровождающуюся выделением большого количества тепла. Применяют их в металлотермии, для сварки рельсов, проводов и зажигательных боеприпасов.

Термитные составы представляют собой термиты с добавками окислителей и связующих, например Al – 13%; Mg – 12%; Fe_2O_3 – 21%; $Ba(NO_3)_2$ – 44%; KNO_3 – 6%; смола – 4%. Термитные составы в отличие от термитов горят с образованием пламени.

Зажигательные составы могут не содержать окислителей, например загущенные нефтепродукты типа "напалм", а также сплав "электрон", горящие за счет кислорода воздуха. Боеприпасы снаряжают и самовоспламеняющимися составами на основе белого фосфора.

Осветительные составы (ОС) используют в снарядах, минах, реактивных патронах, предназначенных для освещения местности, например $Ba(NO_3)_2$ – 68%; Al – 28%; идитол – 4%. В фотобомбах используют ОС следующего состава: $KMnO_4$ – 43%; Mg – 57%.

Дымовые составы (ДС) применяют для маскировки своих войск и ослепления противника. Дым образуется в результате испарения вещества при горении ДС (например, NH_4Cl) либо в результате горения состава. Например, состав первого типа: NH_4ClO_4 , – 50%; $KClO_3$ – 20%; нафталин – 20%; древесный уголь – 10%; состав второго типа: CCl_4 – 40%; Zn – 34%; $NaClO_3$ – 14%; NH_4Cl – 9%; кизельгур – 3% (поглотитель CCl_4). Дым образуется в результате протекания реакции



Широко используют ПС для обозначения траектории полета снарядов и пуль (трассирующие), а также как сигнальные составы различных цветов. Специальные ПС используют в авиационно-космической и ракетной технике в силовых приводах

средств пироавтоматики, для задействования электрохимических элементов с расплаваемым электролитом, в тепловых источниках разового действия высокой мощности, тепловых и комбинированных ложных целях.

В заключение отметим, что в технической литературе используют и другие принципы классификации взрывчатых (энергетических) материалов. Так, например, воздушно-реактивные и гидрореагирующие топлива относят к классу пиротехнических, а плазменные и лазерное – к газогенерирующим.

Вопросы к § 1.1

1. Что такое полная энтальпия?
2. Почему в ракетном двигателе не реализуется полный запас химической энергии ракетного топлива?
3. Каков механизм возбуждения и протекания процесса горения?
4. Объясните механизм возбуждения и протекания процесса детонации.
5. Назовите назначение, принципиальный состав, уровень энергетических характеристик воздушно-реактивных и гидрореактивных топлив.
6. Сформулируйте основные требования к газогенерирующим топливам и их принципиальный состав.
7. Назовите специфические требования к твердым лазерным и плазменным топливам, их принципиальный состав.
8. Каковы назначение и классификация пиротехнических составов?
9. Назовите основные компоненты воспламенительных составов.

1.2 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К РАКЕТНЫМ ТОПЛИВАМ

В общем случае требования к ракетным топливам независимо от природы вытекают в соответствии с их назначением из принципа реактивного движения, условий функционирования ракетного двигателя, эксплуатации и боевого применения ракетного комплекса. Принято условно общие требования подразделять на энергетические (энергомассовые), эксплуатационные и производственно-экономические.

К каждому классу ракетных топлив в соответствии с их агрегатным состоянием, назначением (классом ракеты, условиями ее эксплуатации) предъявляют, кроме того, специальные (специфические) требования.

Энергетические требования (требования к энергомассовым характеристикам) вытекают из общей теории реактивного движения и предусматривают возможность достижения ракетой наибольшей дальности при заданной массе полезной нагрузки или наоборот возможность доставки максимальной полезной нагрузки на заданную дальность.

Эксплуатационные требования обуславливают возможность сохранения свойств топлив, характеристик двигателей, их стойкость к воздействию различных эксплуатационных и других факторов, необходимый уровень безопасности обращения и надежности функционирования в различных климатических условиях в течение гарантийных сроков эксплуатации.

Производственно-экономические требования определяют возможность массового изготовления топлив в мирное и военное время с минимальными затратами.

1.2.1 Энергетические требования

Основными характеристиками ракеты являются дальность полета, масса полезной нагрузки и др. Их связь с характеристиками РДУ и РТ устанавливается уравнениями движения ракеты.

Основными силами, определяющими движение центра масс ракеты, являются система сил с главным вектором \vec{P} , создаваемая работающим двигателем (тяга), система сил с главным вектором \vec{R}_A , возникающим при воздействии окружающей среды на движущуюся ракету и гравитационные силы. Векторное уравнение движения центра масс имеет вид:

$$m(\tau) \frac{dV}{d\tau} = P + m(\tau)G + R_A \quad (1.1)$$

где m - текущая масса ракеты;
 V - скорость ракеты относительно невозмущенной среды;
 G - вектор ускорения от гравитационных сил;
 τ - время.

В наиболее простом частном случае для прямолинейного движения ракеты в отсутствии атмосферы и поля тяготения, при совпадении направления вектора тяги двигателя с направлением скорости и отсутствии потерь тяги уравнение примет вид:

$$m(\tau) \frac{dV}{d\tau} = P \quad (1.2)$$

Текущую массу ракеты (ступени) можно представить в виде

$$m(\tau) = m_0 - \int_0^{\tau} \dot{m} d\tau,$$

где m_0 - начальная масса;
 \dot{m} - расход отбрасываемой массы.

Тяга двигателя является одним из основных его параметров и представляет собой результирующую всех сил, действующих на двигатель, обусловленных внутрикамерными процессами в нем и давлением невозмущенной внешней среды.

Применяя теорему количества движения и третий закон механики, получим основное уравнение тяги

$$P = \dot{m}W_a + F_a(p_a - p_n)$$

где W_a - скорость потока продуктов сгорания в выходном сечении сопла;
 F_a - площадь выходного сечения сопла;
 p_a - давление продуктов сгорания в выходном сечении сопла;
 p_n - давление невозмущенной окружающей среды.

При расчетах по уравнению используют следующие размерности величин:

в международной системе (СИ): \dot{m} - кг/с; W_a - м/с; p = Н/м² (Па); F - м²; P - Н;

в технической системе: \dot{m} - кг/с; W_a - м/с; p = кгс/м²; F - м²; P - кгс;

Численное значение тяги у земли в единицах СИ в $g_0 = 9,80665$ раз больше, чем в технической системе единиц.

Выделяют следующие характерные случаи определения тяги:

1. Тяга в пустоте, где $p_n = 0$:

$$P_{II} = \dot{m}W_a + p_a F_a \quad (1.3)$$

В этом случае она полностью определяется процессами, происходящими внутри камеры двигателя.

2. Тяга на высоте Н, где $p_n \neq 0$

$$P_H = P_{II} - p_n F_a$$

Очевидно, воздействие окружающей среды уменьшает тягу.

3. Тяга при равенстве давлений $p_a = p_n$:

$$P = \dot{m}W_a$$

Отсутствие в этом выражении члена $p_n F_a$ не означает, что исчезло воздействие внешнего давления, а сила этого воздействия уравновешивается статической составляющей $p_a F_a$.

Тягу для всех режимов можно представить в обобщенном виде

$$P = n \rho W_{\text{эф}}^2 \quad (1.4)$$

где $W_{\text{эф}}$ - эффективная скорость истечения.

Из сопоставления (1.3) и (1.4) следует, что

$$W_{\text{эф}} = W_a + \frac{(p_a - p_n) F_a}{n \rho} \quad (1.5)$$

Очевидно, что только при $p_a = p_n$ значение эффективной скорости истечения совпадает со значением скорости в выходном сечении. В зависимости от соотношений давлений p_a / p_n различают три режима работы сопла:

расчетный режим при $p_a = p_n$;

режим с недорасширением при $p_a > p_n$;

режим с перерасширением при $p_a < p_n$.

При $p_a > p_n$ поток покидает камеру с неиспользованными потенциальными возможностями. При $p_a < p_n$ либо происходит отрыв потока, либо при безотрывном течении возможно появление отрицательной составляющей тяги. Очевидно, что расчетный режим при $p_a = p_n$ является наивыгоднейшим.

Тяга двигателя является параметром, зависящим от величины массового расхода топлива. Поэтому в качестве основной энергетической характеристики двигателя используют относительную величину - удельный импульс тяги, равный отношению тяги к массовому расходу топлива:

$$I_{\text{уд}} = \frac{P}{\dot{m}}$$

Сравнивая экспериментальное значение $I_{\text{уд}}$ с теоретическим, получаемым из термодинамического расчета, можно приближенно оценить степень совершенства рабочего процесса в двигателе в целом, т.е. в камере сгорания и в сопле.

В соответствии с (1.4) и (1.5) на всех режимах работы сопла

$$I_{\text{уд}} = W_{\text{эф}} = W_a + \frac{(p_a - p_n) F_a}{n \rho} \quad (1.6)$$

В пустоте

$$I_{\text{уд.п}} = W_a + \frac{p_a F_a}{n \rho};$$

на расчетном режиме работы сопла, когда $p_a = p_n$:

$$I_{\text{уд}} = W_a$$

Используя уравнение неразрывности $\dot{m} = \rho u d F$, можно показать, что

$$I_{\text{уд}} = I_{\text{уд.п}} - \frac{p_n F_a}{n \rho} = I_{\text{уд.п}} - \frac{p_n}{p_a W_a} \quad (1.7)$$

В (1.7) видны две составляющие удельного импульса тяги: 1) зависящая только от внутрикамерных процессов ($I_{\text{уд.п}}$); 2) связанная с воздействием

окружающей среды $\left(\frac{p_n}{p_a W_a} \right)$. В системе СИ $I_{\text{уд}}$ имеет размерность Н·с/кг = м/с и численно равен эффективной скорости истечения (см. (1.6)).

В соответствии с теоремой количества движения величину $I_{\text{уд}}$ можно рассматривать как приращение количества движения ракеты в результате сгорания 1 кг массы топлива.

В технической системе $I_{y\partial}$ имеет размерность кгс·с/кг. Если $I_{уд}$ определять по весовому расходу $\&$, то легко заметить, что его размерность выражается в секундах, кгс/кгс/с = с:

$$I_{уд} = \frac{P}{\&}$$

В этом случае $I_{уд}$ можно рассматривать как время в секундах, в течение которого двигатель, создающий тягу в I кгс, израсходует I кг веса топлива.

Наряду с удельным импульсом по массовому ($\&$) и весовому ($\&$) расходу топлива иногда используют понятие объемного удельного импульса, определяемого по объемному расходу $\&$:

$$I_{уд.об} = \frac{P}{\&} = I_{уд} \rho$$

где ρ - плотность топлива.

В РДТТ затруднено определение мгновенного значения расхода топлива и, следовательно, мгновенного значения $I_{y\partial}$. Поэтому определяют среднеинтегральное значение за время работы двигателя (τ):

$$\bar{I}_{y\partial} = \int_0^{\tau} P d\tau / \int_0^{\tau} \& d\tau$$

Так как расход топлива за время работы τ составляет

$$\int_0^{\tau} \& d\tau = m_T, \text{ где } m_T \text{ - масса топлива, то } \bar{I}_{y\partial} = \int_0^{\tau} P d\tau / m_T.$$

Ранее отмечалось, что основными проектными параметрами ракеты является дальность полета, зависящая от координат конца активного участка траектории (АУТ), величины вектора скорости в конце АУТ и угла его наклона к местному горизонту. Величину скорости в конце АУТ без учета атмосферы и поля тяготения можно получить из уравнения движения ракеты (1.2).

С учетом $\& = -\frac{dm}{d\tau}$ (1.2) примет вид:

$$m(\tau) \frac{dV}{d\tau} = -\frac{dm}{d\tau} W_{\text{эф}}$$

и

$$dV = -W_{\text{эф}} \frac{dm}{m} = -W_{\text{эф}} d \ln m \quad (1.8)$$

При граничных условиях

$$\begin{aligned} \tau = 0, V = V_0, m = m_0; \\ \tau = \tau_k, V = V_{\text{max}}, m = m_k; \end{aligned}$$

и, полагая $I_{уд.п} = W_{\text{эф}} = \text{const}$, интегрированием (1.8) получим

$$\Delta V_{\text{max}} = V_{\text{max}} - V_0 = W_{\text{эф}} \ln \frac{m_0}{m_k} = I_{уд.п} \ln \frac{1}{1 - \frac{m_T}{m_0}} \quad (1.9)$$

или

$$V_{\text{max}} - V_0 = W_{\text{эф}} \ln \mu_k$$

где $\mu_k = \frac{m_0}{m_k}$ - массовое число ракеты.

Формулу (1.9) получил впервые К.Э. Циолковский.

Так как $m_0 = m_k + m_T$, то при $V_0 = 0$:

$$V_{\max} = W_{\text{эф}} \ln(\kappa_{\text{ц}} + 1), \quad (1.10)$$

где $\kappa_{\text{ц}} = \frac{m_{\text{т}}}{m_{\text{к}}}$ - число Циолковского, относительная масса топлива.

Формула Циолковского определяет максимальную скорость полета одноступенчатой ракеты в конце АУТ без учета воздействия атмосферы и поля тяготения, называемую идеальной.

Для многоступенчатой ракеты идеальная скорость последней ступени в конце АУТ равна сумме приращений идеальной скорости для каждой из ступеней:

$$V_{\max_{\text{к}}} = \sum_{i=1}^n \Delta V_{\max_i}$$

Значение ΔV_{\max_i} рассчитывают при известных значениях $I_{\text{уд.п}_i}$ и μ_{κ_i} для каждой ступени:

$$\Delta V_{\max_i} = I_{\text{уд.п}_i} \ln \mu_{\kappa_i}$$

Из-за действия сил земного тяготения, аэродинамического сопротивления, давления окружающей среды и других причин конечная фактическая скорость ракеты в конце АУТ будет равна:

$$V_{\max_{\phi}} = V_{\max} - \sum_{i=1}^n \Delta V_i,$$

где $\sum_{i=1}^n \Delta V_i$ - сумма потерь скорости из-за действия факторов реального полета.

Расчеты показывают, что гравитационные потери - $\frac{\Delta V_g}{V_{\max}} \cdot 100 = 10 \dots 20\%$, потери

на аэродинамическое сопротивление - $\frac{\Delta V_x}{V_{\max}} \cdot 100 = 3 \dots 5\%$ и потери из-за влияния

атмосферного давления - $\frac{\Delta V_H}{V_{\max}} \cdot 100 = 3\%$

Из анализа отечественных и зарубежных РДТТ следует, что в первом приближении связь максимальной дальности полета ракеты и скорости в конце АУТ может быть выражена зависимостью $L_{\max} = kV_{\max}^n$, где k и n - постоянные коэффициента, зависящие от величины L_{\max} .

При $L_{\max} \leq 500$ км $n = 1$; 500 км $< L_{\max} < 5000$ км $n = 2$; 5000 км $\leq L_{\max} \leq 15000$ км $n = 3$. Необходимый уровень V_{\max} для достижения различных классов ракет приведен на рис. 1.5.

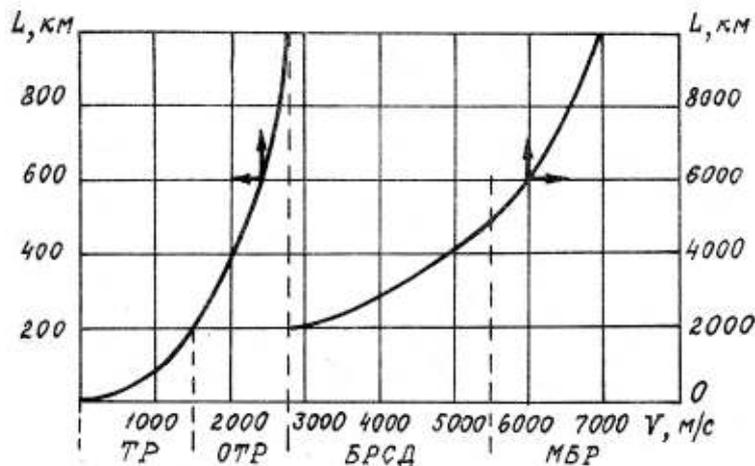


Рис. 1.5. Зависимость дальности полета ракеты от скорости полета в конце АУТ

Взаимосвязь продолжительности АУТ (τ_k) и характерных параметров двигателя и ракеты устанавливается исходя из следующих соображений. При неизменном расходе топлива $\dot{m} = \text{const}$ текущая масса m линейно зависит от времени, следовательно,

$$\frac{1}{\mu} = 1 - \frac{\dot{m}\tau}{m_0} \quad (1.11)$$

Моменту времени τ_k (1.11) соответствует значение массового числа μ_k , а $\dot{m} = \frac{P}{W_{эф}} = \frac{P_0}{I_{уд.0}}$, где P_0 и $I_{уд.0}$ - тяга в удельный импульс тяги в момент старта.

Поэтому

$$\tau_k = \frac{m_0}{\dot{m}} \left(1 - \frac{1}{\mu_k} \right) = \frac{m_0 I_{уд.0}}{P} \left(1 - \frac{1}{\mu_k} \right)$$

В соответствии с законом Ньютона $\frac{P_0}{m_0} = a_0$, где a_0 - ускорение ракеты в идеальных условиях.

В баллистических расчетах вместо абсолютного значения a_0 часто применяют относительную величину

$$b_0 = \frac{a_0}{g_0} = \frac{P}{mg_0} \quad (1.12)$$

Параметр b_0 называют начальной тяговооруженностью ракеты. С учетом (1.12) при $\dot{m} = \text{const}$:

$$\tau_k = \frac{I_{уд.0}}{g_0 b_0} \left(1 - \frac{1}{\mu_k} \right) \quad (1.13)$$

Таким образом, в отличие от идеальной скорости движения ракеты, определяемой двумя параметрами ($I_{уд}$ и μ_k), продолжительность АУТ зависит еще и от параметра b_0 , характеризующего ускорение ракеты и в какой-то мере длительность работы двигателя. Этими параметрами $I_{уд}$, μ_k и b_0 определяется путь, пройденный ракетой в идеальных условиях за время работы двигателя.

Стартовая масса и масса полезной нагрузки ракеты при заданной дальности также связаны с энергетическими характеристиками двигателя. Относительная масса полезной нагрузки - показатель технического совершенства ракеты - определяется сочетанием удельного импульса тяги двигателей, массовых характеристик конструкций и числа ступеней.

Влияние указанных факторов на энергетические возможности ракеты различно. Лишь изменение удельного импульса при сохранении остальных факторов постоянными всегда приводит к однозначному изменению энергетических возможностей, а влияние изменения массовых характеристик или числа ступеней не всегда качественно однозначно и ограничено определенными пределами.

Удельный импульс двигателя при фиксированных других параметрах можно рассматривать в качестве энергетической характеристики топлива с позиций его термодинамической эффективности как источника энергии и рабочего тела. Поэтому на практике для оценки эффективности топлив, выбора оптимальных составов используют в качестве основной характеристики удельный импульс топлива.

Сущность всей характеристики заключается в следующем. Удельный импульс двигателя $I_{уд} = W_a + \left(\frac{P_a - P_H}{\dot{m}} \right) F_a$ зависит при прочих равных условиях от двух составляющих: скорости истечения и соотношения давления потока продуктов сгорания на срезе сопла и давления окружающей среды.

При расчетном режиме истечения ($p_a = p_n$) удельный импульс численно равен максимальной скорости истечения. Из закона сохранения энергии следует, что в этом случае скорость истечения и соответственно удельный импульс двигателя зависят прежде всего от теплопроизводительности топлива, определяемой как разность энтальпии топлива в условиях камеры сгорания и энтальпий продуктов сгорания в условиях среза сопла:

$$I_{уд} = W_a = \sqrt{2(\Delta H_T^{T_0} - \Delta H_{п.сг}^{T_a})} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} R_{уд} T_{\kappa} \eta_t} \quad (1.14)$$

где $\Delta H_T^{T_0}$ - энтальпия топлива при стандартной температуре $T_0=298\text{K}$;

$\Delta H_{п.сг}^{T_a}$ - энтальпия продуктов сгорания при температуре на срезе сопла T_a ;

κ - показатель процесса истечения (изоэнтропы или адиабаты);

$R_{уд}$ - удельная газовая постоянная продуктов сгорания при p_{κ} :

$$R_{уд} = \frac{R}{\mu}$$

R - универсальная газовая постоянная;

$\bar{\mu}$ - средняя молярная масса продуктов сгорания (кг/моль) при p_{κ} , численно равная относительной молекулярной массе;

$$\eta_t = 1 - \left(\frac{p_a}{p_{\kappa}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - \text{термический КПД.}$$

Таким образом, удельный импульс зависит от количества тепла, выделяемого в результате сгорания топлива при фиксированных условиях в камере (p_{κ}) и степени преобразования теплоты в кинетическую энергию потока при фиксированных условиях истечения газов из сопла (p_a , T_a). Следовательно, при фиксированных (заданных) величинах давления в камере сгорания (p_{κ} и соответственно T_{κ}) и на срезе сопла (p_a) удельный импульс тяги двигателя является инвариантной величиной для любого топлива.

Из (1.7) и (1.14) следует, что при истечении продуктов горения в пустоту $p_n = 0$ (при условии $p_a = p_n$ $\eta_t = 1$ и удельный импульс $I_{уд} = I_{уд.п} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} R_{уд} T_{\kappa}}$

имеет максимальное значение, зависит только от состава топлива и условий протекания внутрикамерных процессов (p_{κ} , T_{κ}). В этом случае термин "удельный импульс двигателя" еще в большей степени абстрагируется от параметров двигателя, поскольку не зависит от условий истечения продуктов сгорания из сопла, воздействия окружающей среды и может рассматриваться как "химический" параметр, характеризующий топливо.

На основании изложенного можно определить энергетическую характеристику топлива - теоретический (термодинамический) удельный импульс топлива как погашение импульса тяги двигателя (количества движения ракеты) в результате сгорания 1 кг массы топлива при фиксированных параметрах внутрикамерных процессов и расчетном режиме истечения продуктов сгорания в пустоту.

На практике удельный импульс топлива определяют по зависимости (1.14) с помощью термодинамических расчетов при стандартных условиях: $p_{\kappa} = 4,0$ или $7,0$ МПа и $p_a = 0$, а также $p_a = 0,1$ или $0,02$ МПа. При этом экспериментальный удельный импульс тяги РДТТ отличается от термодинамического удельного импульса топлива на величину энергетических потерь в двигателе, которые могут достигать $\sim 6\%$.

Из выражения для пустотного удельного импульса

$$I_{уд.п} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} R_{уд} T_{\kappa}} \sim \sqrt{\frac{T_{\kappa}}{\mu}} \quad (1.15)$$

следует, что $I_{уд}$ топлива зависит при прочих равных условиях от величины тепловыделения, обеспечивающего получение энергии ускорения (кинетической энергии), и молекулярной массы продуктов сгорания. При этом молекулы с малой молекулярной массой легче разгоняются в сопле, в результате чего достигается

большая скорость истечения. Из (1.15) следует, что с повышением температуры продуктов сгорания $T_{уд}$ возрастает. Однако влияние T_K на эффективность РТ неоднозначно, так как повышение ее влечет за собой и нежелательные последствия, в частности усиление теплозащиты, вследствие чего увеличивается пассивная масса двигателя. Таким образом, достижение максимального значения $T_{уд}$, требует компромиссного выбора между максимальным тепловыделением и минимальной молекулярной массой продуктов сгорания. Температура горения зависит не только от теплового эффекта химических реакций, но и от теплоемкости продуктов сгорания

$$T_K = \frac{\Delta H}{\bar{C}_P},$$

где \bar{C}_P - средняя теплоемкость продуктов сгорания при постоянном давлении (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Средняя теплоемкость некоторых продуктов сгорания

Газы	\bar{C}_P , кДж/кг·град	Газы	\bar{C}_P , кДж/кг·град	Газы	\bar{C}_P , кДж/кг·град
H ₂	16,2155	N	1,4855	CO	1,2351
H ₂ O	2,5937	O	1,3095	N ₂	1,2230
OH	1,9506	CO ₂	1,2732	NO	1,1706

Следовательно, чем больше \bar{C}_P , тем ниже T_K при одной и той же теплопроизводительности топлива.

Таким образом, при близкой теплопроизводительности температура сгорания топлива будет тем ниже, чем больше отношение $\frac{H}{C}$ в нем.

Нежелательным последствием высокой T_K является также термическая диссоциация продуктов сгорания, протекающая с затратами тепловой энергии. В результате этого потенциальные возможности топлива с большой теплотой сгорания реализуются не полностью. И напротив, если продукты сгорания обладают высокой стабильностью (высокой энергией диссоциации), то они могут быть нагреты до высокой температуры даже в случае невысоких значений тепловых эффектов реакций горения.

Убедительным примером этого является сгорание ядовитого газа дициана (CN)₂ в кислороде. При сгорании в условиях полного окисления до CO₂ и H₂ тепловой эффект составляет 9400 кДж/кг, а из-за сильной диссоциации CO₂ температура горения не превышает 3773К. При сгорании с недостатком кислорода образуется оксид углерода. Несмотря на более низкий тепловой эффект (6300 кДж/кг), в этом случае благодаря высокой стабильности CO температура достигает 5073К.

Исследование бинарных систем показало, что в системах -O-F, -NH, -N-Cl при 1000...5000К мольное содержание бинарных соединений не превышает 0,1%. В системах H-F и H-Cl основными соединениями при температурах, характерных для ракетных двигателей, являются газы HF и HCl. Лишь 10% мольных HF диссоциируют при T > 4000К (рис. 1.6).

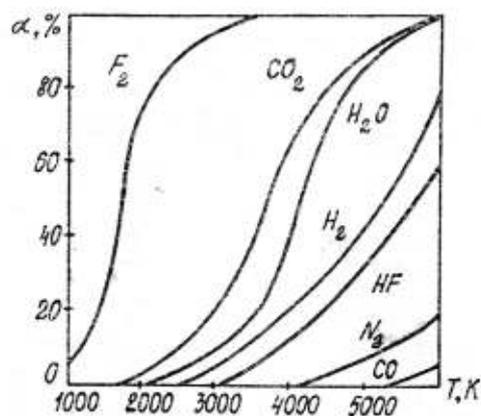


Рис. 1.6. Зависимость степени диссоциации газов от температуры.

В системе Н-О-диссоциация основного продукта $H_2O(g)$ начинается при 2000К; в условиях камеры сгорания ($p_k = 70 \cdot 10^5$ Па при 3000К) и с повышением температуры она протекает интенсивнее, чем диссоциация двухатомных газов (см. рис. 1.6). Содержание $H_2O(g)$ при 4000К составляет 60% мольных, а при 5000К остается лишь 9%.

При сгорании углерода наиболее важным продуктом является оксид углерода, который исключительно термически стабилен. Он не диссоциирует до 5000К и при высоких давлениях. Дioxid углерода диссоциирует на CO и O , начиная с 2000К.

С повышением давления степень диссоциации продуктов сгорания уменьшается и T_k повышается. Следует иметь в виду, что при диссоциации уменьшается молекулярная масса продуктов сгорания, что частично компенсирует уменьшение $I_{уд}$ из-за потерь теплопроизводительности. Кроме того, компенсация происходит также вследствие частичной рекомбинации (ассоциации) продуктов диссоциации при их расширении в сопле и снижения температуры. Таким образом, энергия, затраченная на диссоциацию, частично превращается в кинетическую энергию газа. Чем выше степень рекомбинации, тем выше энергетические характеристики топлива. Это увеличение зависит от состава топлива, температуры в камере сгорания, энергии связей диссоциированных молекул.

Следовательно, склонность к быстрой и возможно более полной рекомбинации в сопле диссоциированных молекул продуктов сгорания - важное требование к ракетному топливу.

Совместное влияние T_k и $\bar{\mu}$ или $R_{уд}$ на $I_{уд}$ отчетливо проявляется при различных значениях коэффициента обеспеченности топлива окислительными элементами (α) или кислородного баланса. При сгорании топлив с $\alpha < 1$ (с отрицательным кислородным балансом), несмотря на снижение T_k из-за неполного энерговыделения, удельный импульс может увеличиться благодаря уменьшению молекулярной массы продуктов сгорания (вместо $CO_2 - CO$ и вместо $H_2O - H_2$). По этой причине современные ТРТ имеют $\alpha \approx 0,5 \dots 0,6$.

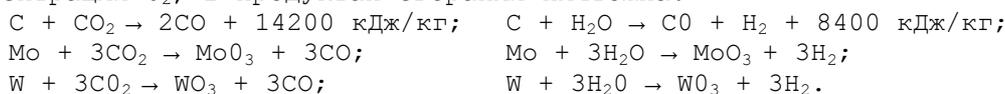
Таким образом, обеспечение высоких энергетических характеристик РТ ($I_{уд}$) может быть достигнуто повышением теплопроизводительности (энтальпии топлива), снижением молекулярной массы и повышением термостабильности продуктов сгорания.

При близких значениях $I_{уд}$, предпочтение необходимо отдавать топливам с меньшим значением T_k , что обеспечивается повышенным содержанием в топливе атомов водорода по сравнению с углеродом и оптимальным значением коэффициента обеспеченности окислительными элементами ($\alpha_{opt} < 1$). Правомерность этого требования подтверждается наличием реальных РТ с близкими $I_{уд}$ и T_k , отличающимися на величину до 800 К и, наоборот, различающимися по величине $I_{уд}$ на примерно 200 Н·с/кг при близких значениях T_k .

Следует отметить, что состав и температура продуктов сгорания, зависящие от α , оказывают также влияние на массу конструкции и соответственно коэффициент массового совершенства РДТТ. Это обусловлено тем, что масса ТЭП элементов при прочих равных условиях зависит от скорости его уноса в процессе

работы двигателя. Унос материалов ТЭП связан с окислением углерода композиционных материалов кислородсодержащими продуктами сгорания (O_2 , CO_2 , H_2O и др.), особенно при $T_K > 2000K$, и тугоплавких металлов (W , Mo) при $T_K > 900K$.

Определяющими являются реакции углерода и металлов с CO_2 и H_2O , так как концентрация O_2 , в продуктах сгорания ничтожна:



Установлено, что при постоянной температуре скорость уноса материала практически линейно зависит от некоторого параметра V_m выступающего в качестве массодвижущей силы и именуемого окислительным потенциалом продуктов сгорания

топлива. В частности, в диффузионном режиме окисления $\dot{m} = \frac{\alpha}{C_p} V_m (L_{ei})^{0.7}$, где α

- коэффициент теплоотдачи; C_p - теплоемкость; L_e - число Льюиса. Величина параметра V_m определяется содержанием H_2O и CO_2 в продуктах сгорания. При оценке массовой скорости уноса углерода, содержащегося в ТЭП, окислительный потенциал продуктов сгорания топлива рассчитывают по зависимости

$$V_m = M_C \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{M_i},$$

где M_C и M_i - молярная масса углерода и i -го активного продукта сгорания;

C_i - массовая доля i -го окисляющего продукта.

При взаимодействии продуктов сгорания РТТ с углепластиком образуются газообразные продукты пиролиза связующих. Поэтому в расчете V_m необходимо учитывать "вдув" этих газов.

Таким образом, с позиций обеспечения меньшей массы конструкции РДТТ (массы ТЭП) при прочих равных условиях окислительный потенциал продуктов сгорания топлив V_m должен быть возможно меньшим. Современные СРТТ с алюминием имеют $V_m = 0,025...0,028$, а топлива без алюминия - $V_m = 0,25...0,27$.

Из взаимосвязи характеристик ракеты, двигателя и топлива следует, что наряду с удельным импульсом существенное влияние на проектные параметры ракеты оказывает плотность топлива. Применение топлив с различной плотностью приводит к изменению и относительной массы топлива $K_{ц}$ и соответственно массового числа ракеты μ_K . С повышением плотности увеличивается $K_{ц}$ (μ_K) и при прочих равных условиях в соответствии с формулой Циолковского увеличивается скорость ракеты в конце АУТ.

Если рассматривать различные топлива, то удельный импульс и плотность являются независимыми параметрами. Влияние их на характеристики ракеты неоднозначно и зависит от многих факторов. Так, вклад $\Delta I_{уд}$ и $\Delta \rho$ в изменение дальности полета зависит от величины дальности, массогабаритных характеристик ракеты, высотности ступени. На рис. 1.7 показано изменение дальности полета ΔL баллистической ракеты при изменении $I_{уд}$.

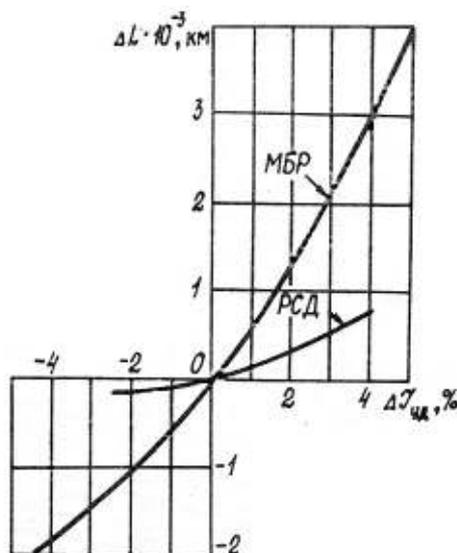


Рис. 1.7 Зависимость приращения дальности полета ракеты от приращения удельного импульса топлива

При фиксированной дальности полета увеличение $I_{уд}$ позволяет повысить массу полезной нагрузки. Для ракет-носителей космических объектов больший $I_{уд}$ при прочих равных условиях обеспечивает более высокую орбиту. При фиксированной дальности или высоте полета и массе полезной нагрузки повышение $I_{уд}$ обеспечивает уменьшение стартовой массы ракеты.

Влияние плотности топлива в зависимости от различных факторов оценивают исходя из следующего:

если заданы объем топлива v_T и конечная масса ракеты m_K , тогда

$$\mu_K = \frac{m_K + m_T}{m_K} = 1 + \frac{v_T}{m_K} \rho_T = 1 + \sigma_K \rho_T,$$

следовательно,

$$V_{max} = I_{уд} \ln(1 + \sigma_K \rho_T)$$

где σ_K - коэффициент конструктивного совершенства, определяющий при заданной плотности массу топлива, которую можно разместить на ракете.

Можно показать, что

$$\frac{\Delta V}{V_{max}} = \frac{\Delta I_{уд}}{I_{уд}} + C \frac{\Delta \rho_T}{\rho_T} \quad (1.16)$$

здесь $C = \sigma_K \rho_T / (1 + \sigma_K \rho_T) \ln \mu_K = m_{отн} / \ln(1 - m_{отн})$,

где $m_{отн} = m_T / m_0$ - относительное содержание топлива на ракете (массовая доля)

Зависимость C от $m_{отн}$ показана на рис.1.8. С возрастанием $m_{отн}$ C уменьшается, что в соответствии с (1.16) означает уменьшение влияния ρ_T на V_{max} . При малых $m_{отн}$ характерных для первых ступеней ракет и стартовых ускорителей, влияние ρ_T соизмеримо с влиянием $I_{уд}$. При больших $m_{отн}$, характерных для верхних ступеней ракет, увеличение плотности менее выгодно, чем увеличение удельного импульса. Совместно влияние $I_{уд}$ и массовой доли топлива показано на рис. 1.9 (более подробно этот вопрос рассмотрен в § 4.1).

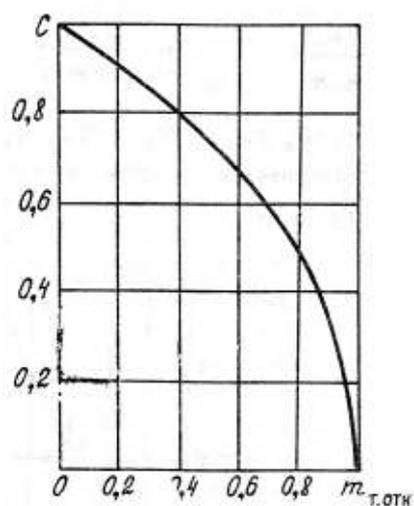


Рис. 1.8. Зависимость параметра C от массовой доли топлива

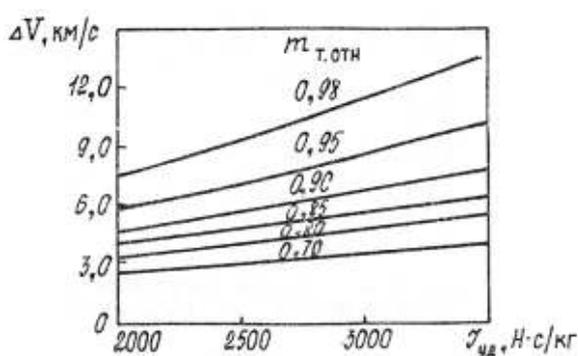


Рис. 1.9. Зависимость приращения идеальной скорости полета ракеты от удельного импульса и массовой доли топлива

Таким образом, из взаимосвязи основных характеристик ракет следует, что энерго-массовые характеристики топлив должны обеспечивать максимальные энергетические характеристики РДУ и ступени ракеты в условиях массовых, габаритных и эксплуатационных ограничений. При ограничении дальности ракеты обеспечивать доставку максимальной массы полезной нагрузки.

Эти требования обеспечиваются высоким термодинамическим удельным импульсом и плотностью топлива. Для достижения высокого $I_{уд}$ топливо должно иметь высокую энтальпию образования, а продукты сгорания - низкую энтальпию, высокие удельную газовую постоянную (малую молекулярную массу), термостабильность и способность диссоциированных молекул к рекомбинации. При близких значениях $I_{уд}$ температура и окислительный потенциал продуктов сгорания в камере двигателя должны быть возможно меньшими. Для достижения высокого уровня практического удельного импульса (минимальных потерь $I_{уд}$) в составе продуктов сгорания топлива в двигателе должно быть возможно меньшее содержание и размер частиц конденсированной фазы.

1.2.2 Эксплуатационные и производственно-экономические требования к ракетным топливам

Эксплуатационные требования предусматривают наличие определенных физико-химических характеристик, определяющих возможности хранения и эксплуатации топлив или их компонентов. К топливам различного агрегатного состояния предъявляются различные эксплуатационные требования, однако среди этих требований имеются и общие, относящиеся ко всем видам топлив.

К общим требованиям относится возможность длительного хранения и эксплуатации в особых условиях топлив и их компонентов. Основными из них являются: физическая стабильность, химическая и радиационная стойкость, отсутствие коррозионной активности по отношению к конструкционным материалам, определенная температура фазового и полиморфного перехода, чувствительность к механическим воздействиям и восприимчивость к детонации.

Физическая стабильность есть способность топлива или его компонентов сохранять свое агрегатное состояние и состав в условиях хранения и транспортирования. Для жидких топлив и их компонентов – это отсутствие расслаивания, выпадения осадков, испарение и выкристаллизация, для твердых – исключение изменений состава по слоям, поглощения влаги, улетучивания составляющих компонентов, изоморфных переходов. Топлива и их компоненты должны иметь возможно более широкий температурный диапазон физической стабильности. Малая физическая стабильность влечет за собой ухудшение баллистических и эксплуатационных характеристик.

Существенным в обеспечении физической стабильности топлив и их компонентов является подбор соответствующих условий хранения. Так, например, для сохранности криогенных топлив применяют резервуары и трубопроводы с теплоизоляцией, а компонента, склонные к поглощению влаги и газов из атмосферы, изолируют от контакта с нею. Для твердых топлив, изменяющих свою структуру при изменении температуры, обеспечивают термостатирование при хранении и перевозках.

Химическая стойкость – это свойство топлива и его компонентов сохранять свой химический состав в допустимых пределах в условиях хранения и транспортирования. Ракетные топлива являются химически активными соединениями и поэтому химическое взаимодействие с компонентами окружающей среды и внутри топлив между отдельными составляющими – процесс весьма вероятный. Такое взаимодействие приводит к газовыделению и изменению химического состава.

Процесс медленного разложения топлив и его компонентов подразделяется на две стадии:

а) начальная стадия, описываемая, как правило, уравнениями кинетического распада первого или нулевого порядка;

б) стадия автокаталитического разложения.

Автокаталитическое разложение особенно опасно и происходит в том случае, если в топливе и его компонентах накапливается значительное количество активных продуктов разложения. Для подавления автокаталитических реакций в состав топлив вводят специальные добавки. Например, каталитически активным продуктом разложения баллиститов и пироксилиновых порохов является оксид азота NO. Окисляясь кислородом, NO переходит в NO₂; в свою очередь, NO₂ окисляет исходное вещество и вызывает его разложение с образованием NO и т.д. Поэтому в качестве стабилизаторов химической стойкости хорошо зарекомендовали себя добавки, имеющие слабо выраженные основные свойства (централиты, дифениламин и т.п.), которые связывают образующиеся окислы азота и удаляют их из зоны реакций.

Скорости реакций первичного распада уменьшают в основном путем снижения температуры хранения.

Реакции медленного превращения топлив описываются на основании общих положений химической кинетики через энергию активации E и химико-кинетическую константу K_∞:

$$K_T = K_\infty e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.17)$$

где E и K_∞ определяют экспериментально для конкретных образцов топлив или его компонентов в выбранном температурном интервале; зная энергию

активации и константу K_{∞} , можно существенно сократить сроки испытания, проводя их при более высокой температуре.

Порядок и условия проведения испытаний на химическую стойкость определяются соответствующими ГОСТами и другими руководящими документами. Все методы испытаний можно подразделить на две группы:

а) методы, при которых определяют время, потребное для разложения заданной доли веществ (0,1%, 1% и т.п.);

б) методы, при которых определяют время начала интенсивного разложения.

В обоих случаях химическая стойкость считается тем выше, чем больше найденный промежуток времени.

Физическая стабильность и химическая стойкость определяют гарантийные сроки хранения и эксплуатации. В первом случае подразумевается календарная продолжительность хранения и транспортирования топлив и их компонентов, в течение которой гарантируется соответствие качества их установленным нормам. Во втором – календарная продолжительность эксплуатации топлив и их компонентов.

На физическую стабильность и химическую стойкость ракетных топлив влияет облучение ионизирующим излучением (ИИ). Действию ИИ ракетные топлива подвергаются при радиографии (радиометрии), эксплуатации в радиационных полях ядерной энергетической установки и космического пространства, а также возможно интенсивное облучение в случае применения ядерного оружия в качестве средства поражения ракетно-космической техники.

Радиационная стойкость (РС) ракетных топлив, зарядов РДТТ – это способность их сохранять свои параметры в пределах установленных норм при и после воздействия ионизирующего излучения. Количественной оценкой радиационной стойкости ракетных топлив установлена предельно допустимая доза облучения (ПДД). Она измеряется в Грехах (Гр). Один грей соответствует энергии ИИ в один джоуль, поглощенной массой вещества, равной одному килограмму.

За предельно допустимую дозу облучения принимают максимальную поглощенную дозу, при которой не происходит изменений характеристик твердых ракетных топлив (зарядов) в пределах точности применяемых методов испытаний. Значение ее обычно устанавливают с двукратно запасом по отношению к реально найденным величинам в связи с возможными погрешностями определения уровней радиационных воздействий, задаваемых в ТЗ. Как правило, точность расчетных и экспериментальных оценок при определении уровней радиации не превышает $\pm 30\%$.

Компоненты жидких топлив и заряды из твердых ракетных топлив допускаются к эксплуатации в условиях радиационного воздействия, если суммарно поглощенная доза равна или ниже ПДД. В отдельных случаях, если заранее предусмотрены некоторые изменения свойств, допускается превышение ПДД.

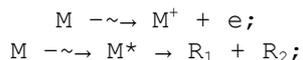
Таким образом, для определения сохраняемости компонентов ЖРТ и зарядов ТРТ в условиях облучения необходимо сопоставить значение ПДД с предполагаемой или полученной величиной поглощенной дозы.

Основными параметрами, изменение которых характеризует РС РТ, являются наиболее чувствительные к воздействию излучения. Для ЖРТ – это изменение состава и газовыделение, для ТРТ – это физико-механические характеристики (предел прочности, относительная деформация, модуль упругости), плотность, скорость горения, термостойкость.

Совокупность радиационно-химических превращений в веществе под воздействием ИИ подразделяется на первичные и вторичные процессы радиолиза.

Первичные процессы радиолиза в ракетном топливе имеют физический характер, протекают в короткое время (до 10^{-3} с) и заканчиваются образованием молекулярных ионов и свободных радикалов. Вид излучения мало влияет на характер превращения ракетного топлива, так как основное действие на превращение оказывают вторичные электроны, образующиеся в массе ракетного топлива при прохождении через него ИИ.

Схематично первичные процессы можно представить в виде следующих превращений:



здесь M - молекула топливного вещества; M^+ - молекулярный ион; M^* - возбужденная молекула; R_1 и R_2 - свободные радикалы; e - вторичные электроны; волнистая стрелка обозначает воздействие на вещество ИИ.

В радиационной химии количество изменений в веществе под действием ИИ принято выражать радиационно-химическим выходом G , т. е. количеством молекул, ионов или химических связей, претерпевших под действием излучения то или иное изменение при поглощении энергии 100 эВ ($1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж). Практически независимо от состава топлива в первичных процессах на 100 эВ поглощенной энергии ИИ образуется 3..4 иона и 6..7 возбужденных молекул.

Во вторичных процессах радиолиза происходит химическое превращение топлива с участием молекулярных ионов и свободных радикалов. Характер и глубина превращения зависят от природы и агрегатного состояния ракетного топлива. Если все активные частицы, образовавшиеся в первичном процессе, вступают в реакцию и дадут конечные молекулярные продукты радиолиза, то G для них будет около 10..15. Однако на практике G оказывается и меньше и больше этой величины. В случае снижения G происходит рекомбинация первичных радикалов и восстановление молекул исходного вещества.

Увеличение радиационно-химического выхода конечных продуктов радиолиза обусловлено вторичными реакциями и часто носит цепной или автокаталитический характер. В табл.1.5 приведены ПДД твердых топлив и их компонентов. Изменение скорости горения взаимосвязано с изменением плотности топлива и начинается, как правило, при поглощенных дозах, на порядок больших по сравнению с дозами механических повреждений: $D_{гор} \approx 10D_{мех}$.

Таблица 1.5

Предельно допустимые дозы излучения твердых топлив и их компонентов

Топливо, компонент	Определяющий параметр	ПДД, кГр
Гексоген, октоген	Изменение состава	50
Перхлорат аммония	Изменение состава	7,5
Нитраты целлюлозы	Изменение молекулярной структуры	10
АДА	Изменение состава, газовыделение	1
Гидрид алюминия	Газовыделение	30
Баллиститные ТТ без металла	Ухудшение МХ	5..25
Баллиститные ТТ с металлом	Ухудшение МХ	5
Пироксилиновый порох	Изменение молекулярной структуры	5
Бутилкаучуковые СТТ с ПХА	Ухудшение МХ	1
Полибутадиеновые СТТ с ПХА	Ухудшение МХ	5..10
Полибутадиеновые СТТ с ПХА и АДА	Ухудшение МХ, газовыделение	1
Полибутадиеновые СТТ с ПХА и октогеном	Ухудшение МХ	30..40
Тиокольные СТТ с ПХА	Ухудшение МХ	30
Крепящий слой - СТТ	Ухудшение механических характеристик топлива или вещества	1..50
Стеклопластик	Разрушение структуры, расслоение	50

Такие свойства топлив, как теплостойкость, теплопроизводительность и др., изменяются при существенно больших дозах и, как правило, не определяются.

Радиационная стойкость ракетных твердых топлив может быть увеличена введением в их состав веществ - антирадов. Механизм действия антирадов различен. Это либо снижение выхода реакционноспособных парамагнитных центров (свободных радикалов), либо нейтрализация действия окислительных веществ - продуктов радиолитического распада, либо снижение эффекта деструкции продуктов радиолитического распада.

По месту нахождения антирада в структуре топлива может быть либо эффект воздействия на радиолитический окислитель, металлического горючего либо антирад ингибирует термоокислительную деструкцию связующего. Антирад вводится в количестве, не превышающем 1%, а радиационная стойкость топлива увеличивается в среднем в 5...10 раз.

Ракетные топлива и их компоненты, являясь взрывчатыми материалами, способны к взрывчатому превращению (ВП) в форме горения или взрыва (детонации). Взрывчатое превращение - это сложный физико-химический процесс перехода исходной системы в конечные продукты химических реакций. Основу этого процесса составляют быстрые экзотермические реакции разложения и окисления.

Для твердых ракетных топлив установлен комплекс взрывчатых характеристик: чувствительность к механическим воздействиям - удару (на копре), трению неударного характера, трению при ударном сдвиге, механической обработке на токарном станке;

критическое давление возбуждения детонации;

критический диаметр детонации;

скорость взрывчатых превращений;

тротильный эквивалент (для детонации и взрывного горения);

устойчивость горения зарядов;

чувствительность к электрическому разряду.

Для ЖРТ указанные взрывчатые характеристики не характерны. Они в основном не чувствительны (за исключением монотоплив) к механическим воздействиям, не детонируют. Жидкие ракетные топлива и их компоненты пожаровзрывоопасны. Перечень показателей, характеризующих пожаровзрывоопасность веществ, включает более двадцати наименований. Однако для краткости изложения ограничимся следующими:

группа горючести;

температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения;

концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения).

Горючесть - это способность вещества или материала к горению. По горючести РТ подразделяют на три группы:

негорючие - компоненты РТ, не способные к горению в воздухе;

трудногорючие - компоненты РТ, способные возгораться в воздухе от источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после удаления источника зажигания;

горючие - ракетные топлива и их компоненты, способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. Из этой группы топлив выделяют легковоспламеняющиеся, способные воспламеняться от кратковременного (до 30 с) воздействия источника зажигания с низкой энергией (пламя спички, искра и т.п.).

Температура вспышки - это самая низкая температура горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого горения. Величина температуры вспышки определяет степень пожароопасности топлива.

Температура воспламенения - это наименьшая температура, при которой в условиях специальных испытаний топливо выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает пламенное горение.

Температура самовоспламенения - это самая низкая температура топлива, при которой в условиях специальных испытаний происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающихся пламенным горением. Данные о температуре самовоспламенения служат для оценки пожароопасности топлив и их компонентов.

Нижний концентрационный предел распространения пламени (предел воспламенения) - это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой, выраженная в процентах или в г/м³, ниже которой смесь становится неспособной к распространению пламени.

Верхний концентрационный предел распространения пламени - это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой, выше которой смесь становится неспособной к распространению пламени.

Ракетные топлива и их компоненты в большинстве своем являются токсичными веществами. Степень токсичности топлива и его компонентов характеризуется предельно допустимой концентрацией (ПДК) - максимальным количеством вещества в единице объема воздуха или воды, которое при ежедневном воздействии на организм в течение длительного времени не вызывает в нем патологических изменений, а также не нарушает нормальной жизнедеятельности человека.

Величина ПДК характеризует степень опасности компонентов топлива при определенных путях поступления их в организм: чрезвычайно опасные, если ПДК в воздухе рабочей зоны менее 0,1 мг/м³; высокоопасные - (0,1-1) мг/м³; умеренно опасные - (1,1-10) мг/м³; малоопасные, если ПДК превышает 10 мг/м³.

Наряду с указанными к ракетным топливам предъявляются следующие производственно-экономические требования:

наличие широкой отечественной сырьевой базы для получения исходных веществ;

существование больших производственных мощностей для изготовления топлив и их компонентов и налаженное их производство;

низкая стоимость топлива и его компонентов.

Выполнение этих требований обеспечивает независимость страны от иностранного рынка и случайностей выхода из строя части источников сырья или производственных мощностей. Кроме этого, при оценке производственно-экономических показателей топлива важно, чтобы исходные вещества и сами компоненты топлив имели широкое применение в народном хозяйстве.

Пример 1. Рассчитайте, во сколько раз сократится срок испытания на химическую стойкость компонента топлива, если $E = 200$ кДж/моль. Средняя температура эксплуатации топлива - 20°C, температура испытания - 50°C.

Решение. Найдем увеличение удельной скорости химического изменения топлива при нагревании. Согласно (I.17) отношение скоростей реакции при выбранных температурах будет

$$\frac{K_T'}{K_T''} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right)}$$

После логарифмирования получаем

$$\ln \frac{K_T'}{K_T''} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right) = \frac{200000}{8,31} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{323} \right) = \ln \frac{K_T'}{K_T''} = 7,45$$

Отсюда получаем $\frac{K_T'}{K_T''} \approx 1740$

Поскольку $K_T = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$, то $\frac{K_T'}{K_T''} = \frac{\Delta \tau''}{\Delta \tau'} = 1740$, т.е.

срок испытания сократится в 1740 раз.

Пример 2. Рассчитать, на сколько изменится содержание компонента топлива, имеющего $M = 100$, если радиационно-химический выход при его облучении равен 100, а доза облучения - 100 кГр.

Решение. Доза в 1 кГр соответствует поглощению 1 кг компонента топлива 1 кДж энергии ИИ. Поскольку радиационно-химический выход равен 100 молекулам на $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж, то на поглощенную дозу число разложившихся молекул будет составлять

$$n = \frac{100 \cdot 100 \cdot 10^3}{1,6 \cdot 10^{-17}} = 6,25 \cdot 10^{23} \text{ молекул}$$

Учитывая число Авогадро и молекулярную массу компонента, будем иметь массу разложившегося компонента

$$g = \frac{n \cdot 100}{N_A} = \frac{6,25 \cdot 10^{23} \cdot 100}{6,025 \cdot 10^{23}} = 104 \text{ г}$$

От исходной массы компонента это будет составлять

$$\frac{104 \cdot 100}{1000} = 10,4\%$$

Вопросы к § 1.2

1. Определите понятие "химическая стойкость ракетного топлива".
2. В чем заключается механизм действия стабилизаторов химической стойкости?
3. Что означает ПДД, в каких единицах она устанавливается?
4. Что входит в понятие "первичные и вторичные процессы радиолиза"?
5. Чем характеризуется пожаровзрывоопасность ракетных топлив?
6. Чем характеризуется экологическая опасность ракетных топлив?
7. Каковы теоретические предпосылки для сокращения времени испытаний на химическую стойкость ракетных топлив?
8. Каков физический смысл удельного импульса РТ?
9. От каких характеристик топлива зависит удельный импульс РТ?
10. На какие характеристики двигателя и ракеты влияют энергомассовые характеристики топлива?
11. Рассчитайте удельный импульс ТРТ, если его энтальпия $\Delta H_{298}^0 = -1300$ кДж/кг, а энтальпия продуктов сгорания на срезе сопла $\Delta H_{Ta}^{Pa} = -4500$ кДж/кг. Режим истечения - расчетный.

Глава 2

Жидкие ракетные топлива

2.1. ПРИНЦИПЫ УСТРОЙСТВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА В ЖРД.

Жидкостным ракетным двигателем (ЖРД) называют реактивный двигатель, работающий на топливе, компоненты которого подаются в камеру сгорания в жидком состоянии. При этом топливо может состоять либо из двух компонентов - окислителя и горючего, либо из одного компонента. Но в обоих случаях оно выполняет функции энергоносителя и рабочего тела. В топливных баках оно может находиться как в жидком, так и в загущенном состоянии - тиксотропное топливо. МРД является частью жидкостной ракетной двигательной установки, в состав которой, кроме двигателя, входят топливные баки с агрегатами наддува и вспомогательные устройства. Различают двигательные установки с вытеснительной и насосной системами подачи топлива.

На рис. 2.1 показана схема ЖРД с вытеснительной системой подачи топлива. Принцип действия системы подачи заключается в следующем. В баки с окислителем 4 и горючим 5 поступает газ, вытесняющий компоненты топлива через отсежные клапаны 2, 3 а камеру двигателя I. Давление в баках поддерживается постоянным при помощи редуктора 6. Источником газа могут быть баллоны с воздухом или азотом 7 (воздушный аккумулятор давления ВАЛ), газогенератор, работающий на жидком топливе (жидкостной аккумулятор давления ЖАД), газогенератор с зарядом твердого топлива (пороховой аккумулятор давления ПАД).

Преимущество рассматриваемой системы подачи компонентов топлива перед насосной состоит в простоте конструкции, недостаток в утяжелении баков вследствие нагрузки давлением, превышающим давление в камере. Это сужает область применения ДУ с вытеснительной системой подачи до малых значений тяги. При больших значениях тяги масса ЖРД с вытеснительной системой подачи оказывается больше, чем масса ДУ с насосной системой подачи.

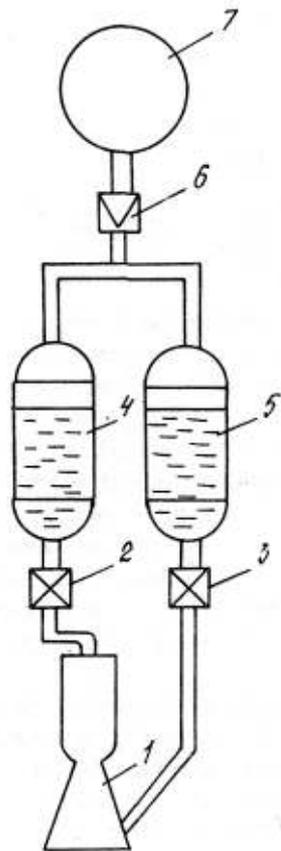


Рис. 2.1. Схема ЖРД с вытеснительной системой подачи:
 1 - камера йРД;
 2, 3 - отсечные клапаны топлива; 4, 5 - топливные бани;
 6 - редуктор;
 7 - воздушный аккумулятор давления

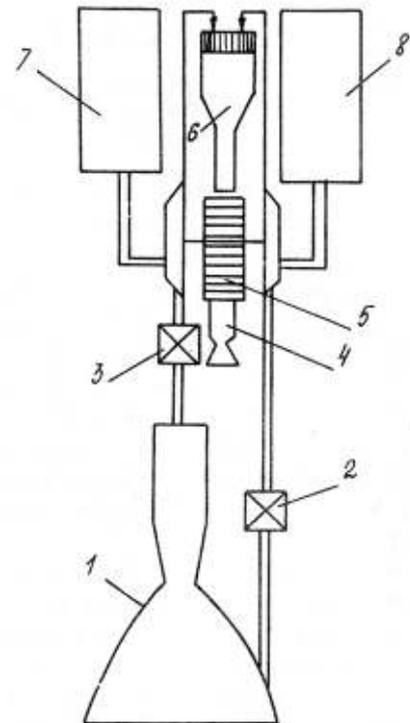


Рис. 2.2. Схема ЖРД без дожигания продуктов газогенерации:
 1 - камера ЖРД; 2,3-отсечные клапаны топлива; 4 - выхлопной патрубок турбины;
 5 - ТНА; 6 - жидкостной газогенератор;
 7 - бак горючего;
 8 - бак окислителя

Более распространенной является насосная система подачи, при которой компоненты топлива подаются с помощью насосов. Вращение насосов производится турбиной, работающей на газе, получаемом из исходных веществ с помощью газогенераторов. Отработанный на турбине газ выбрасывается либо в атмосферу (ЖРД без дожигания продуктов газогенерации), либо поступает в камеру двигателя (ЖРД с дожиганием продуктов газогенерации).

Схема ЖРД без дожигания (рис. 2.2) энергетически менее выгодна, чем ЖРД с дожиганием, так как химическая энергия топлива используется не полностью. В схеме ЖРД с дожиганием (рис. 2.3) продукты газогенерации после турбины поступают в камеру сгорания, где они догорают при оптимальном соотношении компонентов топлива, когда обеспечивается более полное выделение химической энергии.

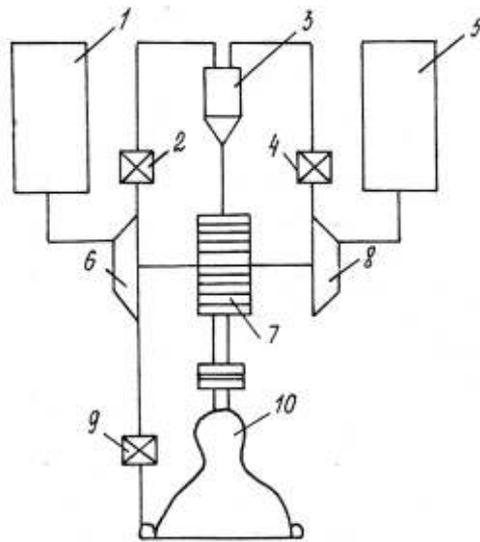


Рис. 2.3. Схема ЖРД с дожиганием продуктов газогенерации:
 1 - бак окислителя; 2, 4, 9 - отсечные клапаны; 3 - жидкостной газогенератор;
 5 - бак горючего; 6 - насос окислителя; 7 - турбина; 8 - насос горючего; 10 -
 камера ЖРД

Во всех типах ЖРД энергетические возможности топлива реализуются в камере сгорания, которая является главным и самым ответственным элементом двигателя. Камеры сгорания бывают различной геометрической формы: цилиндрические, сферические, грушевидные и др. Камера двигателя состоит из трех основных частей (рис. 2.4): смесительной (форсуночной) головки 1, цилиндрической части (собственно камеры сгорания) 2 и расширяющегося сопла 3.

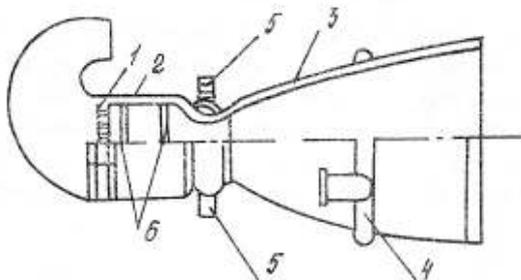


Рис. 2.4. Камера ЖРД:
 1 - смесительная головка; 2 - цилиндрическая часть; 3 - сопло; 4 -
 коллектор охлаждения; 5 - узел крепления; 5 - пояса завесы.

Рабочий процесс в камере ЖРД складывается из элементарных процессов (этапов), основными из которых являются:

- распыление компонентов топлива на капли и первоначальное распределение их в камере сгорания (макроперемешивание);
- прогрев и испарение капель;
- перемешивание паров горючего и окислителя (микроперемешивание);
- химическое взаимодействие между молекулами горючего и окислителя (собственно горение);
- выравнивание состава и параметров продуктов сгорания (давления, температуры, плотности и др.);
- истечение продуктов сгорания из сопла.

Перечисленные элементарные процессы совершаются не в строгой последовательности один за другим, а в большинстве своем параллельно, оказывая временное влияние друг на друга. Однако обычно по характеру протекающих процессов камеру сгорания делят на четыре зоны по ее длине (рис. 2.5).

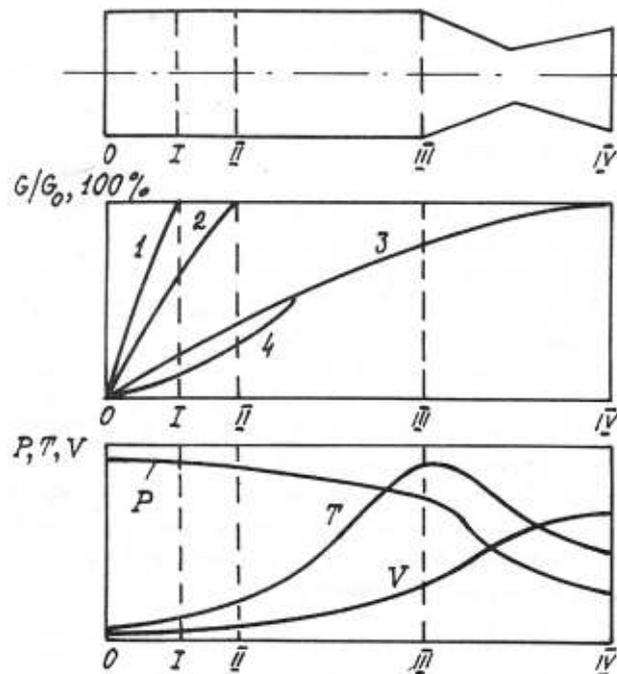


Рис. 2.5. Схема протекания процессов в камере сгорания ЖРД:
 G/G_0 - относительное количество израсходованного топлива;
 P, T, V - давление, температура и объем газов; 1 - распыливание; 2 -
 испарение; 3 - смешение; 4 - химические реакции

В первой зоне (0-I) происходят распыл топлива через форсунки при высоком давлении, а также его испарение и смещение капель топлива.

Вторая зона (I-II) - это зона подогрева, испарения и смешения компонентов ракетного топлива, а также протекания предпламенных химических реакций и частичного горения топлива.

В третьей зоне (II-III) сгорает большая часть топлива. Это зона смешения компонентов топлива и протекания интенсивных химических реакций, определяющих основные параметры процесса горения топлива.

Четвертая зона (III-IV) - зона сопла, в которой происходит догорание топлива, расширение и ускорение истечения продуктов сгорания.

Процесс горения в ЖРД протекает в основном в диффузионной области, поэтому время, необходимое для полного сгорания топлива, определяется главным образом скоростью смешения компонентов.

Неотъемлемыми элементами системы подачи топлива ЖРД и наддува топливных баков являются агрегаты, вырабатывающие газ. В двигателях с насосной подачей топлива эти агрегаты называют газогенераторами, а в двигателях с вытеснительной подачей - аккумуляторами давления. Кроме того, газогенераторы могут иметь и самостоятельное значение на борту летательного аппарата. Газогенераторы предназначены для приготовления газа требуемых параметров в необходимом количестве. Наиболее широкое применение в жидкостных ракетных двигательных установках нашли двухкомпонентные жидкостные газогенераторы. В некоторых случаях применяют однокомпонентные газогенераторы.

В двухкомпонентных газогенераторах продукты газогенерации образуются в результате физико-химических процессов, протекающих в камере между двумя жидкими компонентами топлива - горючим и окислителем. В однокомпонентном газогенераторе рабочее тело образуется в результате реакции разложения однокомпонентного топлива. Как и в основных камерах ЖРД, в камере газогенератора происходит распыл, смешение, воспламенение и сгорание компонентов топлива. Однако условия протекания процессов в камере газогенератора существенно отличаются от условий, характерных для внутрикамерных процессов ЖРД. На рис.2.6 показаны схемы двухкомпонентных газогенераторов двух типов. Двухкомпонентные газогенераторы первого типа устроены и работают аналогично камере сгорания ШРД. В них оба компонента топлива подаются через смесительную головку. В газогенераторе второго типа один компонент подается в избытке. Часть этого компонента подается, как и в первом типе, через смесительную головку, а вторая часть вводится через

специальное устройство, расположенное в средней части камеры сгорания газогенератора. В однокомпонентных газогенераторах (рис. 2.7) разложение топлива происходит на катализаторе.

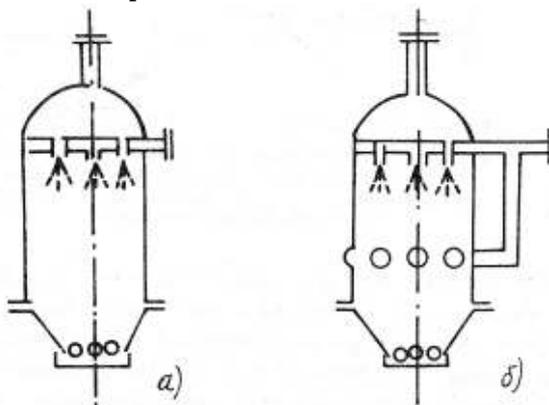


Рис. 2.6. Схема двухкомпонентных газогенераторов:
а) с полным расходом подаваемого топлива;
б) с неполным расходом одного компонента топлива

В отличие от рассмотренного процесса работы МРД, рабочий процесс в камере сгорания газогенератора можно представить протекающим в двух зонах: зоне горения и зоне термического разложения и испарения остального количества компонента. Средняя температура продуктов сгорания в газогенераторах находится в интервале 800...1500К. При таких температурах скорость многих химических реакций недостаточна для равновесного протекания и за время пребывания компонентов в камере сгорания они разлагаются не полностью.

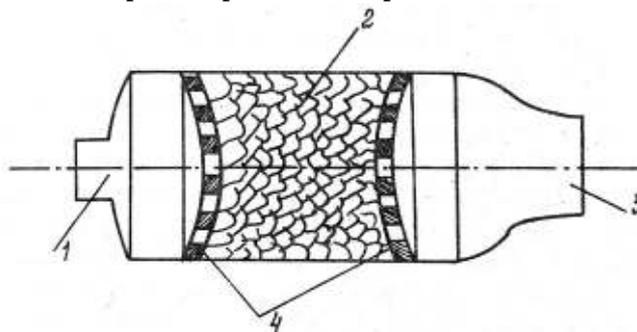


Рис. 2.7. Схема однокомпонентного газогенератора:
1 - входной патрубок; 2 - катализатор;
3 - выход парогаса; 4 - решетки

В однокомпонентных жидкостных газогенераторах используют топлива, способные к эндотермическим реакциям разложения (пероксид водорода, гидразин и др.). Реакции инициируются и протекают в присутствии катализаторов или при тепловом воздействии на топливо (термическое разложение). Катализаторы, как правило, применяют в твердом состоянии в виде гранул или в виде сеток. При термическом разложении компонента каждая новая его порция разлагается за счет тепла химических реакций, выделившегося при разложении предыдущих порций. Поэтому в конструкции газогенератора предусматривают начальный подогрев компонента (при запуске) и устройство для поддержания стационарного процесса разложения - тепловой аккумулятор.

Вопросы к § 2.1

1. Каков принцип подачи компонентов топлива в двигатель и газогенератор?
2. Объясните принцип устройства и работы ЖРД. ...
3. Каков принцип работы однокомпонентных газогенераторов?
4. В чем преимущество и недостатки насосной подачи компонентов топлива в ЖРД?
5. Перечислите элементарные процессы рабочего процесса в камере ЖРД.

6. Дайте характеристику газогенераторов и рабочего процесса, осуществляемого в них.

2.2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ЖРТ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЖРТ

История развития жидких ракетных топлив – это стремление к совершенствованию ракетной техники, повышению ее энерговооруженности, боевой готовности и надежности. В ней просматриваются три этапа: теоретический, экспериментальный и практический. На первом этапе до тридцатых годов К.Э. Циолковским были разработаны принцип действия и схема ЖРД, принцип насосной подачи топлива в камеру сгорания и ее охлаждения одним из компонентов топлива, были предложены компоненты жидких ракетных топлив: жидкий кислород и водород, углеводородные горючие, оксиды азота и др. На втором этапе были осуществлены первые экспериментальные запуски ракет на жидком топливе, получены данные, необходимые для конструирования ракет. Третий этап начался в сороковых годах запуском боевых ракет "Фау-2" и "Вассерфаль". В этих ракетах использовали вначале топливо 75%-й этиловый спирт и жидкий кислород, а затем топливо "Тонка-250" (50% триэтиламина и 50% ксилидина) и концентрированная азотная кислота.

Первые тяжелые ракеты в нашей стране работали на жидком кислороде и спиртовых горючих. Двигательные установки ракет имели удельный импульс тяги 2650 Н·с/кг, температуру в камере сгорания – 3400К. В качестве горючего использовался 80%-й водный раствор этилового спирта, который вскоре был заменен смесью метилового и изопропилового спирта. Спиртовые горючие решали наиболее актуальную задачу – охлаждение камеры сгорания.

В середине 50-х годов спиртовые горючие были заменены углеводородным горючим – керосином Т-1. Эта смена неудобных в эксплуатации спиртовых горючих стала возможна в результате совершенствования двигательной установки ракет. Внедрение углеводородных горючих повысило удельный импульс топлива до 2800 Н·с/кг.

В конце 50-х годов в войсковой ракетной технике сменили окислитель жидкий кислород на азотно-кислотный окислитель АК-27И и керосин Т-1 на другое углеводородное горючее ТМ-185. Введение этой топливной пары резко повысило боеготовность ракетной техники и изменило характер эксплуатации. Вместо криогенного компонента жидкого кислорода пришел азотно-кислотный окислительно-коррозионно-активный, имеющий ограниченный срок хранения и потребовавший использования в качестве конструкционных материалов дорогостоящих чистого алюминия и высоколегированных сталей. Поэтому уже в начале 60-х годов стал внедряться коррозионно-малоактивный тетраоксид азота.

Внедрение тетраоксида азота, в свою очередь, потребовало перевода ракетной техники на термостатирование в интервале от минус 5 до плюс 15°С в связи с узким интервалом жидкого состояния тетраоксида азота.

С внедрением азотно-кислотных окислителей появилась новая возможность составить самовоспламеняющуюся топливную пару: вначале АК-27 – аминное горючее смесь триэтиламина и ксилидинов, а затем АК-27 – несимметричный диметилгидразин. Последняя топливная пара, кроме этого, обладает более высокими энергетическими возможностями.

Топливная пара тетраоксид азота – несимметричный диметилгидразин сделала революционный скачок в ракетном вооружении – обеспечила ампулизацию ракет для длительного хранения в снаряженном состоянии. Это резко повысило боеготовность ракетной техники и одновременно увеличило ее энерговооруженность, доведя удельный импульс тяги до 3080 Н·с/кг на первой ступени и 3150..3300 на верхних ступенях ракеты.

История развития ЖРТ на сегодня завершается освоением в ракетно-космической технике шугообразного водорода в качестве горючего. Хотя топливная пара жидкий кислород – жидкий водород была предложена К.Э. Циолковским еще в 1903 г., реальное внедрение ее состоялось только в 80-х годах. Эта топливная пара на сегодня имеет самый высокий удельный импульс тяги 4300 Н·с/кг.

История развития ЖРТ и области их применения сформировали классификацию ЖРТ как источника энергии и рабочего тела на борту ракеты или космического

аппарата. В обобщенном виде классификация ЖРТ может быть представлена в виде следующей схемы (рис. 2.8).



Рис.2.8 Схема классификации ЖРТ

По составу компонентов ЖРТ подразделяются на топливо раздельной подачи, состоящее из двух компонентов окислителя и горючего, и унитарные однокомпонентные, в которых окислительные и восстановительные элементы находятся в одном веществе или в смеси веществ. По агрегатному состоянию ЖРТ подразделяют на низкокипящие и высококипящие, границей между которыми является температура кипения 21°С. Наконец, по способу воспламенения ЖРТ подразделяют на самовоспламеняющиеся и топлива принудительного воспламенения.

Кроме этой классификации существует классификация отдельно горючих и окислителей по химической принадлежности к тому или иному классу веществ. Далее в соответствии с этой классификацией будут рассмотрены горючие и окислители ЖРТ.

Вопросы к § 2.2

1. Назовите основные мотивы смены компонентов ЖРТ в истории развития ракетно-космической техники.
2. Каковы принципы классификации ЖРТ?

2.3. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЖРТ

Специальные требования к ЖРТ связаны с их агрегатным состоянием и особенностью эксплуатации и применения. Они направлены на обеспечение подготовки и сгорания топлив в камере двигателя, охлаждения камеры сгорания и сопла двигателя, прокачиваемости при эксплуатации и применении ЖРТ.

Требования по обеспечению подготовки к сгоранию топлив в камере двигателя являются наиболее важными после энергетических требований. Совершенство камерой сгорания и двигателя в целом зависит прежде всего от полноты сгорания топлива. Полнота сгорания, в свою очередь, определяется следующими факторами:

качеством конструкции двигателя – формой головки и камеры сгорания, типом и расположением форсунок в головке камеры и т.п.;

физико-химическими свойствами компонентов топлива – вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением, испаряемостью и др.;

кинетическими характеристиками процесса горения топлива, реакционной способностью компонентов топлива.

Рабочий процесс в камере ЖРТ складывается из ряда элементарных процессов (см. § 2.1). Первые три объединяются, в первый этап под общим названием смесеобразование. Смесеобразование – это совокупность процессов ввода, распределения, распыления и смешения компонентов топлива. С физико-химической точки зрения этот этап сводится к таким характеристикам компонентов топлива, как вязкость, поверхностное натяжение и испаряемость.

Распыление топлива – процесс раздробления большой массы жидкого топлива на мелкие капли. Тонкость и однородность распыления зависят от конструктивного оформления впрыскивающих устройств, давления впрыскивания, плотности среды, в которую попадает впрыскиваемое топливо, а также от вязкости и поверхностного натяжения топлива.

Влияние поверхностного натяжения топлива на тонкость распыления характеризуется следующей зависимостью:

$$\alpha = K \sqrt[3]{\frac{\sigma}{P}} \quad (2.1)$$

где α – средний диаметр капель;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

P – давление распыления;

K – коэффициент, зависящий от радиуса входного отверстия и конструкции форсунки.

Из (2.1) следует, что с увеличением поверхностного натяжения растет средний диаметр капель и при равных условиях тонкость распыления ухудшается. Аналогично влияние вязкости на размер капель и тонкость распыления. Чем больше вязкость компонента топлива, тем при прочих равных условиях больше размер капель и хуже тонкость распыления. Вместе эти два показателя физико-химических свойств топлива определяют энергетические затраты на смесеобразование. Очевидно, что при низких значениях затраты будут минимальные, при высоких значениях они могут превысить приемлемые затраты, что утяжелит ДУ и топливо окажется малоэффективным.

Плотность топлива влияет наряду с рассмотренными показателями на дальность струи и форму факела. Капли топлива с высокой плотностью позволяют получить большую дальность и соответственно удлиненную форму факела.

За распылением топлива следует процесс испарения, определяющий в значительной степени своевременность образования горючей смеси и полноту сгорания. На процесс испарения капель топлива оказывают влияние многие факторы массопередачи, теплопередачи, геометрии капли и камеры сгорания. Однако лимитирующим показателем является летучесть топлива. Легколетучие компоненты, имеющие высокое давление насыщенного пара, быстро испаряются, труднолетучие – медленно.

В табл. 2.1 приведены рассмотренные характеристики для распространенных ракетных топлив.

При распылении и испарении в камере сгорания возникают пары компонентов, образующие в результате взаимной диффузии и теплообмена горючую смесь. Вследствие неравномерности распыления и различной скорости испарения компонентов смесеобразование не заканчивается в предпламенной зоне, а продолжается дальше, в зоне пламени.

Горение топлива в камере сгорания ЖРД – сложный физико-химический процесс. В нем можно выделить начало горения – воспламенение топлива и протекание его во времени – кинетика превращения топлива. При воспламенении важное значение имеет быстрота реагирования компонентов топлива, приводящая к резкому повышению температуры и соответственно к ускорению химического превращения. Здесь характеристикой топлива является период задержки воспламенения (самовоспламенения), величина которого зависит от природы окислителя и горючего. При запуске ЖРД и остановке его путем закрытия отсечных клапанов недопустимо скопление избытка топлива в камере сгорания. Поэтому чем меньше период задержки воспламенения, тем "мягче" двигатель запускается и останавливается.

Таблица 2.1

Характеристики компонентов ракетного топлива

Компонент топлива	$T_{кип}, K$	$\rho, кг/м^3$ (T, K)	$\mu, мПа \cdot с$ (T, K)	$C_p,$ кДж/(кг· К) (T, K)	$\lambda,$ Вт/(м·К) (T, K)	Скрытая теплота парообразован ия, кДж/моль
Горючие						
H_2	20,4	71 (20,4)	0,0087 (20)	9,75 (20)	0,066 (100)	0,92
NH_3	239,8	680 (239,8)	0,255 (239,6)	4,4 (213)	0,050 (273)	23,4

Керосин	-	800 (298)	1,63 (288)	2,1 (293)	0,156 (273)	-
C ₂ H ₅ OH	351,7	785 (298)	1,42 (293)	2,6 (293)	0,167 (293)	38,5
N ₂ H ₅		1011 (288)	0,97 (293)	3,1 (300)	0,209 (293)	42,7
НДМГ	354	808 (288)	0,5 (293)	2,7 (293)	0,209 (298)	35,2
Ксилидин	490,2	980 (288)	4,9 (288)	-	0,186 (294)	45,6
Триэтиламин	362,5	723 (298)	0,35 (298)	1,9 (293)	0,121 (293)	31,4
Окислители						
O ₂	90,2	1142 (91)	0,189 (90)	1,7 (91)	0,021 (95)	6,7
O ₃	162,6	1571 (90)	1,55 (93)	0,8 (90)	-	10,9
HNO ₃	359,0	1520 (283)	2,0 (269)	1,75 (293)	0,274 (283)	30,4
N ₂ O ₄	294,2	1450 (293)	0,44 (288)	1,5 (293)	-	38,1
H ₂ O ₂	423,7	1448 (293)	1,30 (291)	2,4 (294)	0,628 (320)	54,4
ClF ₃	284,9	1770 (310)	3,9 (303)	1,25 (278)	-	35,9

Кинетика превращения топлива отражается на устойчивости горения его в камере сгорания. Для жидкостных ракетных двигателей всех типов характерно наблюдаемое в определенных условиях неустойчивое (вибрационное) горение топлива. Оно проявляется в виде периодических колебаний давления в камере сгорания. При этом различают два типа колебаний: низкочастотные и высокочастотные. При низкочастотных колебаниях для каждого топлива существует область устойчивого режима горения, зависящая от периода задержки воспламенения топлива. Каждому значению коэффициента избытка окислителя соответствует предельное давление в камере сгорания, ниже которого возникают низкочастотные колебания. Улучшение воспламеняемости топлива и увеличение скорости его сгорания способствует повышению устойчивости горения топлив в двигателе.

Высокочастотные колебания (10000...12000 Гц) в ЖРД также зависят от состава и свойств топлива. Они в значительной степени определяются термодинамическими и гидродинамическими условиями в двигателе: увеличиваются с ростом удельной тяги и давления в камере сгорания.

Таким образом, одним из требований к ракетным топливам является минимальная склонность к неустойчивому горению в двигателе как низкочастотному, так и высокочастотному. Для иллюстрации в табл. 2.2 приведены значения периода задержки самовоспламенения при смешении горючих с некоторыми окислителями.

Таблица 2.2

Период задержки самовоспламенения τ при смешении горючих с окислителями

Горючее	Окислитель	τ , 10 ⁻³ с
Гидразин	Азотная кислота	3,1
Диметилгидразин	То же	4,5

Защита стенок камеры ЖРД от опасного перегрева - одна из самых важных и сложных проблем ракетной техники, первые частичные решения которой позволили создать и первые МРД. Организация надежной защиты стенок современных высоконапряженных камер при небольших потерях удельного импульса - одна из трудных задач, возникающих при создании новых конструкций. Сложность проблемы защиты стенок связана с тем, что продукты сгорания имеют высокие температуры - до 3500...4500К, давление - 20 МПа и выше и скорости движения 1000...1300 м/с.

Компоненты ЖРТ обеспечивают охлаждение стенок камеры сгорания и газогенератора ЖРД. При этом следует различать два основных способа охлаждения: наружное и внутреннее. При наружном охлаждении в подавляющем большинстве случаев применяют регенеративное охлаждение, заключающееся в передаче тепла компонентам топлива, протекающим по каналам в стенке камеры двигателя. Для внутреннего завесного и транспирационного охлаждения используют один из компонентов топлива, предпочтительно горючее, или низкотемпературные продукты газогенерации. Завесное охлаждение осуществляется путем создания защитного слоя жидкости (жидкостная завеса) или газа (газовая завеса), текущего вдоль стенки. Транспирационное охлаждение достигается путем вдува в пограничный слой газа или пара через пористую или перфорированную стенку. Однако любой способ охлаждения или их сочетание должен обеспечивать в течение заданного времени необходимое тепловое состояние стенок, обусловливаемое требованиями жаростойкости и прочности стенок.

При внешнем способе охлаждения в качестве охладителей используют и горючее, и окислители. Применение горючих предпочтительнее, так как они не создают агрессивной среды. Однако расход горючего всегда меньше, чем окислителя, и его может оказаться недостаточно. Восприняв всю теплоту, поступающую в охлаждающий тракт, охладитель не должен перегреваться выше некоторой, допустимой для данного компонента, температуры. Для одних компонентов допустимой является температура кипения, для других – температура термического разложения. Для углеводородных горючих типа керосина, например, термическое разложение (крекинг) приводит к образованию смол и твердого кокса. Подобные отложения на стенке, омываемой охладителем, недопустимо увеличивают ее термическое сопротивление и могут вызвать прогар стенки камеры сгорания.

На рис.2.9 приведены значения комплекса теплофизических свойств $K_{ж}$ в зависимости от температуры для некоторых компонентов ЖРТ. В комплексе $K_{ж}$ сгруппированы теплофизические свойства, зависящие для выбранной жидкости только от температуры: $\lambda_{ж}$ – коэффициент теплопроводности (Дж/м·с·град); $C_{ж}$ – удельная теплоемкость, Дж/(кг·град); $\eta_{ж}$ – коэффициент динамической вязкости, Н·с/м²:

$$K_{ж} = \lambda_{ж}^{0,6} (C_{ж} / \eta_{ж})^{0,4}$$

Из рис. 2.9 следует, что при наружном способе наилучшими охлаждающими свойствами обладают пероксид водорода и гидразин, средними – несимметричный диметилгидразин и абсолютный этиловый спирт, наихудшими – керосин. Однако первые два компонента термически неустойчивы. Абсолютный этиловый спирт не применяли, в целях улучшения теплофизических свойств его разбавляли водой до 80%-й концентрации.

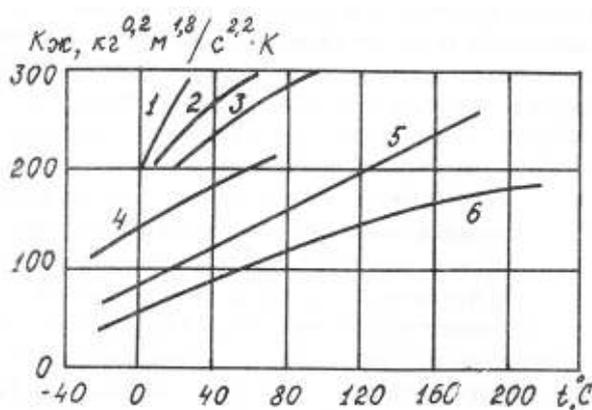


Рис.2.9. Зависимость комплекса теплофизических свойств $K_{ж}$ от температуры для некоторых компонентов топлива:

- 1 – вода; 2 – пероксид водорода; 3 – гидразин; 4 – несимметричный диметилгидразин; 5 – абсолютный этиловый спирт; 6 – керосин

Комплекс $K_{ж}$ характеризует охлаждающие свойства компонентов при одинаковой массовой скорости в охлаждающем тракте. Однако если учитывать гидравлическое сопротивление в тракте, то лучше охлаждающие свойства компонентов характеризовать по значению теплового потока, воспринимаемого компонентом топлива при выбранной разности температур и скоростном напоре. В табл.2.3 приведены характеристики для рассматриваемых топлив (вода взята для сравнения).

Таблица 2.3

Значения теплового потока, воспринимаемого компонентом топлива при $\Delta T = 200^\circ$, $P = 2$ МПа

Компонент	Температура компонента, поступающего в камеру, °C	Плотность компонента, кг/м ³ ·10 ³	$K_{ж}$	W , м/с	q , кДж/м ² ·с
H ₂ O	+50	0,990	0,2579	62,93	9840
H ₂ , ж	-253	0,070	0,565	235,4	7508
N ₂ O ₄	+50	1,375	0,1727	53,48	7512
N ₂ H ₄	+50	0,983	0,1658	63,25	6305
O ₂ , ж	-183	1,431	0,1140	58,65	4607

НДМГ	+50	0,760	0,099	71,83	3397
Керосин Т-1	+50	0,795	0,0848	70,29	2963
H ₂ O ₂	+25	1,431	0,0934	52,35	4128

Как видно из табл.2.3, наилучшими охлаждающими свойствами в принятых условиях обладают вода и водород, затем идут тетраоксид азота и гидразин и далее – жидкий кислород. Существенно более низкими охлаждающими свойствами обладают распространенные горючие несимметричный диметрилгидразин и керосин Т-1.

Однако какими бы ни были значения воспринимаемого теплового потока охладителем, охлаждающие возможности всех компонентов, включая и водород, ограничены опережающим ростом гидравлических потерь в тракте (воспринимаемый тепловой поток $\sim P^{0,4}$, а гидравлические потери $\sim P$). Поэтому, как правило, возможностей охладителя при разумных гидрпотерях не хватает, чтобы обеспечить охлаждение стенки без внутреннего охлаждения.

При внутреннем завесном или транспирационном способе охлаждения стенок камеры сгорания к компоненту топлива предъявляются несколько отличающиеся требования. При внутреннем охлаждении основная доля теплового потока поглощается за счет процесса испарения или разложения компонента топлива.

Завесное охлаждение осуществляется подачей жидкого компонента, как правило, горючего с небольшой скоростью на внутреннюю поверхность стенки камеры и сопла через отверстия или щели в специальном поясе завесы охлаждения. В результате взаимодействия с основным потоком струи жидкости прижимаются к стенке, образуя на ней сплошную жидкую пленку. Жидкая пленка, двигаясь по стенке, прогревается, испаряется (или разлагается) и, перемешиваясь с ближайшими слоями газа, постепенно выгорает, образуя низкотемпературный слой газа.

Транспирационное охлаждение основано на использовании специальных пористых материалов и осуществляется путем подачи – продавливания охлаждающей жидкости на огневую поверхность. Тепловой поток, отдаваемый газом в стенку, с одной стороны, расходуется частично или полностью на прогрев и испарение жидкости, проходящей через пористый материал, а с другой – сам тепловой поток здесь мал, так как возле стенки образуется пограничный слой, насыщенный парами жидкости с низкой температурой.

Таким образом, охлаждающие возможности компонента топлива играют существенную роль и могут быть определяющими при выборе топливной пары. Охлаждение камеры сгорания связано с потерей расчетного удельного импульса. При низких охлаждающих возможностях эти потери могут свести на нет преимущество в энергетике топлива.

Пример. Сравнить тонкость распыления двух горючих жидкого водорода (жН₂) и несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в равных конструкторских оформлениях впрыскивающих устройств.

Решение. Поверхностное натяжение жидкого водорода (в Н/м) линейно зависит от температуры

$$\sigma_{\text{жН}_2} = (5,83 - 0,18 \cdot T) \cdot 10^{-7}$$

Выбираем величину $\sigma_{\text{жН}_2}$ при температуре кипения жН₂ (20К):

$$\sigma_{\text{жН}_2} = (5,83 - 0,18 \cdot 20) \cdot 10^{-7} = 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}$$

Поверхностное натяжение НДМГ выбираем при температуре 25°С, равной $2,8 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

Отношение среднего диаметра капель жН₂ к среднему диаметру капель НДМГ рассчитываем по (2.1):

$$\frac{d_{\text{жН}_2}}{d_{\text{НДМГ}}} = \sqrt[3]{\frac{\sigma_{\text{жН}_2}}{\sigma_{\text{НДМГ}}}} = \sqrt[3]{\frac{2,23 \cdot 10^{-7}}{2,8 \cdot 10^{-2}}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Средний диаметр капель НДМГ в 50 раз больше среднего диаметра капель жН₂.

Вопросы к § 2.3

1. Чем обусловлены специальные требования к ЖРТ?
2. Раскройте влияние физико-химических показателей компонентов ЖРТ на рабочий процесс в камере ЖРД.

3. Чем характеризуется и как влияет на работу двигательной установки кинетика превращения топлива?
4. В чем заключаются требования к ЖРТ по обеспечению подготовки к сгоранию топлив в камере двигателя?
5. Чем обеспечивается устойчивость сгорания топлив в камере двигателя?
6. Каковы способы и организация охлаждения стенок камеры двигателя компонентами топлива?
7. Какими характеристиками компонентов топлив оценивают охлаждающие свойства?

2.4. ГОРЮЧИЕ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Горючими ЖРТ называют вещества, содержащие в молекуле атомы, способные отдавать электроны в процессе окислительно-восстановительной реакции и обеспечивать при этом выделение большого количества тепла.

С физико-химической точки зрения горючие ЖРТ подразделяются на элементарные (жидкий водород и т.п.), индивидуальные вещества (индивидуальные углеводороды, спиртовые, аминные, гидразиновые и т.п.), растворы (смесь углеводородов и т.п.) и тиксотропные (загущенные смеси металлического порошка в жидкости).

2.4.1. Жидкий водород

В качестве горючего ЖРТ жидкий водород впервые предложен К.Э. Циолковским в 1903 г. Жидкий водород в паре с окислителем жидким кислородом образует топливо, обладающее самым высоким удельным импульсом. Он легче воды в 14 раз, керосина - в 11 раз и НДМГ - в 9 раз. В связи с особенностью свойств топливо жидкий водород - жидкий кислород применяется в верхних ступенях тяжелых ракет-носителей и пилотируемых космических кораблях ("Аполлон", "Буран").

Жидкий водород представляет собой бесцветную подвижную жидкость. Его физико-химические свойства следующие:

Плотность, кг/м ³ :	
твердого	763
жидкого	710
газообразного	1
Вязкость при - 20К МПа·с	0,0087
Температура, К (°С)	
кипения	20(-252,8)
кристаллизации	14(-259,1)
Предел воспламенения (Н ₂ + О ₂)	350...380
Удельная теплопроводность при 21°С и 0,1 МПа	10,8 Дж/(м·с)
Удельная теплоемкость при -251,8°С	9,7 кДж/(кг·К)
Предел взрывоопасное, %:	
в воздухе	4...75.
в кислороде	4,65-94

В жидком водороде замерзают все газы, кроме гелия. При обычных условиях водород является инертным газом, но обладает свойством диффундировать в металлы, вызывая водородную коррозию. Вследствие этого металлы становятся хрупкими. Кроме того, водород легко адсорбируется на поверхности металлов, увеличивая пожароопасность при обращении с ним.

Водород существует в виде двух молекулярных модификаций параводорода и ортоводорода. В молекулах параводорода ядерные спины антипараллельны и вращательные квантовые числа четные. Молекулы ортоводорода имеют параллельные спины и нечетные квантовые числа. При сжижении водорода происходит самопроизвольная медленная орто-параконверсия - ортоводород превращается в парамодификацию. Жидкий водород практически полностью состоит из параводорода. Теплота конверсии - около 14 кДж/моль.

Характерной особенностью физико-химических свойств жидкого водорода является их зависимость не только от температуры, но и давления, а также от содержания пара- и ортомодификаций.

Водород обладает высокой термической стабильностью, он заметно разлагается на атомы только при температурах выше 2500°C, поэтому в некоторых ЖРД он используется для охлаждения стенок камер сгорания и реактивного сопла. Жидкий водород и другие криогенные компоненты КРТ в баках ракет в условиях космоса склонны к тепловому расслоению. Для предотвращения этого явления предусматривают перемешивание криогенного компонента в баке ракеты при работе двигателя.

Технология получения жидкого водорода состоит из двух основных стадий: получение газообразного водорода и сжижение газообразного водорода. В ракетной технике применяют жидкий водород и его смеси с твердым водородом.

Газообразный водород в настоящее время в основном получают конверсией природного газа с водяным паром по уравнению



Реакция протекает на никелевом катализаторе при температуре 1000...1150К. Полученный синтез-газ содержит водорода около 60%, оксида углерода - 34,5% и другие примеси. Поэтому синтез-газ подвергается многоступенчатой очистке. После очистки содержание водорода доводится до 99,7% (марка А). Сжижение водорода производят глубоким охлаждением, которое достигают в промышленности расширением сжатого газа. Получаемый жидкий водород проходит орто-параконверсию, поскольку длительно хранить можно только параводород. Конверсию проводят в несколько ступеней в присутствии катализаторов.

Сжиженный водород с целью улучшения эксплуатационных характеристик подвергают дальнейшему охлаждению до получения шугообразного водорода. Шугообразный водород представляет собой смесь жидкого и твердого (30...50%) водорода. По сравнению с жидким, шугообразный водород имеет большую плотность и меньшую испаряемость. Применение дугообразного водорода вместо жидкого позволяет увеличить полезную нагрузку ракет примерно на 30...40% и сократить потери водорода почти в 10 раз. Шугообразный водород можно получить охлаждением жидкого водорода гелием ($t_{\text{кип}} = -268,9^\circ\text{C}$), а также периодическим и непрерывным вакуумированием.

Эксплуатация жидкого водорода связана прежде всего с обеспечением сохранности его от испарения. Поэтому вопросы тепловой изоляции жидкого водорода имеют первостепенное значение. Наибольшее распространение получили следующие типы низкотемпературной тепловой изоляции оборудования для жидкого водорода и других криогенных компонентов ЖРТ: высоковакуумная, вакуумно-порошковая и многослойная (вакуумно-многослойная, экранно-вакуумная)

Второй отличительной особенностью эксплуатации жидкого и шугообразного водорода является высокая пожаро- и взрывоопасность. Области воспламенения водорода в смеси с воздухом - 4...75%, в смеси с кислородом - 4,65...94%; пределы взрываемости водорода в смеси с воздухом - 18,3...74%, с кислородом - 15...94%. При горении водорода с воздухом и кислородом образуется бесцветное пламя, температура которого достигает порядка 1900К. Его излучающая способность примерно в 10 раз ниже, чем у углеводородо-воздушных смесей. Однако бесцветное пламя при сгорании водорода может вызвать серьезные последствия, так как бывает трудно определить момент его возникновения и направление распространения. При проливах жидкого водорода пожары и взрывы могут возникать при наличии источников воспламенения. При отсутствии последних водород быстро испаряется и рассеивается в воздушной среде. При больших проливах окружающий воздух и грунт сильно охлаждаются, в результате взрывоопасное облако сохраняется продолжительное время.

Для обеспечения безопасности при эксплуатации жидкого водорода необходимо использовать специально сконструированное оборудование. Оно изготавливается из материалов, механические свойства которых сохраняются при низких температурах. Запрещается перекачивать и хранить жидкий водород без теплоизоляции. Кроме того, все емкости и трубопроводы оборудуются дыхательными устройствами для сброса избыточного давления.

При работе с жидким водородом во избежание обморожений следует пользоваться спецодеждой, асбестовыми или кожаными рукавицами. На ноги надевают высокие ботинки с отверстиями, глаза и лицо защищают очками или прозрачными экранами.

2.4.2. Углеводородные горючие

Углеводородные горючие нашли широкое применение в ракетно-космической технике вследствие большого запаса химической энергии, крупного масштаба производства и сравнительно несложной эксплуатации. Они используются в нижних ступенях ракет-носителей, крылатых ракетах, космических аппаратах.

Наибольшее распространение получили горючие типа керосина на основе дистиллятов прямой перегонки нефти. Однако для расширения компонентной нефтяной базы и улучшения энергетических и эксплуатационных свойств некоторые горючие получают путем глубокого гидрирования нефтяных фракций. В процессе гидрирования снижается содержание ароматических углеводородов и олефинов. В результате горючие на основе гидрированных углеводородов обладают высокой скоростью и полнотой сгорания, а также лучшими низкотемпературными свойствами.

Наряду с горючими нефтяного происхождения используются синтетические углеводородные горючие, представляющие собой индивидуальные углеводороды либо смесь нескольких углеводородов с заданными энергетическими характеристиками и эксплуатационными свойствами.

Состав и физико-химические свойства углеводородных горючих приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Физико-химические свойства ракетных горючих нефтяного происхождения

Показатель	Прямогонное	Гидрированное	Крекинговое*
Плотность при 20 °С, кг/м ³	810	833+-3	790-820
Фракционный состав, °С:			
начало кипения	150	195	65
10% (об.)	175	210	121
50% (об.)	225	235	-
90% (об.)	270	260	-
98% (об.)	280	270	250
Вязкость МПа·с			
при 20 °С	1,22	3,75	0,6...1,0
при -40 °С	13	50	2,0...4,0 (при -50 °С)
Теплота сгорания низшая, кДж/кг, не менее	43200	4300	42810
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ , не более	0,7	0,5	-
Температура, °С:			
начала кристаллизации, не выше	-60	-60	-50**
вспышки, не ниже	30	-	-
Йодное число, г I ₂ /100 г	2,0	1,0	130
Содержание фактических смол, мг на 100 см ³ , не более	6	Отсутствие	25
Содержание:			
механических примесей и нерастворенной воды	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
сероводорода	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Содержание, %, не более:			
ароматических углеводородов	20	5	-
общей серы	0,10	0,01	-
меркаптановой серы	-	Отсутствие	-
зола			
Испытание на медной пластинке (100 °С, 3 ч)	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает
Термическая стабильность (150 °С, 4 ч), масса осадка, мг/100 см ³ , не более	18	2***	-

* - широкого фракционного состава; ** - температура помутнения; *** - в течение 5ч.

Таблица 2.5

Элементный состав углеводородных ракетных горючих

Элемент	Содержание в горючем, %			
	прямогонном	гидрированном	крекинговом	синтетическом
Углерод	86,0...86,8	85,5...85,7	85,3...85,8	88,2...90,3
Водород	12,0...13,7	14,2...14,3	14,1...14,3	11,8...9,7
Кислород	0,01...0,02	0,01...0,02	0,04...0,08	Отсутствие
Сера	0,05...0,07	0,01...0,02	0,06...0,09	То же
Азот	0,01...0,02	0,00...0,02	0,01...0,02	- -

Углеводородные ракетные горючие включают лигроиновые, керосиновые и частично газойлевые фракции нефти. По способу производства горючие делят на прямогонные, гидрированные, крекинговые и синтетические. Элементный состав углеводородных горючих представлен в табл. 2.5.

В качестве примесей в углеводородном горючем присутствуют сера, азот- и кислородсодержащие соединения, включая смолистые вещества, растворимые в горючем. Содержание этих примесей незначительно, однако в некоторых случаях они отрицательно влияют на эксплуатационные свойства горючего. Содержание органических соединений серы может составлять 0,5...1,5%, азотсодержащих соединений - до 0,12%, кислородсодержащих - 0,1...0,25% и смолистых веществ - 0,005...0,025%. Кроме того, в виде коллоидных и мелкодисперсных частиц размером до 20 мкм присутствуют твердые микрозагрязнения (до 0,0003%). Это продукты коррозии железа и соединения кремния, кальция, магния, алюминия и натрия. Наконец, в растворенном виде присутствуют также вода (0,003...0,009%) и кислород (0,005...0,007%).

Свойства углеводородных ракетных горючих зависят от их фракционного состава. В табл. 2.6 приведен фракционный состав для ракетных горючих нефтяного происхождения.

Таблица 2.6

Фракционный состав ракетных горючих нефтяного происхождения

Фракции	Содержание фракции, %		
	прямогонное	гидрированное	крекинговое
Алканы (предельные углеводороды)	38...65	29...30	4...32
Олефины (непредельные углеводороды)	0,3...0,8	0,1...0,3	29...64
Нафтендовые (циклические углеводороды)	25...45	62...65	4...15
Ароматические	10...17	6...8	25...92

Углеводородные горючие при обычных температурах не самовоспламеняются с азотно-кислотными окислителями. При контакте с азотной кислотой самовоспламеняются только диеновые и некоторые ацетиленовые фракции. При смешении других фракций углеводородов с азотной кислотой наблюдается разогрев смеси. Реакционная способность углеводородов с азотной кислотой снижается в ряду олефины - ароматические - нафтены - алканы.

При высоких температурах в камере сгорания углеводородные горючие самовоспламеняются с азотно-кислотными окислителями. В связи с этим принято характеризовать топливную пару углеводородное горючее - азотно-кислотный окислитель по термическому периоду задержки воспламенения (ТПЗВ), который с повышением температуры испытания снижается.

Важной характеристикой углеводородных горючих является их охлаждающая способность. Лучшей охлаждающей способностью обладают горючие прямой перегонки. На рис.2.10 показана охлаждающая способность углеводородного горючего Т-1 прямой перегонки в сравнении с этанолом в зависимости от удельного теплового потока. Из данных рис.2.10 следует, что охлаждающая способность Т-1 выше, чем этанола. Однако при использовании для охлаждения

камер сгорания ЖРД углеводородных горючих в трактах охлаждения образуется много отложений, существенно нарушающих режим теплопередачи.

Углеводородные горючие отличаются небольшой гигроскопичностью. Растворимость воды в горючем зависит от его молекулярного строения, относительной влажности воздуха и разности температур воздуха и горючего. На рис.2.11 показана зависимость растворимости воды от температуры для углеводородов различного строения, большей гигроскопичностью обладают непредельные ароматические углеводороды и олефины, меньшей – нафтеновые и алканы. Относительная влажность воздуха является одним из решающих факторов, влияющих на растворение воды в углеводородных горючих. С повышением относительной влажности воздуха скорость насыщения водой горючего типа керосина закономерно возрастает. Следует также отметить, что насыщение горючего водой из окружающего воздуха происходит более интенсивно, чем из водяного слоя, находящегося на дне резервуара, в котором хранится горючее. Чем выше разность температур горючего и воздуха, тем при меньшей относительной влажности воздуха происходит конденсация водяных паров из воздуха в горючее. В целях предотвращения выпадения кристаллов воды при понижении температуры в горючее вводят вещества, повышающие растворимость воды при низких температурах, например моноэтиловый эфир этиленгликоля в количестве 0,1...0,3%.

Углеводородные ракетные горючие характеризуются малой коррозионной активностью. Коррозия в баках, заполненных этими горючими, развивается только в присутствии воды, которая может находиться в растворенном и нерастворенном состоянии. В присутствии нерастворенной воды скорость коррозии на 2...3 порядка выше по сравнению с растворенной. Горючие, содержащие крекинг-компоненты, обладают большей коррозионной активностью, чем прямогонные.

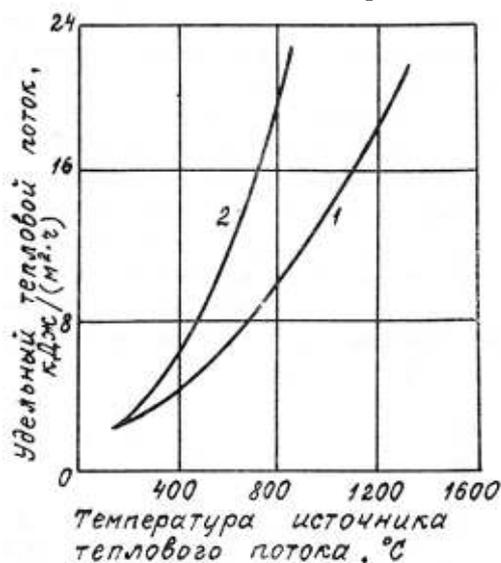


Рис.2.10. Охлаждающие свойства горючего Т-1 (1) и 98%-го этанола (2)

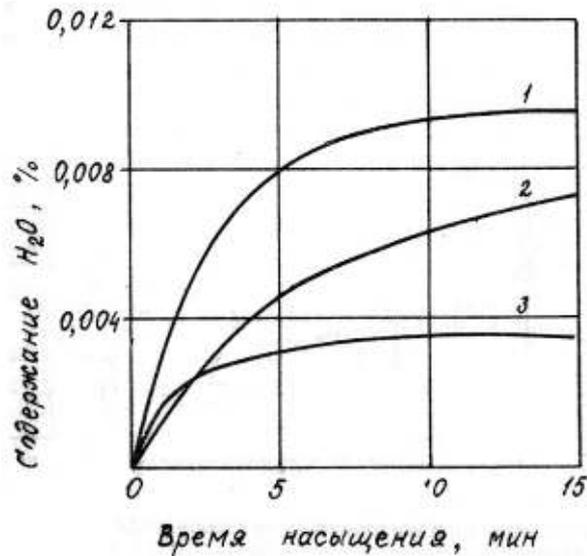


Рис.2.11. Скорость насыщения водой горючего типа керосина при 20°С из воздуха и водяной подушки:
 1 - 95%-я влажность воздуха; 2 - насыщение из водяной подушки; 3 - 30%-я влажность воздуха

Заправка ракет производится с высокими скоростями подачи горючего. Система заправки ракет углеводородными горючими представляет сложную цепь резервуаров различного назначения, трубопроводов, перекачивающей и измерительной аппаратуры. Примерная схема ее показана на рис.2.12. При заправке и перекачках горючих могут возникнуть пожары в результате взрыва паров из-за образования статического электричества, которое является следствием трения горючего о стенки трубопроводов и резервуаров, а также между слоями жидкости. Интенсивность накопления статического электричества зависит от удельной электропроводности горючих. Увеличение скорости перекачивания и повышение загрязненности горючих способствует их большей электризации.

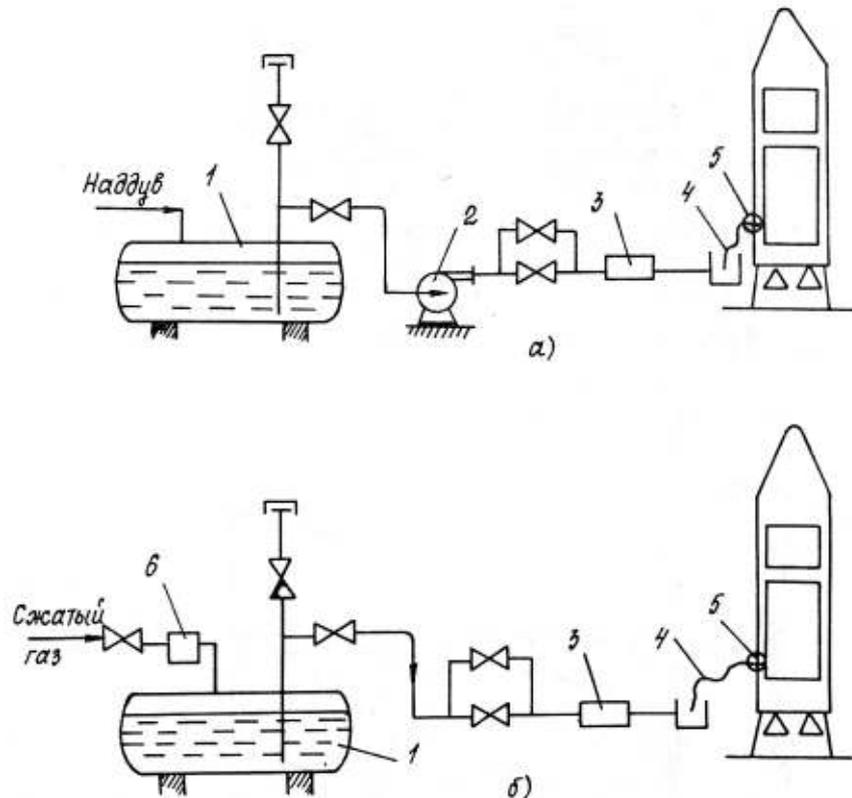


Рис 2.12. Схема заправки ракет с насосной подачей (а) и подачей выдавливанием (б) из резервуара для высококипящего компонента ракетного топлива:
 1 – резервуар; 2 – насос; 3 – фильтр; 4 – гибкий шланг; 5 – наполнительное соединение; 6 – регулирующая аппаратура

При эксплуатации углеводородных горючих особое внимание следует обращать на их легкую воспламеняемость. Не допускается использование инструмента, вызывающего при ударе образование искр. Ёмкости, средства перекачивания и транспортирования должны быть надежно защищены от статического электричества. Для защиты личного состава от воздействия горючего и его паров применяют индивидуальные средства защиты: резиновые перчатки, фартуки, халаты. В случае аварийного разлива используют противогазы.

2.4.3. Гидразинные горючие

Гидразин и его алкилпроизводные составляют основу современных самовоспламеняющихся топлив. Высокая реакционная способность при взаимодействии с окислителями, относительно высокая плотность, малая молекулярная масса продуктов сгорания и практически неограниченная сырьевая база отличают эти горючие. Гидразинные горючие применяются в боевых баллистических ракетах, ракетах-носителях, двигательных и газогенерирующих установках космических объектов. Гидразинные горючие обычно используются с азотно-кислотными окислителями, кроме того, гидразин применяется в качестве монотоплива в двигателях малой тяги и в газогенераторах.

Физико-химические свойства важнейших представителей гидразинных горючих приведены в табл.2.7. Из представленных соединений в практике ракетно-космической техники нашли применение гидразин, монометилгидразин и несимметричный диметилгидразин.

Гидразин представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость, сильно гигроскопичную и хорошо растворяющуюся в воде, спиртах, аминах и других полярных растворителях. Высокая температура кристаллизации гидразина затрудняет применение его в зимнее время, поэтому для снижения температуры кристаллизации применяют депрессанты. В качестве последних используют воду, аммиак, литий-боргидрид, гидразиннитрат и др.

Гидразин – эндотермичное соединение, поэтому он имеет малую стабильность, легко разлагается при нагревании и в присутствии катализаторов с образованием аммиака, водорода и азота:



При разложении одного моля гидразина выделяется 46 кДж тепла. В связи с этим гидразин используется в двигателях малой тяги и газогенераторах. Жидкий гидразин подается в каталитическую камеру, где он разлагается. Образующиеся газы достигают температуры 1400К и развивают давление 1...2 МПа.

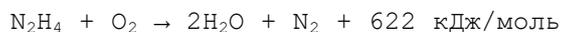
Таблица 2.7

Физико-химические свойства гидразинных горючих

Показатель	Гидразин	Монометилгидразин	Симметричный диметилгидразин	Несимметричный диметилгидразин
Молекулярная масса	32,04	46,07	60,08	60,08
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1010	871	820	785
Температура, °С:				
кипения	113,5	87,5	81,5	63,1
вспышки	40	17	-	1,1
самовоспламенения	132	196	-	250
кристаллизации	2	-52	-9	-58
критическая	380	294	-	250
Теплота, кДж/моль:				
сгорания, в кДж/кг	14700	-	-	9230

плавления	12,66	10,41	13,81	-
образования	-50,3	-53,3	-51,3	-47,4
парообразования при 25°С	44,8	40,5	39,4	-
Вязкость при 25°С, МПа·с	0,90	0,78	-	0,40
Давление насыщенных паров при 25°С, ГПа	26,7	66,3	93,7	210
Молярная теплоемкость при 20°С, Дж/(моль·К)	-	135,0	-	164,2
Коэффициент теплопроводности при 25°С, Вт/(м·К)	-	-	-	0,2012
Поверхностное натяжение при 25°С, мН/м	66	-	-	28
Коэффициент преломления при 25°С	1,4690	-	-	1,4050
Коэффициент объемного расширения при 25°С, град ⁻¹	-	-	-	1,33·10 ⁻³
Диэлектрическая проницаемость при 25°С	51,7	-	-	3,5

Для снижения температуры кристаллизации горючего гидразин применяют в растворе с несимметричным диметилгидразином. Гидразин легко окисляется на воздухе:

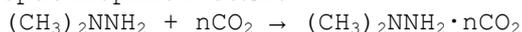


Скорость и глубина окисления гидразина зависят от концентрации кислорода, температуры, присутствия загрязнений и каталитически активных металлов – меди, железа, хрома, марганца и их окислов. Практически пассивны нержавеющая сталь, алюминий, никель, магний.

Концентрированные кислоты – азотная, хлорная, тетраоксид азота, бурно реагируют с гидразином. Гидразин активно восстанавливает соли меди, никеля, олова и др.

Монометилгидразин (ММГ) – бесцветная жидкость, смешивающаяся в любом соотношении с водой, гидразином, спиртами и углеводородами. По эксплуатационным свойствам он занимает промежуточное положение между гидразином и несимметричным диметилгидразином.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с резким неприятным запахом. Он хорошо смешивается с водой, нефтепродуктами, спиртами и многими органическими растворителями. Гигроскопичен, поглощает влагу из воздуха. Обводнение приводит к снижению удельного импульса тяги на 100 Н·с/кг на каждые 0,5% воды. Поглощает диоксид углерода с образованием нерастворимой соли:



Активно реагирует с кислородом воздуха, образуя сложную гамму продуктов: диметиламина, тетраметилтетразена, нитрозодиметиламина, воды и др. Процесс окисления катализируется медью и ее солями. В целях предотвращения взаимодействия НДМГ с компонентами воздуха его хранят и перевозят в герметичных резервуарах под давлением азота.

Взаимодействие НДМГ и его водных растворов с азотной кислотой протекает бурно с самовоспламенением. Воспламенение происходит до 50%-й концентрации водного раствора. Растворы меньшей концентрации реагируют с образованием соли азотной кислоты и продуктов разложения. НДМГ термически стабилен до 350°С. В интервале 350...1000°С продуктами разложения являются аммиак, амины, синильная кислота, водород, азот, метан, этан, смолистые и другие вещества.

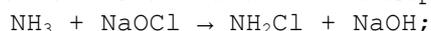
Гидразинные горючие мало агрессивны к большинству конструкционных материалов в паровой и жидкой фазе. Однако разбавленные водные растворы НДМГ вызывают повышенную коррозию алюминия.

В НДМГ набухают и даже растворяются многие полимерные материалы. Стойкими в контакте с горючим являются фторопласты, полиэтилен, паронит.

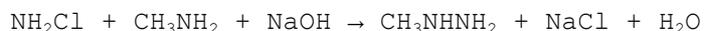
НДМГ хорошо сорбируется металлами из паровой и жидкой фаз, проникая в глубь металла. При концентрации в газовой фазе 5 мг/л за один час сорбирует 50 мг/м² НДМГ на неокрашенной поверхности и 90 мг/м² – на окрашенной. Наоборот, десорбирует НДМГ с поверхности очень медленно: за сутки около 5%. Бетонное покрытие при проливе НДМГ поглощает за один час около килограмма горючего на площади 1 м². При попадании в почву или грунт НДМГ сохраняется без заметного разложения длительное время, исчисляемое месяцами.

В процессе хранения НДМГ на складах в отдельных партиях обнаружен так называемый эффект кратковременного окрашивания. Появление розово-красного цвета обусловлено повышенным содержанием в горючем растворенного железа и его соединений.

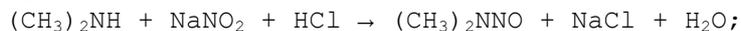
Гидразин получают в основном из аммиака и гипохлорита натрия по схеме:



Монометилгидразин получают при действии хлорамина на метиламин в присутствии щелочи:



Несимметричный диметилгидразин получают в основном каталитическим методом через нитрозодиметиламин:



Во всех рассмотренных методах целевой продукт с низким содержанием образуется в водном растворе, из которого он выделяется путем многоступенчатой перегонки.

Гидразинные горючие легко воспламеняются с окислителями на основе азотной кислоты и тетраоксида азота. Среди известных в настоящее время горючих НДМГ имеет наименьший период задержки воспламенения с азотно-кислотными окислителями, обеспечивающий легкий запуск и стабильную работу ЖРД в широком диапазоне изменения окружающих условий от -54 до 50°C и давления от повышенного до соответствующего высоте полета 20 км. НДМГ в паре с жидким кислородом воспламеняется только от постороннего источника зажигания.

Гидразинные горючие не агрессивны к большинству конструкционных материалов в паровой и жидкой фазах. В соответствии с этим для хранения жидких горючих используют резервуары из малоуглеродистых сталей, а топливные баки ракет – из алюминиевых сплавов и легированных сталей.

Гидразинные горючие обладают сильным токсическим действием. Наиболее опасным источником отравления является вдыхание паров этих горючих. Действие НДМГ на организм человека в зависимости от тяжести отравления выражается в раздражении слизистых оболочек глаз, дыхательных путей и легких; сильном возбуждении центральной нервной системы вплоть до судорог; расстройстве кишечного-желудочного тракта, сопровождающимся тошнотой и рвотой. При вдыхании паров НДМГ появляется кашель, боли в грудной клетке, хрипота и учащение дыхания; при вдыхании больших количеств наступает отек легких. Кроме этого, могут происходить потеря сознания и судороги с последующим наступлением состояния прогрессирующей депрессии.

Монометилгидразин является еще более токсичным, чем НДМГ. Появление запаха ММГ свидетельствует об опасной концентрации паров. Средняя ощутимая концентрация паров ММГ в воздухе в 25...75 раз меньше, чем для НДМГ и гидразина. Гидразин по своему действию на организм человека во многом похож на НДМГ. Однако в некоторых случаях, например при попадании на кожный покров, его токсикологическое воздействие больше.

Предельно допустимая концентрация паров гидразинных горючих в воздухе рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³, в воде водоемов – 0,02 мг/л. Запах ощущается при 1,2 мг/м³, концентрацию 70 мг/м³ люди переносят 60 мин, 240 мг/м³ – 10 мин.

Для предупреждения отравления все работы с гидразинными горючими следует проводить в средствах защиты органов дыхания (фильтрующем или изолирующем противогазе), защитной одежде, резиновых сапогах и перчатках. В закрытом пространстве с высокой концентрацией паров нужно использовать изолирующие и

шланговые противогазы. НДМГ сильно адсорбируется защитной одеждой и поэтому ее нельзя хранить в жилых и служебных помещениях.

При отравлении гидразинными горючими следует немедленно удалить пострадавшего из зоны заражения, обеспечить ему покой, непрерывно давая при этом кислород.

2.4.4. Металлизированные горючие

Введение металла в жидкое горючее приводит к существенному увеличению энергетической эффективности топлива. Максимум удельного импульса тяги наблюдается при содержании металла в горючем от 30 до 50%. Металлы в составе горючих удобнее всего использовать в виде суспензий (гетерогенные горючие) или растворов металлсодержащих соединений (гомогенные горючие).

Гетерогенные горючие представляют собой физические смеси мелкодиспергированных металлов или их твердых соединений, чаще всего гидридов, с жидкими горючими. Примером может служить смесь порошков алюминия с гидразином. Для удержания частиц алюминия во взвешенном состоянии в горючее добавляют до 3% высокомолекулярного загустителя. Такая система приобретает свойства коллоидов. На рис.2.13 показано молекулярное строение суспензии порошкообразного металла в загущенном жидком горючем. В этом случае сравнительно грубодисперсные частицы твердых веществ с размерами 5...20 мкм не являются непосредственно частью коллоидной системы, а представляют наполнители коллоидного раствора. Поскольку металл является наполнителем, он удерживается вследствие повышенной вязкости системы. Однако такая система термодинамически неустойчива и в течение времени разрушается. Увеличение стабильности системы может быть достигнуто повышением вязкости среды, уменьшением размера частиц металла, а также повышением плотности среды.

При внедрении в практику металлизированных горючих возникает несколько проблем. Одной из них является проблема хранения и подачи металла в камеру сгорания. Важным также являются поиск путей реализации высокого импульса в связи с потерями из-за неравновесного течения двухфазной смеси в сопле и защита камеры от воздействия конденсированных частиц. Содержание конденсата – оксида алюминия, в продуктах сгорания при оптимальном соотношении компонентов составляет до 40%.

Наиболее изученными являются гелеобразные металлизированные горючие. В статических условиях при небольших нагрузках и умеренных температурах гель ведет себя подобно твердому телу. Например, коэффициент вязкости и предел текучести гидразина и металлизированного горючего на основе гидразина (66,5% N₂H₄, 30% Al, 0,5% загустителя) соответственно равны $0,97 \cdot 10^{-3}$ и $45 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, 0 и $170 \text{ Н}/\text{с}^2$. Течение геля начинается после приложения сдвиговых напряжений, достаточных для разрушения структуры. При течении в однородном поле скоростей "обломки" структурного каркаса, отдельные частицы и макромолекулы ориентируются большими осями вдоль потока, снижая сопротивление дисперсных частиц течению и уменьшая тем самым вязкость. Степень разрушения структурного каркаса определяется градиентом скорости сдвига (рис.2.14). Структура геля весьма чувствительна и к изменению температуры. После снятия нагрузки в гелеобразных горючих обычно происходит восстановление разрушенной структуры в результате столкновения частиц в броуновском движении. Такое свойство* геля разрушаться при сдвиге и вновь восстанавливаться в статических условиях называется тиксотропией.

Обратимость* физим-механических свойств тиксotropicных горючих позволяет проводить многократную их перекачку, заправку топливных систем и т. п. ,

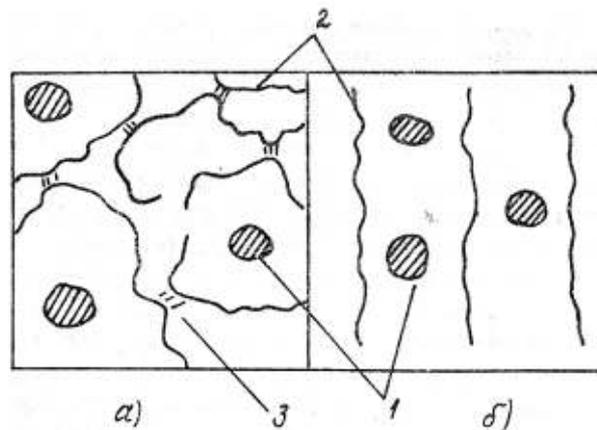


Рис 2.13. Схема молекулярного строения тиксотропного горючего: 1 - частицы металла; 2 - макромолекулы загустителя; 3 - места межмолекулярного взаимодействия; а) в неподвижном состоянии; б) при быстром истечении

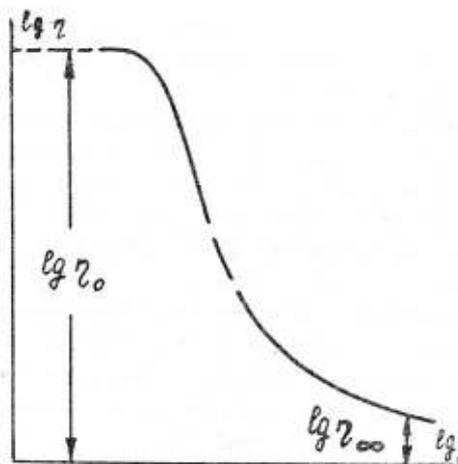
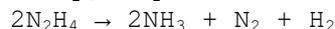


Рис 2.14. Зависимость логарифма вязкости загущенного горючего от логарифма градиента скорости сдвига

При эксплуатации тиксотропных горючих приходится сталкиваться с двумя отличительными особенностями по сравнению с жидкими компонентами. Первая особенность заключается в каталитическом эффекте на поверхности металлического порошка. Вводимые металлические порошки имеют достаточно большую удельную поверхность $0,15 \dots 0,6 \text{ м}^2$ на один грамм порошка. На этой поверхности происходят каталитические реакции разложения жидкого горючего. Например, порошок алюминия катализирует разложение гидразина



В результате в металлизированном горючем выделяются газообразные азот и водород, ухудшающие эксплуатационные характеристики компонента топлива.

Второй особенностью является постепенное оседание металлического порошка на дно резервуаров, на стенки трубопроводов и т.п. В результате происходит нарушение однородности состава горючего, сужение проходных сечений трубопроводов, закупорка отверстий и т.п.

Металлизированные горючие представляют большую по сравнению с безметалльным горючим пожароопасность вследствие увеличения жгучести пламени. Опасность работ с металлизированным горючим определяется в основном токсическими свойствами жидкой фазы. В случае горючего гидразина - алюминия токсичность определяется гидразином. Общее описание физико-химических свойств гидразина было дано ранее.

Гидразин по своему действию на организм во многом сходен с НДМГ. Он токсичен при различных путях поступления в организм. При остром отравлении вызывает поражение центральной нервной системы, в отдельных случаях ведущее к смерти. Характерны резкие изменения в печени, сердечно-сосудистой системе, легких. Пары гидразина резко раздражают кожу и слизистые оболочки. Жидкий

гидразин вызывает ожог. Предельно допустимая концентрация паров гидразина в воздухе рабочей зоны – 0,2 мг/м³.

Индивидуальная защита должна обеспечить тщательную защиту органов дыхания и кожи (противогаз с защитной маской, защитный костюм, резиновые перчатки и сапоги).

Вопросы к § 2.4

1. В чем заключается особенность эксплуатации жидкого водорода?
2. Какие мероприятия проводят для снижения потерь горючего при хранении?
3. Для чего проводят каталитическую конверсию водорода?
4. Дайте характеристику жидкому водороду как компоненту ЖРТ.
5. С какой целью проводят гидрирование нефтяных фракций и синтез углеводородов?
6. Для чего в горючее вводят этиловые эфиры этиленгликоля?
7. Какие топлива принято характеризовать ТПЗВ?
8. Какие нефтяные фракции предпочтительнее в составе ЖРТ?
9. Какими преимуществами обладает НДМГ как компонент ЖРТ?
10. Дайте экологическую характеристику гидразину и его производным.
11. Каковы меры безопасной эксплуатации гидразинных горючих?
12. Дайте характеристику гидразину как монотопливу.
13. Каковы способы введения металлического горючего в ЖРТ?
14. Назовите условия устойчивости тиксотропных систем.
15. Назовите особенности свойств тиксотропных горючих.

2.5. ОКИСЛИТЕЛИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Окислителями ЖРТ называют вещества, содержащие преимущественно окислительные элементы, атомы которых, независимо от их состояния в молекуле, способны принимать или смещать к себе электроны атомов горючих элементов в процессе соединения с ними в условиях процесса горения. Применяемые в ракетной технике окислители подразделяются по температуре кипения на низкокипящие ($t_{\text{кип}} < 21^\circ\text{C}$) и высококипящие ($t_{\text{кип}} > 21^\circ\text{C}$), по химической природе – на кислородные, азотные и пр. Наибольшее применение нашли из кислородных окислителей жидкий кислород и пероксид кислорода, из азотных – тетраоксид азота и смесь тетраоксида азота с азотной кислотой.

2.5.1. ЖИДКИЙ КИСЛОРОД

Жидкий кислород был первым окислителем, нашедшим применение в ракетной технике и оставшимся одним из основных до настоящего времени. Ракетные топлива, в которых в качестве окислителя используют жидкий кислород, имеют высокую теплоту сгорания, что объясняется полным использованием реакционноспособного кислорода. Жидкий кислород имеет низкую вязкость и высокую испаряемость, что обеспечивает хорошее смесеобразование его с горючим. Кроме названных, жидкий кислород имеет еще одно неоспоримое преимущество – широкую сырьевую базу.

В промышленном масштабе жидкий кислород получают из атмосферного воздуха методом глубокого охлаждения. Вначале воздух очищают от различных примесей, затем сжимают многоступенчатым компрессом, дополнительно очищая и охлаждая после каждой ступени. Очищенный и сжатый воздух расширением переводят в жидкое состояние. Сжиженный воздух подвергают низкотемпературной ректификации. При этом из жидкого воздуха испаряется практически весь азот, а жидкий кислород отбирают из нижней части ректификационной колонны.

Жидкий кислород представляет собой бледно-синюю прозрачную жидкость, которая при охлаждении затвердевает в виде кристаллов синего цвета. Основные физические свойства кислорода:

Плотность, кг/м ³ :	
газа при нормальных условиях	1,331
жидкости при температуре кипения	1142

кристаллов при температуре кристаллизации	1460
Вязкость жидкости при температуре кипения, МПа·с	0,189
Температура, К(°С):	
кипения при 0,1 МПа	90,18 (-182,98)
кристаллизации при 151,9 МПа	54,36 (-218,7)
Параметры критического состояния:	
температура, К(°С)	154,78 (-118,84)
давление, МПа	5,004
Диэлектрическая проницаемость:	
Жидкости	1,491
Удельная теплота, кДж/кг:	
Испарения	212
Плавления	13,9
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К):	
газа при нормальных условиях	0,91
жидкости при температуре кипения	1,7
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К):	
газа при 293К (20°С)	$2,57 \cdot 10^{-2}$
жидкости при 98К (-195°С)	19,35·10

На рис.2.15 показана зависимость давления насыщенных паров и плотности жидкого кислорода от температуры. Переохлаждение жидкого кислорода ниже температуры кипения увеличивает его плотность.

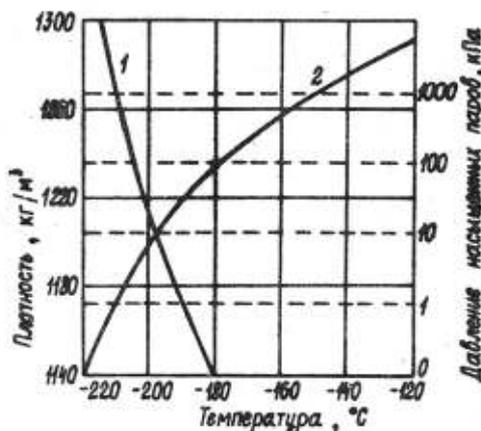


Рис. 2.15. Зависимость плотности (1) и давления (2) насыщенных паров жидкого кислорода от температуры

Присутствующие в воздухе диоксид углерода, пары воды, ацетилен и другие соединения практически не поглощаются жидким кислородом вследствие их низкой растворимости. Однако при длительном хранении жидкого кислорода происходит увеличение содержания этих примесей в нем, так как идет испарение основного продукта. При наступлении пересыщения кристаллы диоксида углерода и ацетилена могут выпадать в осадок, что является причиной забивки фильтров технических средств заправки ракет. Аналогичные трудности возникают при попадании влаги в жидкий кислород, образуя кристаллы льда, плавающие на поверхности жидкого кислорода, так как они имеют более низкую плотность.

При смешении жидкого кислорода с органическими веществами образуются взрывоопасные смеси. Это, прежде всего наличие ацетилена в продукте и его постепенное концентрирование, масло и продукты его разложения из перекачивающего и заправочного оборудования и т.п. Смеси жидкого кислорода с древесными опилками, торфом, углем являются бризантными ВВ, называемые оксиликвитами.

Жидкий кислород имеет низкую температуру кипения и небольшую теплоту парообразования. Поэтому даже незначительный нагрев вызывает большие потери на испарение. Для сокращения потерь от испарения резервуары и цистерны для жидкого кислорода снабжены хорошей тепловой изоляцией. Ранее, при описании жидкого водорода, были рассмотрены основные типы теплоизоляции. Транспортируемые цистерны для жидкого кислорода снабжаются, как правило, порошково-вакуумной изоляцией, и потери в них составляют 0,3% в сутки.

Стационарные резервуары имеют экранно-вакуумную изоляцию, потери на испарение в них составляют около 0,1% за сутки.

Для снижения потерь на испарение жидкий кислород переохлаждают ниже температуры кипения на 10...15 град. На практике нашел применение простой способ переохладения путем интенсивного кратковременного испарения эжектированием. Потери на эжектирование окупаются снижением потерь на испарение.

Кислород – сильный окислитель; он образует соединения почти со всеми химическими элементами. Скорость горения веществ в кислороде в 10...100 раз выше, чем в воздухе. Фреоны образуют с кислородом взрывоопасные смеси, поэтому для пожаротушения применяют воду, диоксид углерода и азот.

Кислород легко адсорбируется и поглощается многими материалами. Например, при 123К один объем серебра поглощает 22 объема кислорода. Одежда и волосы адсорбируют кислород, поэтому после работы с жидким кислородом необходимо 20...30 мин находиться на открытом воздухе.

При контакте с металлами коррозии практически нет вследствие низкой температуры. Однако сильное охлаждение металла вызывает ухудшение механических свойств некоторых металлов, особенно черных металлов, делая их хрупкими (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Изменение механических свойств металлов при охлаждении

Металл	Ударная вязкость, кДж/м ² ·10 ⁻⁴ , при температуре	
	20°С	-188°С
Сталь-3	14	0,7
Сталь 1Х18Н9Т	25	24
Латунь Л-62	6	5,5
Сплав АМЦ	5	5

Наиболее распространенными конструкционными материалами, сохраняющими ударную вязкость в соответствующих пределах при низкой температуре, являются легированные стали, алюминий и его сплавы, из которых в основном изготавливают средства хранения, транспортирования и перекачивания жидкого кислорода.

Из многих видов пластмасс только фторопласты обладают наибольшей пластичностью. Кроме фторопластов, для герметизации оборудования, изготовления трущихся деталей, уплотнительных колец и т.п. применяют текстолит, гетинакс, стеклопластик, асбест и др.

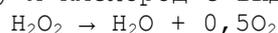
При обращении с жидким кислородом следует соблюдать меры предосторожности. Во избежание обморожения нельзя допускать попадания жидкого кислорода или холодного газа на открытые участки тела и в глаза. Для предохранения личного состава от обморожения используют перчатки из асбеста или хромовой кожи с отделкой внутри из непроницаемых материалов, специальную одежду, кожаные сапоги, **очки или маску**. Органы дыхания обычно не защищают.

Основная опасность при работе с жидким кислородом связана с образованием взрывоопасных смесей его с органическими соединениями и материалами, которые горят в обычных условиях. Образующиеся смеси могут взрываться от статического электричества, удара, электрической искры и других источников. При значительных проливах (несколько сотен литров) жидкого кислорода грунт промерзает и над ним повышенное содержание кислорода сохраняется продолжительное время.

2.5.2. Пероксид водорода

Высококонцентрированные водные растворы пероксида водорода применяют и как однокомпонентное жидкое ракетное топливо, и как окислитель в двухкомпонентном топливе и в качестве источника получения парогаса. Получение этого компонента ЖРТ не представляет большой технической проблемы, однако эксплуатационные трудности при применении пероксида водорода осложняют его широкое использование.

Пероксид водорода – нестабильное соединение, имеющее склонность к самопроизвольному распаду на воду и кислород с выделением тепла:



Если пероксид водорода и вода - в жидком состоянии, выделяется 98,11 кДж/моль; если вода - в парообразном состоянии, выделяется 53,77 кДж/моль, если в пересчете на газообразное состояние всех реагентов - выделится 100,42 кДж/моль. При этом образуется парогаз с температурой 1263...1273К. Процесс разложения легко катализируется оксидами и солями марганца, железа, меди и рядом других веществ.

Зависимость объемного и массового состава, теоретической температуры парагаза и теплового эффекта реакции разложения пероксида водорода от его концентрации показана на рис.2.16. Скорость разложения пероксида водорода возрастает с повышением температуры.

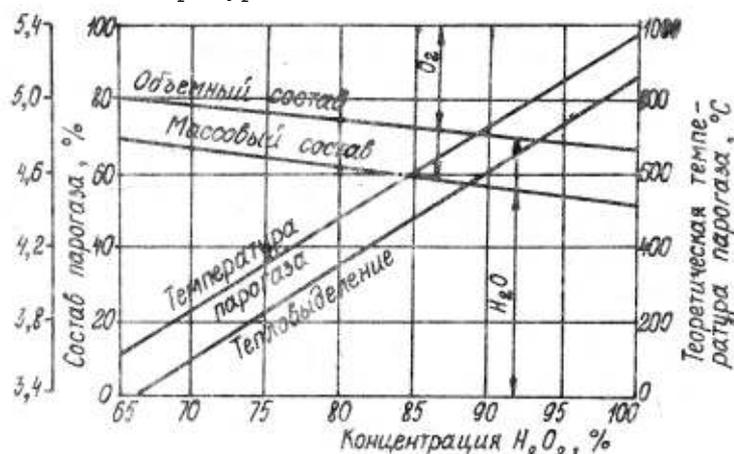


Рис 2.16. Зависимость объемного и массового состава, теоретической температуры и теплового эффекта реакции разложения H_2O_2 от его концентрации

Пероксид водорода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, при высокой концентрации имеет запах, напоминающий запах оксидов азота. Физические свойства пероксида водорода различной концентрации приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Физические свойства пероксида водорода

Показатель	Концентрация H_2O_2 , %			
	80	90	98	100
Плотность при 293К $кг/м^3$	1341	1391	1437	1450
Вязкость при 293К, МПа·с	1,26	1,26	1,26	1,25
Температура, К:				
кипения (с разложением)	416,0	414,3	421,6	423,2
кристаллизации	248,2	261,5	270,7	272,6
Кэффициент преломления	-	1,398	-	1,414
Поверхностное натяжение, МН/м	75,3	75,5	75,6	75,7
Теплота, кДж/моль:				
разложения	96,8	97,5	-	98,1
плавления при 272,7К	-	-	-	9,7
растворения в воде при 298К	-	-	-	3,2
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	2,7	2,4	2,4	2,4

На рис.2.17 показана диаграмма фазового состояния системы $H_2O_2 - H_2O$, из которой следует, что наиболее низкая температура кристаллизации у растворов, содержащих 45,2 и 61,8% H_2O_2 . Однако растворы пероксида водорода склонны к переохлаждению на 10...20%. Добавлением нитрата аммония можно понизить температуру кристаллизации. В ракетной технике распространение получил 80...85%-й раствор пероксида водорода. В промышленном масштабе его получают антрахинонным методом, основанном на реакции восстановления алкилантрахинона до алкилгидрохинона и последующем окислении его кислородом воздуха до исходного антрахинона и пероксида водорода:

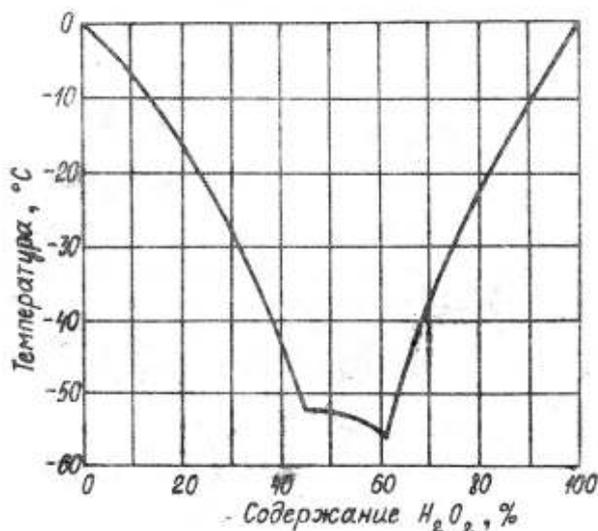
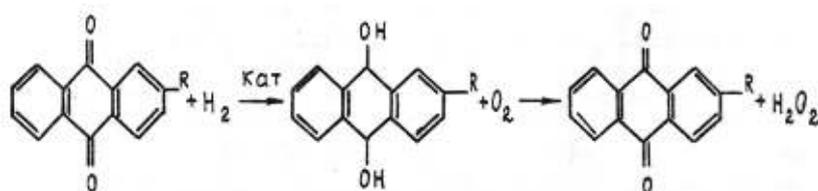
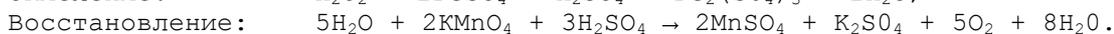


Рис. 2.17. Диаграмма фазового состояния системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Пероксид водорода – высокорреакционное соединение. Он способен вступать в реакции окисления и восстановления:



Органические соединения и горючие материалы бурно реагируют с концентрированным пероксидом водорода с возгоранием, а в присутствии катализаторов могут детонировать.

Особенность эксплуатационных свойств пероксида водорода – склонность к разложению. При хранении скорость разложения пероксида водорода обусловлена в основном гетерогенной реакцией на стенках резервуара или бака. Поэтому для уменьшения скорости разложения емкости, предназначенные для хранения, подвергают специальной обработке – пассивации. Кроме этого, в пероксид водорода при производстве добавляют стабилизаторы. В качестве стабилизаторов применяют фосфорную и пиррофосфорную кислоты и их соли, фториды, борную, оловянную, уксусную, щавелевую кислоты и другие соединения. Наконец, обязательное условие хранения – постоянный контроль за состоянием пероксида водорода и, прежде всего – наблюдение за его температурой. В случае резкого повышения температуры предусматривается быстрое разбавление чистой водой.

Пероксид водорода вызывает коррозию металлов, поэтому в него вводят ингибиторы коррозии – нитраты аммония или щелочных металлов. Одним из наиболее пассивных металлов по отношению к пероксиду водорода является алюминий высокой чистоты. Сплава алюминия с содержанием меди более 0,06% непригодны для изготовления технических средств хранения высококонцентрированного пероксида водорода.

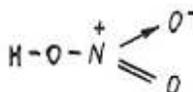
Высококонцентрированный пероксид водорода – вещество относительно опасное в обращении. Пары его токсичны, а концентрированные растворы при попадании на кожу вызывают сильные ожоги. С большими объемами пероксида водорода следует работать в защитной одежде из полиэтилена или дикрона. Для защиты глаз необходимо пользоваться очками или масками.

Концентрированный пероксид водорода не горит, но вызывает возгорание при контакте с горючими материалами. В смеси с органическими жидкостями (спирты, гликоли, кетоны и др.) образует взрывчатые смеси, детонирующие при нагревании. В целом пероксид водорода как окислитель ракетного топлива представляет интерес благодаря своей малой токсичности.

2.5.3. Азотно-кислотные окислители

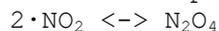
К азотно-кислотным окислителям относятся азотная кислота, тетраоксид азота и смеси на их основе. Азотно-кислотные окислители широко распространены в ракетно-космической технике по двум основным положительным качествам: позволяют иметь высокую и длительную боеготовность ракетно-космического комплекса и имеют широкую сырьевую базу и низкую стоимость.

Понимание сходности и различия свойств представителей азотно-кислотных окислителей лежит в их молекулярной структуре. В атоме азота на внешнем валентном уровне находится 5 электронов, 2 – на 2s подуровне и 3 неспаренных – на 2p подуровне. При этой структуре максимально возможное число ковалентных химических связей у атома азота с атомами кислорода равно четырем: три связи образуются по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному:



В результате в азотной кислоте электронное облако смещено от атома азота к атому кислорода, и молекула азотной кислоты в целом имеет высокую полярность: дипольный момент равен $5,56 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Диоксид азота, напротив – соединение малополярное и имеет дипольный момент, равный $1,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Тетраоксид азота является димером диоксида азота, образующимся за счет неспаренного электрона диоксида азота:



Молекула тетраоксида азота имеет плоское строение и практически неполярна.

Различие в молекулярном строении перечисленных соединений отражается на различии их физико-химических свойств (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Физико-химические свойства азотно-кислотных окислителей

Показатель	Азотная кислота	Смесь азотной кислоты с оксидами азота	Тетраоксид азота
Температура кипения, °С	86	44	21,2
Температура кристаллизации, °С	-44,6	-55	-11
Плотность, кг/м ³	1510	1610	1450

Неполярный тетраоксид азота имеет низкую температуру кипения и кристаллизации по сравнению с чистой азотной, кислотой. Еще более резко это выражается в коррозионной агрессивности по отношению к конструкционным материалам. Азотная кислота агрессивна, тетраоксид азота малоагрессивен.

Азотно-кислотные окислители представляют собой подвижные, сильно дымящие на воздухе гигроскопичные жидкости от желтого до оранжево-бурого цвета в зависимости от содержания в них тетраоксида азота. Тетраоксид азота хорошо растворяется в азотной кислоте до концентрации 55% при 18...20°С, выше этой концентрации система расслаивается. Растворяясь в кислоте, N₂O₄ частично диссоциирует с образованием NO₂, которая и придает бурю окраску окислителю.

При растворении тетраоксида азота в азотной кислоте снижается температура кристаллизации смеси и увеличивается ее плотность. При этом можно получить окислитель с температурой кристаллизации ниже минус 60°С. С увеличением содержания оксидов азота в смеси повышается давление ее насыщенных паров и снижается температура кипения (рис. 2.18).

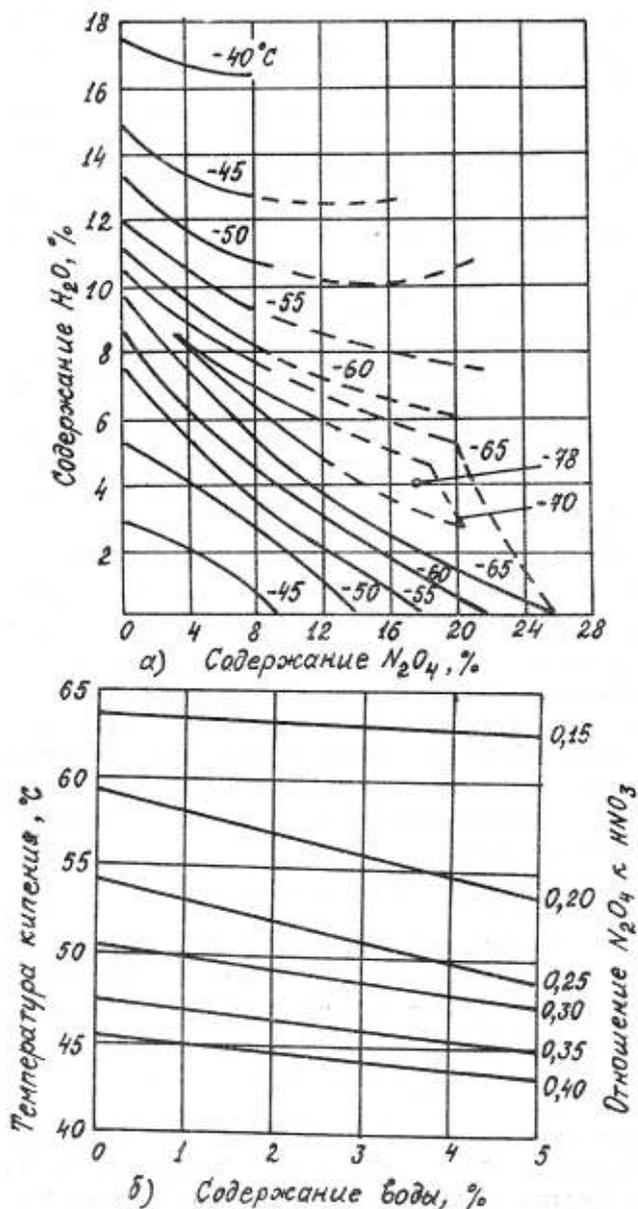


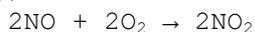
Рис 2.18. Зависимость температуры затвердевания (а) и кипения (б) окислителя от содержания N_2O_4 , воды и HNO_3

Азотно-кислотные окислители очень реакционноспособны: они окисляют многие органические вещества. Горючие материалы древесина, целлюлоза, текстиль в контакте с окислителем воспламеняются. В целом азотная кислота обеспечивает достаточно широкий температурный интервал жидкого состояния смеси, но в то же время сообщает ей высокую коррозионную активность по отношению к конструкционным материалам; тетраоксид азота, повышая содержание активного кислорода, понижает температуру кипения смеси.

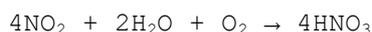
Получение азотно-кислотных окислителей основан# на каталитическом окислении аммиака:



Образующиеся нитрозные газы имеют температуру около $900^\circ C$ и содержат помимо оксида азота и воды диоксид азота, азот и кислород. Последовательным охлаждением практически весь оксид азота окисляют до диоксида:



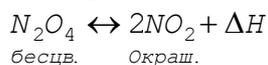
В дальнейшем нитрозные газы делятся на два потока. Первый поток подвергается очистке от примесей и охлаждается до образования жидкого тетраоксида азота. Второй - направляется в автоклав, где под давлением 50...60 атм и температуре $165...175^\circ C$ образуется смесь азотной кислоты с оксидами азота:



В автоклав дополнительно нагнетается чистый кислород. Автоклавная смесь охлаждается, в нее добавляют ингибитор коррозии и выравнивают концентрацию N_2O_4 до нужного значения.

Тетраоксид азота

Тетраоксид азота в паре с алкилгидразинами образует самовоспламеняющуюся топливную пару с периодом задержки воспламенения около 0,003 с. При обычных условиях тетраоксид азота находится в равновесии с диоксидом азота:



Состав смеси зависит от температуры и давления. С увеличением температуры равновесие смещается в сторону диоксида азота – окислитель окрашивается в бурый цвет. При увеличении давления при постоянной температуре степень диссоциации N_2O_4 уменьшается. N_2O_4 практически полностью диссоциирован при 140°C.

Приведем физико-химические свойства тетраоксида азота:

Плотность жидкости при 293К, кг/м ³	1450
Температура, К:	
кипения	294,3
кристаллизации	262,0
Давление насыщенных паров при 293К, кПа	96,5
Вязкость при 298К, МПа·с	0,39
Параметры критического состояния:	
температура, К:	431,4
давление, МПа	10,1
Диэлектрическая проницаемость при 288К	2,42
Удельная электропроводность при 293,6К, нСм/м	0,224
Коэффициент теплопроводности при 298К, Вт/(м·К)	0,13
Теплота, кДж/моль:	
испарения при 294,3К	38,1
плавления при 262К	14,6
Молярная теплоемкость при 291,3К, Дж/(моль·К)	141,3

Зависимость плотности, давления насыщенных паров и вязкости тетраоксида азота показаны на рис. 2.19 и 2.20.

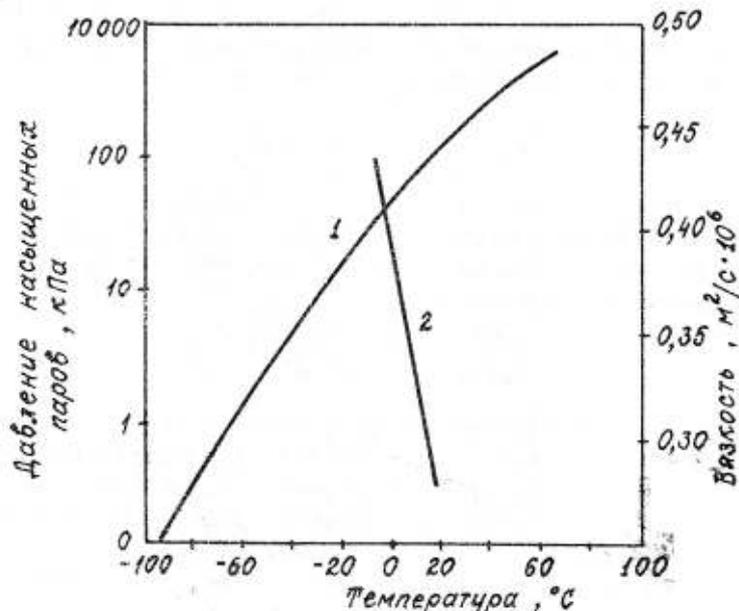


Рис 2.19. Зависимость давления насыщенных паров (1) и кинематической вязкости (2) тетраоксида азота от температуры

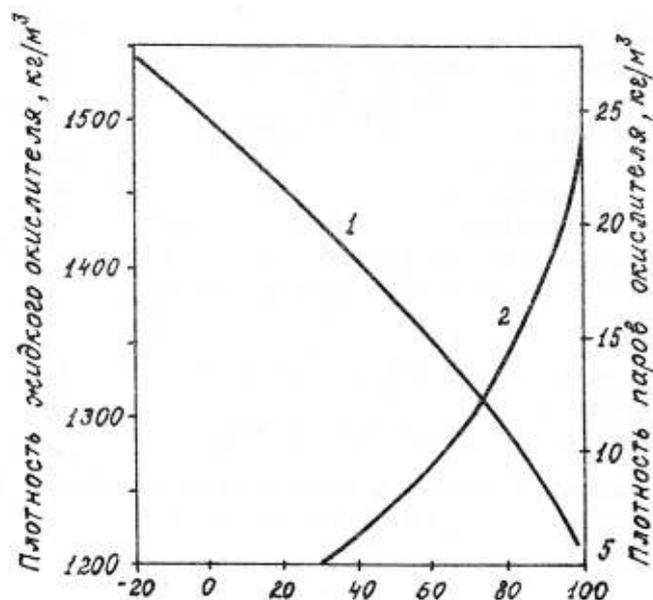
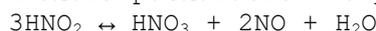


Рис 2.20. Зависимость **плотности** жидкого (1) и паров (2) окислителя тетраоксида азота от температуры

Тetraоксид азота и вода имеют ограниченную взаимную растворимость. Так, при 0°C смесь расслаивается. Растворяясь в воде, тетраоксид азота вступает с ней во взаимодействие, образуя азотную и азотистую кислоты:



Образовавшаяся азотистая кислота разлагается по реакции



В свою очередь, монооксид азота также неустоек и легко окисляется до диоксида азота, что способствует образованию новых количеств коррозионно-активной азотной кислоты. Это свойство окислителя учитывается при его транспортировке и хранении, всячески исключается контакт паров компонента с влагой воздуха. Добавление в тетраоксид азота оксида азота смещает равновесие реакции влево и снижает коррозионную активность окислителя.

Оксид азота взаимодействует с тетраоксидом азота с образованием триоксида азота:



Триоксид азота придает окислителю голубовато-зеленую окраску и снижает температуру кипения и кристаллизации. Например, для окислителя с содержанием 1% NO они соответственно равны 18 и -12,6°C. Tetraоксид азота имеет малую вязкость (0,468...0,599 МПа·с), примерно в два раза ниже, чем окислители на основе азотной кислоты. Поэтому этот окислитель легко перекачивается насосами или передавливается.

Поверхностное натяжение тетраоксида азота составляет 27,5 мН/м при 20°C, что находится на уровне значений летучих органических растворителей. Tetraоксид азота — плохой проводник электричества, он не подвергается ионизации, а растворимость в нем неорганических соединений, в частности солей металлов, очень мала.

Многие органические соединения хорошо растворяются в тетраоксиде азота — алифатические и ароматические углеводороды, галогеноводороды, нитрофенолы, эфиры, кетоны и др. Смеси тетраоксида азота с органическими соединениями взрывоопасны. Tetraоксид азота очень сильный окислитель, с гидразином и несимметричным диметилгидразином образует самовоспламеняющиеся ракетные топлива.

Большинство металлов при контакте с тетраоксидом азота пассивируются вследствие образования на их поверхности оксидной пленки и плохо растворимых солей металлов. Однако с увеличением содержания воды в N_2O_4 всегда повышается равновесное количество азотной кислоты и возрастает коррозионная активность окислителя. В окислителе, содержащем не более 0,1% H_2O , стойкими являются легированная и углеродистая стали, никель, алюминий и его сплавы; нестойкими при обычных температурах в условиях хранения и транспортирования — серебро, медь, цинк, кадмий и свинец, титан и его сплавы значительно корродируют в этих условиях. Добавление к окислителю до 1,0% NO снижает скорость коррозии

указанных металлов и позволяет использовать их для изготовления топливных баков космических аппаратов.

Тetraоксид азота является токсичным и агрессивным веществом. При попадании на кожу человека он подобно концентрированной азотной кислоте вызывает сильные ожоги. Особенно опасны пары тетраоксида азота. Они сильно раздражают дыхательные пути и легкие, разрушают роговицы глаз, зубы, а также оказывают общее отравляющее действие на организм. В тяжелых случаях отравления происходит отек легких. Отравление имеет скрытый период действия. В первое время пострадавший может чувствовать себя вполне удовлетворительно, продолжать работу. Но через 2...12 ч развивается чувство страха и сильной слабости, нарастает кашель, повышается температура. Смерть наступает в течение 1-3 суток. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны - 2 мг/м³, едва ощутимый запах ощущается при концентрации 10 мг/м³.

Все работы с тетраоксидом азота должны проводиться в средствах защиты: фильтрующий, изолирующий и шланговый противогазы - органов дыхания; перчатка резиновые кислотостойкие; защитный костюм; сапоги резиновые.

Вопросы к § 2.5.

1. Каков принцип получения жидкого кислорода?
2. Назовите способы снижения потерь жидкого кислорода при хранении.
3. Что такое оксиликаиты?
4. Назовите факторы, вызывающие разложение пероксида.
5. Какие меры принимаются для сохранения окислителя от разложения?
6. Назовите положительные качества пероксида водорода как компонента ЖРТ.
7. Назовите особенность молекулярного строения азотно-кислотных окислителей.
8. Как изменяются физико-химические свойства системы $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ от ее состава?
9. Дайте характеристику тетраоксиду азота как компоненту ЖРТ.
10. Как изменяется цвет и коррозионная активность окислителя при добавлении NO ?

2.6. СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Для правильной оценки целесообразности применения того или иного горючего или окислителя необходимо знать их основные эксплуатационные и баллистические характеристики при различных сочетаниях в топливе. В топливах раздельной подачи баллистическая эффективность во многом зависит от сочетания и соотношения горючего и окислителя. Например, керосин Т-1 эффективнее применять в сочетании с жидким кислородом, а НДМГ - N_2O_4 .

Зависимость импульса удельной тяги от соотношения компонентов в топливе показана на рис. 2.21. Каждая топливная пара имеет максимальное значение импульса удельной тяги при определенном соотношении компонентов, почти во всех случаях отличающихся от стехиометрического в сторону меньшего содержания окислителя. Поэтому при сравнении энергетических свойств ракетных топлив берут соотношение компонентов в них, обеспечивающее получение максимальной удельной тяги.

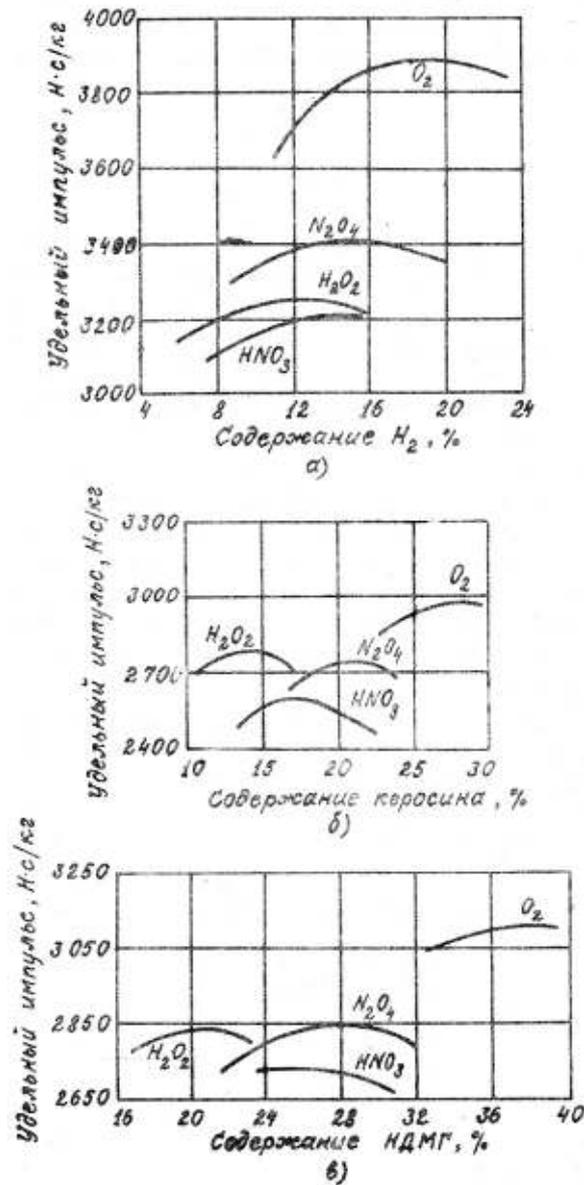


Рис. 2.21. Зависимость удельного импульса тяги ($I_{уд}$) ЖРД от отношения компонентов в топливах, образованных различными окислителями с водородом (а), керосином (б) и НДМГ (в)

Действительное соотношение между компонентами оценивается через коэффициент избытка окислителя или коэффициент обеспеченности окислительными элементами:

$$\alpha_{ок} = \frac{K_m}{K_{m,0}}, \quad (2.2)$$

где K_m - действительное соотношение между компонентами;
 $K_{m,0}$ - стехиометрическое соотношение между компонентами:

$$K_{m,0} = \frac{(\sum n_i \cdot m_i)_r}{(\sum n_j \cdot m_j)_0}$$

где m - число моль атомов i , j -го элемента;
 n - степень окисления элемента.

Зависимость равновесного состава продуктов сгорания от $\alpha_{ок}$ имеет сложный характер, специфичный для определенного топлива. В качестве примера на рис.2.22 приведены равновесный состав в мольных долях продуктов сгорания топлива НДМГ - АТ и соответствующие значения температуры T и средней молекулярной массы M .

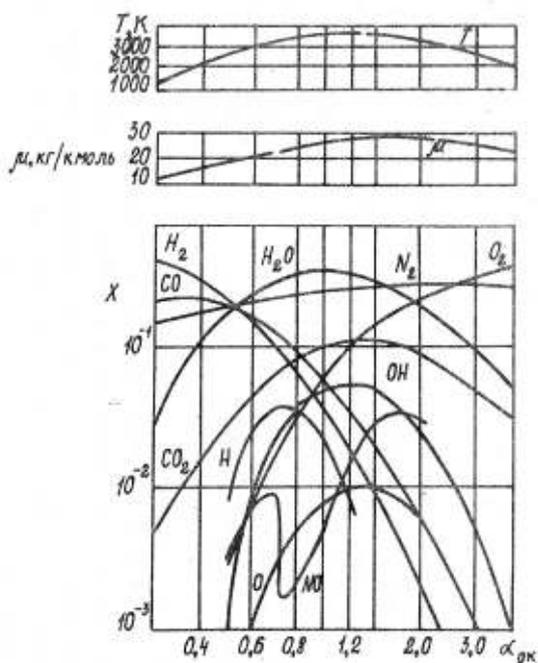


Рис 2.22. Зависимость параметров продуктов сгорания от α_{OK} (топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$); x - мольные доли

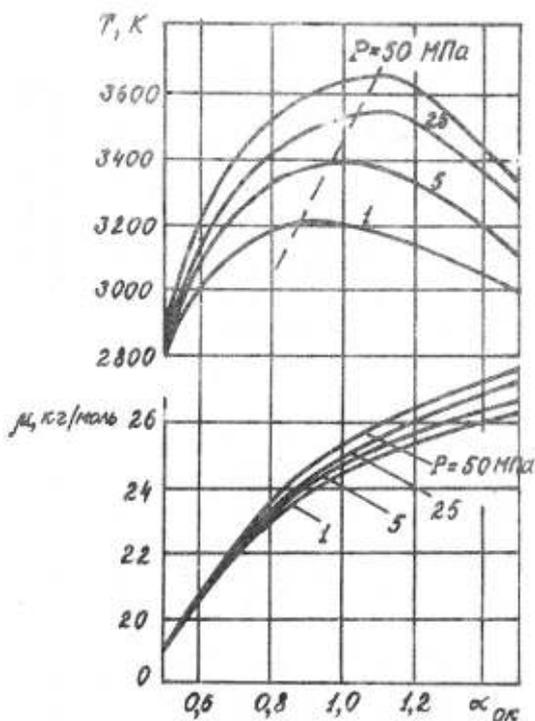


Рис 2.23. Зависимость температуры в камере сгорания и средней молекулярной массы продуктов сгорания от α_{OK} (топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$)

На рис.2.23 показано изменение температуры и молекулярной массы продуктов сгорания того же топлива в зависимости от α_{OK} при различных давлениях. При отсутствии диссоциации молекул продуктов сгорания максимум T должен соответствовать стехиометрическому составу топлива, т.е. $\alpha_{OK} = 1$. Однако вследствие диссоциации этого не наблюдается и максимум T лежит в области $\alpha_{OK} < 1$ (см. рис.2.23). Точное положение максимума определяется для различных топлив лишь термодинамическим расчетом. Характерно значительное уменьшение

молекулярной массы в камере сгорания М при уменьшении $\alpha_{ок}$, т.е. при увеличении содержания в смеси продуктов неполного сгорания.

2.6.1. Характеристика топлив для маршевых двигателей

В зависимости от назначения ракетного комплекса различны требования к физическим, эксплуатационным и экономическим показателям топлива. Так, в случае, когда топливо выбирается для двигательной установки ракеты военного назначения, требование высокой боеготовности позволяет применять лишь топлива, допускающие хранение заправленной, готовой к пуску ракеты. Ракеты-носители, предназначенные для вывода на орбиту искусственных спутников Земли, как правило, запускаются в известный заранее момент времени, и их предстартовая подготовка может быть спланирована так, как этого требует применяемое топливо. В этом случае возможно применение криогенного топлива жидкий водород – жидкий кислород.

По требованиям, предъявляемым к энергетическим и эксплуатационным характеристикам, ракетные топлива могут быть разбиты на топлива для маршевых двигателей и топлива для вспомогательных двигательных установок и газогенераторов. В первом случае требуются большие объемы топлива, особенно для нижних ступеней, имеющие высокие энергетические характеристики. Для рулевых, корректирующих двигателей и газогенераторов энергетические возможности топлива не являются определяющими, но требуются хорошие пусковые свойства и т.п.

Для маршевых двигателей в настоящее время применяют криогенное топливо жидкий водород + жидкий кислород, керосин + жидкий кислород, высококипящее топливо несимметричный диметилгидразин + тетраоксид азота.

Топливо $H_2(ж)-O_2(ж)$ имеет наибольшее значение удельного импульса (табл. 2.11) на 25...30% больше по сравнению с другими топливами. Однако исключительно низкая плотность жидкого водорода несколько снижает баллистическую эффективность этого топлива. На рис.2.24 показана зависимость удельного импульса и плотности водород-кислородного топлива от коэффициента избытка окислителя. Максимальное значение удельного импульса достигается при $\alpha_{ок}=0,55$. Водород-кислородное топливо применяется главным образом начиная со вторых ступеней ракет-носителей. Отрицательными качествами топлива являются низкая плотность и легкая испаряемость, однако успехи, достигнутые в конструировании легких теплоизолированных баков, позволили в значительной мере реализовать главное преимущество топлива – высокий удельный импульс.

Таблица 2.11

Характеристики топлив для маршевых двигателей

Топливо	Плотность	Температура продуктов сгорания в камере, К	Удельный импульс, Н·с/кг	Тяга двигателя, кН
$H_2(ж) - O_2(ж)$	280	2977	1456	1000
Т-1 - $O_2(ж)$	1020	3686	3585	7000
НДМГ - N_2O_4	1310	3415	2850	4000

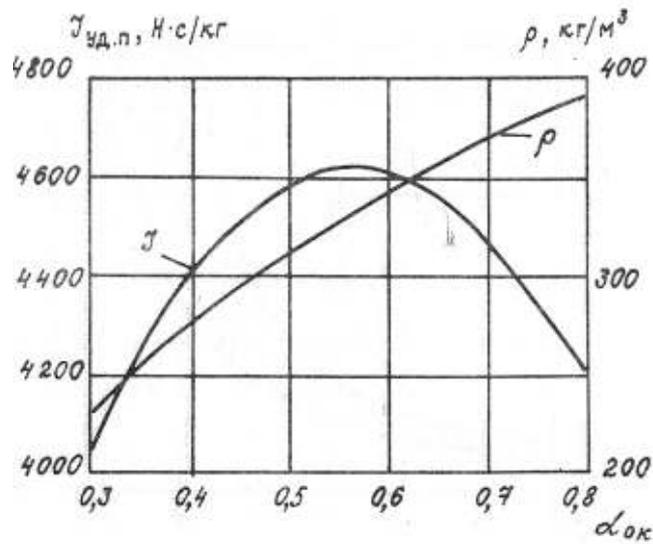


Рис 2.24. Зависимость удельного импульса и плотности водород-кислородного топлива от $\alpha_{ок}$

Топливо керосин Т-1 + кислород является основным для маршевых двигателей тяжелых ракет-носителей. Оно отличается доступностью, широкой сырьевой базой для получения составляющих компонентов и используется в основном в нижних ступенях тяжелых ракет-носителей.

Топливо НДМГ-АТ в отличие от криогенных является самовоспламеняющимся, имеет высокие энергетические характеристики и применяется в двигательных установках баллистических ракет и ракет-носителей.

В табл. 2.11 приведены характеристики рассмотренных топлив для маршевых двигателей. Для топлив, имеющих большую плотность, характерно меньшее значение удельного импульса. Одновременно с увеличением плотности топлива снимается относительная масса топливного отсека. Это наглядно показано на рис. 2.25.

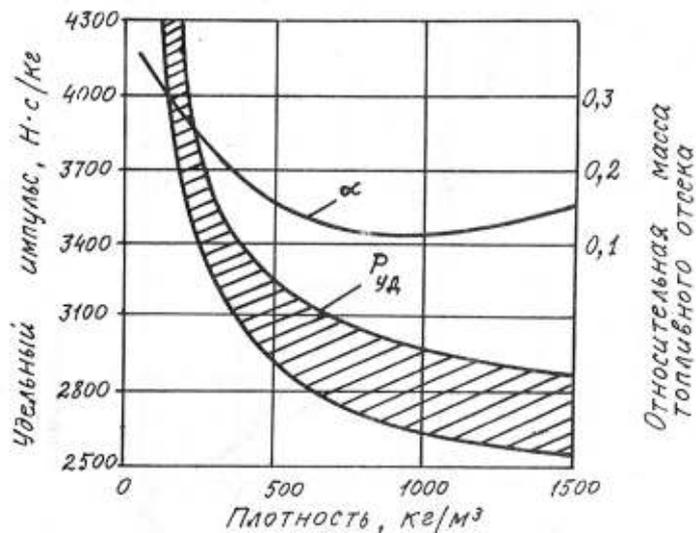


Рис.2.25. Статистическая связь характеристик топлив и двигателя

При облучении компонентов ЖРТ ионизирующим излучением происходит их разложение и выделение газообразных, жидких и твердых продуктов радиолитического разложения. Степень разложения мало зависит от интенсивности и условий облучения, а определяется в основном поглощенной дозой лучистой энергии:

$$m = KD$$

где m - количество разложившегося КЖРТ, %;

D - доза ИИ, кГр;

K - радиационная константа, %/кГр.

В табл.2.12 приведены состав продуктов радиолита, предельно допустимые дозы облучения и константы радиолита для КЖРТ, которые выходят из требуемых характеристик в основном по причине газовой выделения.

Следует учитывать, что в конструкции жидкостных маршевых двигательных установок предусмотрены предохранительные клапаны, стравливающие избыточное давление в топливном баке. Только при интенсивном облучении, например при взрыве ядерного боеприпаса, мгновенном выделении большого объема газа, производительности клапана может не хватить и это приведет к выходу из режима двигателя. При вытеснительной подаче компонентов избыточное давление вследствие облучения может вывести ДУ из строя при меньших значениях интенсивности и доз ИИ. Поэтому допустимое облучение ДУ следует решать в каждом случае для конкретной конструкции ДУ и конкретных условий облучения.

В связи с практической значимостью газовой выделения при радиолите ЖРТ в табл.2.13 приведены также величины константы радиолита по газовой выделению K_r , выраженные в м³ газа из м³ компонента и кГр.

Таблица 2.12

Состав продуктов радиолита и ПДД компонентов ЖРТ

Компонент ЖРТ	Продукты радиолита	Радиационно-химический выход молекул на 100 эВ	ПДД, кГр	Определяющее изменение КЖРТ
НДМГ	H ₂	3,7	5	Выделение газа, содержание ДМА
	N ₂	4,2		
	CH ₄	1,0		
	(CH ₃) ₂ NH	7,5		
	(CH ₃) ₂ NN=CH ₂	0,4		
	CH ₃ NH ₂	0,4		
Гидразин	NH ₃	0,5	10	Выделение газа
	H ₂	2,2		
	N ₂	3,4		
Металлизированное горючее (59% N ₂ H ₄ , 40% Al, 1% загустителя)	NH ₃	8,0	10	То же
	H ₂	4,0		
	N ₂	4,5		
Азотная кислота + 27% N ₂ O ₄	O ₂	0,8	30	Выделение воды
	H ₂ O	2,7		
	H ₂ O ₄	1,6		
98% пероксид водорода	N ₂ O ₅	1,1	10	Убыль H ₂ O ₂ , выделение газа
	O ₂	8,0		
	H ₂ O	16,0		

Пример 1. Составить формулу 1 кг 96%-й азотной кислоты. Молекулярные массы: $M_{HNO_3} = 63$ и $M_{H_2O} = 18$.

Решение.

Находим число молей азотной кислоты и воды в 1 кг:

$$n_{HNO_3} = \frac{0,96 \cdot 1000}{63} = 15,24;$$

$$n_{H_2O} = \frac{0,04 \cdot 1000}{18} = 2,22.$$

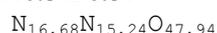
Рассчитаем число моль-атомов элементов окислителя в 1 кг:

$$n_H = 1 \cdot 15,24 + 2 \cdot 2,22 = 19,68;$$

$$n_N = 1 \cdot 15,24 = 15,24$$

$$n_O = 3 \cdot 15,24 + 1 \cdot 2,22 = 47,94$$

Записываем условную формулу окислителя



Пример 2. Используя данные табл. 2.11, рассчитайте, сколько необходимо сжигать топлива за 1 с, чтобы обеспечить указанные величины тяги двигателя.

Решение.

Тяга двигателя связана с удельным импульсом зависимостью

$$P = I_{уд} \cdot \dot{m},$$

где \dot{m} - секундный расход топлива, кг/с
Для топлива H_2 (ж) - O_2 (ж) :

$$\dot{m}_1 = \frac{100 \cdot 10^3}{4560} = 22 \text{ кг/с}$$

Для топлива $T1 + O_2$ (ж) :

$$\dot{m}_2 = \frac{700 \cdot 10^3}{3585} = 195 \text{ кг/с}$$

Для топлива НДМГ + N_2O_4 (ж) :

$$\dot{m}_3 = \frac{400 \cdot 10^3}{2850} = 140 \text{ кг/с}$$

Пример 3. Найти массу направляемого топлива НДМГ + N_2O_4 для первой и второй ступеней ракеты, если стартовый вес ракеты - 100 т, вес второй ступени - 18 т, тяговооруженность первой ступени - 1,9, второй - 2,0, продолжительность работы двигателя первой ступени - 120 с, второй - 80 с.

Решение.

Находим значение тяги двигателя первой ступени.

Согласно (1.12)

$$P_1 = 100 \cdot 9,8 \cdot 1,9 = 1862 \text{ кН.}$$

Для второй ступени

$$P_2 = 18 \cdot 9,8 \cdot 2,6 = 458 \text{ кН}$$

Принимая значение удельного импульса из табл. 2.11, рассчитаем секундный расход топлива

$$\dot{m}_1 = \frac{1862000}{2850} = 653 \text{ кг/с}$$

$$\dot{m}_2 = \frac{458000}{2850} = 161 \text{ кг/с}$$

Принимая во внимание время работы двигателей, найдем массу направляемого топлива первой и второй ступеней:

$$m_1 = 653 \cdot 120 = 78360 \text{ кг}$$

$$m_2 = 161 \cdot 80 = 12880 \text{ кг}$$

Пример 4. Рассчитать действительное соотношение между компонентами топлива, формулу 1 кг топлива (условную формулу), состоящего из горючего - несимметричного диметилгидразина и окислителя - 96%-го тетраоксида азота, имеющего влажность 4%. Коэффициент обеспеченности окислительными элементами

$$\alpha_{ок} = 0,85.$$

Решение.

Запишем реакцию между горючим и окислителем до высших окислов и молекулярного азота



Найдем стехиометрическое соотношение между компонентами

$$K_{T,O} = \frac{2M_0}{M_T} = \frac{2 \cdot 92}{60} = 3,1$$

с учетом влажности окислителя

$$K'_{T,O} = 3,1 : 0,96 = 3,19$$

Действительное соотношение между компонентами рассчитываем по (2.2) :

$$K_T = K'_{T,O} \alpha_{ок} = 3,19 \cdot 0,85 = 2,71,$$

т.е. на 1 кг НДМГ следует заправить 2,71 кг окислителя.

Для расчета формулы 1 кг топлива найдем условные формулы горючего и окислителя. Находим число молей НДМГ в 1 кг:

$$n_{\text{НДМГ}} = \frac{1000}{60} = 16,67$$

Число моль-атомов элементов горячего:

$$n_{\text{H}} = 8 \cdot 16,67 = 133,3;$$

$$n_{\text{N}} = 2 \cdot 16,67 = 33,34$$

$$n_{\text{C}} = 2 \cdot 16,67 = 33,34$$

Находим число молей окислителя в 1 кг с учетом его влажности:

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1000 \cdot 0,96}{92} = 10,4;$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \cdot 0,04}{18} = 2,22.$$

Число моль-атомов элементов окислителя:

$$n_{\text{H}} = 2 \cdot 2,22 = 4,44;$$

$$n_{\text{N}} = 2 \cdot 10,4 = 20,8;$$

$$n_{\text{O}} = 4 \cdot 10,4 + 1 \cdot 2,22 = 43,82$$

Рассчитываем число моль-атомов элементов топлива, учитывая найденное действительное соотношение между компонентами:

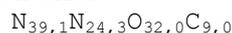
$$n_{\text{H}} = \frac{133,3 \cdot 1}{1 + 2,71} + 4,44 \frac{2,71}{1 + 2,71} = 39,1;$$

$$n_{\text{N}} = 33,34 \frac{1}{1 + 2,71} + 10,8 \frac{2,71}{1 + 2,71} = 24,3;$$

$$n_{\text{O}} = 43,82 \frac{2,71}{1 + 2,71} = 32,0;$$

$$n_{\text{C}} = 33,34 \frac{1}{1 + 2,71} = 9,0.$$

Записываем условную формулу топлива



2.6.2. Топлива для вспомогательных двигательных установок и газогенераторов

К топливам для вспомогательных двигательных установок и газогенераторов предъявляются существенно более жесткие требования по пусковым характеристикам. Вспомогательные двигатели развивают тягу от 0,01 до 1600 Н, поэтому удельный импульс и плотность топлива не являются определяющими. В то же время при импульсном режиме работы вспомогательный или точнее - двигатель малой тяги (РДМТ) испытывает до несколько десятков тысяч включений. Время включения таких двигателей лежит в пределах от 0,01 до 1 с.

Современные жидкостные ракетные двигатели малой тяги (ЖРДМТ) используют как двухкомпонентные, так и однокомпонентные топлива. Основные характеристики этих топлив приведены в табл.2.13.

Таблица 2.13

Характеристики топлив для вспомогательных двигательных установок и генераторов

Топливо	Плотность при 20°С, кг/м ³	Температура продуктов разложения, К	Удельный импульс при P _к /P _а = 2,1/0,1, Н·с/кг
Пероксид водорода 100%	1463	1253	1460
Пероксид водорода 87%	1381	927	1260

Гидразин	1008	870...1300	1280...1350
НДМГ-АТ	1110	1500...2200	2200...2600

У двигателей малой тяги при прочих равных условиях удельный импульс ниже. Это объясняется, с одной стороны, ухудшением качества процессов в камере сгорания, а с другой – увеличением потери в сопле из-за трения и химической неравновесности. На рис. 2.26 в качестве примера приведена зависимость удельного импульса от величины абсолютной тяги двигателя – чем меньше тяга ЖРДМТ, тем ниже удельный импульс.

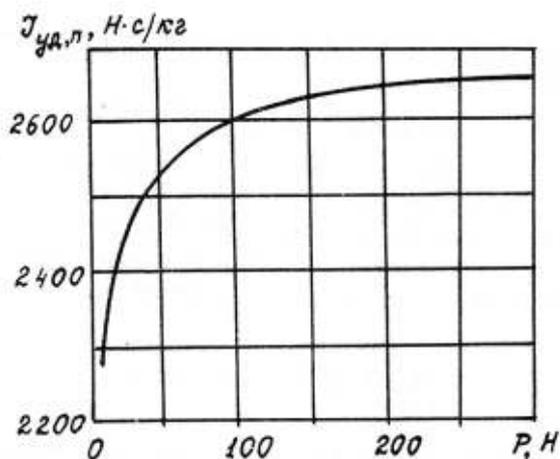


Рис 2.26. Зависимость удельного импульса ЖРДМТ от тяги на установившемся режиме (топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок} = 0,56$)

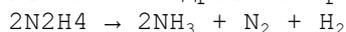
Монотоплива пероксид водорода и гидразин применяются в двигательных установках и газогенераторах с катализатором. Использование гидразина предпочтительней, так как пероксид водорода – соединение малоустойчивое. В качестве катализатора для разложения гидразина применяют активный оксид алюминия, промотированный иридием. Активный оксид алюминия берут в виде зерен размером 1...2,5 мм. Такой катализатор разлагает гидразин уже при комнатной температуре.

На монотопливах удается конструирование ЖРДМТ с наиболее низкой тягой, начиная с 0,1...0,4 Н.

Пример 1. Найти объем газа при нормальных условиях, образующихся в газогенераторе, работающем на гидразине, при разложении 1 кг монотоплива.

Решение.

Реакция каталитического разложения гидразина приведена в п. 2.4.3:



Согласно этой реакции из одного моля гидразина образуется 2 моля газа. Находим число молей гидразина в 1 кг топлива:

$$n_{N_2H_4} = \frac{1000}{M_{N_2H_4}} = \frac{1000}{32} = 31,25$$

Рассчитываем объем газа при нормальных условиях, учитывая мольный объем 22,4 л:

$$V = n_{N_2H_4} \cdot 2 \cdot 22,4 = 31,25 \cdot 2 \cdot 22,4 = 1400 \text{ л}$$

Пример 2. Рассчитать количество катализатора для однокомпонентного жидкостного газогенератора: топливо пероксид водорода, катализатор серебряно-медный. Расход топлива 1 кг/с.

Решение.

Количество катализатора рассчитываем из условия обеспечения разложения секундного расхода топлива \dot{m} по формуле

$$g_K = \frac{\dot{m}}{S},$$

где S - допустимая секундная нагрузка компонента газогенерации на 1 кг катализатора, кг·с/кг.

Для разложения пероксида водорода на серебряно-медном катализаторе $S = 360$ кг·с/кг.

$$g_k = \frac{1}{360} = 2,8$$

Вопросы к § 2.5

1. Чем определяется соотношение между компонентами в топливах раздельной подачи?
2. Какие характеристики топлива учитываются при выборе их для маршевых двигателей?
3. Почему топливо H_2 (ж) - O_2 (ж) не используют в первой ступени ракеты-носителя?
4. Почему в ЖРДМТ применяют монотоплива?
5. Какие характеристики топлива учитываются при выборе для ЖРДМТ и газогенераторов?

2.7. ХРАНЕНИЕ, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ЖРТ

Компоненты ЖРТ при контакте с атмосферой, конструкционными материалами, воздействии других факторов теряют в той или иной степени свое качество, выделяют газы, полимеризуются и т.п. Поэтому при хранении и транспортировании их необходимо создавать условия, обеспечивающие им сохранность. Кроме того, многие компоненты ЖРТ являются токсичными, веществами, при попадании в атмосферу, на рабочие поверхности и почву сильно загрязняют их. В связи с этим требуется экологическое обеспечение при эксплуатации ЖРТ

2.7.1. Хранение ЖРТ

Компоненты криогенных ЖРТ хранят в герметичных резервуарах с хорошей тепловой изоляцией. Виды тепловой изоляции были рассмотрены в п. 2.4.1. Обычно резервуары состоят из нескольких сосудов, расположенных один в другом (рис.2.27). Центральный (внутренний) сосуд предназначен для жидкого компонента ЖРТ. Между внутренним и наружным сосудами размещают тепловую изоляцию - насыпную, многослойную, и создают вакуум. Иногда ограничиваются созданием вакуума без заполнения рубашечного пространства, потери от испарения жидкости зависят не только от качества изоляции, но и от формы, габаритов и конструкции резервуаров. Самая рациональная форма резервуара - сферическая (шаровая) или цилиндрическая.

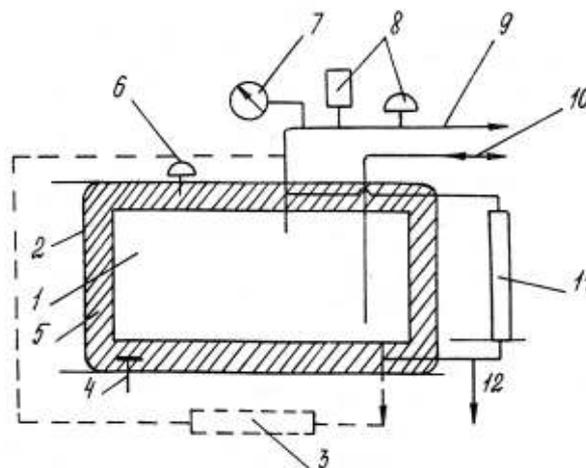


Рис. 2.27. Типовой резервуар для жидкого кислорода:

1- внутренний сосуд (резервуар); 2 - наружный резервуар (кожух); 3 - испаритель; 4 - вакуумметр; 5 - тепловая изоляция; 6 - предохранительная мембрана кожуха; 7 - манометр; 8 - предохранительное устройство (клапан, мембрана); 9 - труба для сброса газа; 10 - сливно-наливная труба; 11 - указатель уровня; 12 - патрубок для отбора проб жидкого кислорода

Резервуары для криогенных компонентов имеют различную вместимость от 1 до 3000 м³. Потери на испарение составляют 0,1...0,5% за сутки. Резервуары снабжены предохранительными клапанами и устройствами для сброса давления. У кислородных резервуаров сброс газа проводится непосредственно в атмосферу. Водородные резервуары имеют специальные устройства для сброса газа, в которых водород перед поступлением в атмосферу разбавляется азотом.

Пероксид водорода хранят в резервуарах из алюминия высокой чистоты вместимостью 100...120 кг (алюминиевые бочки), 8...10 м³. Резервуары снабжены предохранительными и вентиляционными устройствами, позволяющими удалять образующийся при разложении продукта кислород.

Особенности обслуживания резервуаров при хранении пероксида водорода - постоянное наблюдение за температурой продукта и тщательная подготовка внутренней поверхности к эксплуатации. Контроль за температурой хранимого продукта обязателен, так как резкое повышение температуры сопровождается самоускорением разложения. Резервуары перед заполнением подвергаются специальной обработке - пассивации. Она заключается в очистке металлической поверхности от загрязнений, снятии химическим методом старой оксидной пленки и формировании новой защитной оксидной пленки на поверхности металла.

Азотный тетраоксид хранят в резервуарах из легированной стали или алюминия объемом до 100 м³. Резервуары оборудуют сливно-наливными трубами, предохранительными клапанами, манометрами и уровнемерами. Поскольку интервал жидкого состояния (268...294,3К) очень узкий, резервуары размещают в заглубленных помещениях, где поддерживается температура 268...288К.

Особенности хранения азотного тетраоксида - насыщение компонента азотом или воздухом и поддержание в резервуаре повышенного давления 0,15 - 0,22 МПа. Это делается, во-первых, для исключения попадания в окислитель из атмосферы влаги и загрязняющих веществ и, во-вторых, для сокращения времени насыщения газами при заправке ампулизованных ракет. Заправленные ракеты также находятся под некоторым избыточным давлением, что исключает кавитацию в ТНА при работе двигательной установки.

Гидразинные горючие отличается низкой химической стабильностью в контакте с атмосферой, однако практически не вызывают коррозии конструкционных материалов в паровой и жидкой фазах. Для хранения НДМГ используют резервуары из малоуглеродистых сталей, установленные наземно или заглубленно. Так же, как и азотный тетраоксид, НДМГ хранят под давлением азота в насыщенном состоянии.

Углеводородные ракетные горючие хранят в резервуарах из углеродистой стали. В процессе хранения в горючих образуются главным образом растворимые смолы нейтрального характера. На рис.2.28 показана зависимость состава осадков при герметичном хранении горючего от продолжительности хранения. Через 3 года хранения керосина содержание смол в осадках увеличивается с 11 до 42% (см. рис. 2.28)

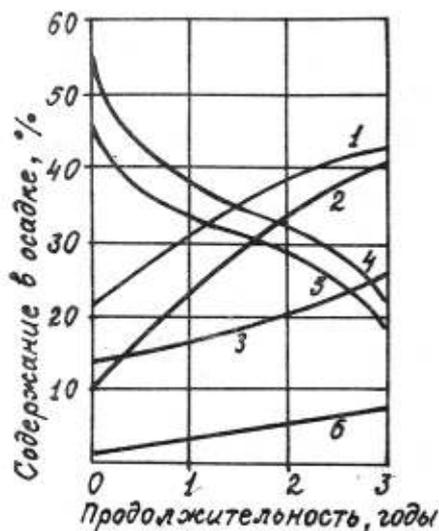


Рис. 2.28. Зависимость состава осадков при герметичном хранении углеводородного горючего от продолжительности хранения:
1 - кислород; 2 - смолы; 3 - углерод; 4 - зола; 5 - железо; 6 - азот

Углеводородные ракетные горючие характеризуются малой коррозионной активностью. Сухие углеводородные горючие практически не вызывают коррозии сталей. Коррозия в углеводородных горючих обычно развивается только в присутствии воды, находящейся в нерастворенном состоянии. При хранении углеводородных горючих в резервуарах возможны потери от испарения. Скорость испарения горючих типа керосина в наземных резервуарах не превышает в летний период 0,4 кг и в зимний период - 0,02 кг в месяц на 1 м³ парового пространства резервуара. В подземных резервуарах скорость испарения составляет 0,003...0,019 кг/м³ в месяц.

Пример 1 Сравните потерю керосина на испарение в течение года в резервуарах объемом 20 м³, находящихся один в наземном, а другой в подземном расположении. Полнота заполнения резервуаров - 90%.

Решение.

При наземном расположении потеря составляет в летний период 0,4 кг/м³, в зимний - 0,2 кг/м³ в месяц. При подземном расположении потерю выбираем 0,01 кг/м³:

$$g_{\text{наз}} = 0,4 \cdot 7 \cdot 20 \cdot 0,1 + 0,2 \cdot 5 \cdot 20 \cdot 0,1 = 7,6 \text{ кг}$$

$$g_{\text{подз}} = 0,01 \cdot 12 \cdot 20 \cdot 0,1 = 0,24 \text{ кг}$$

Пример 2. При хранении НДМГ из резервуара выброшено 10 кг паров горючего. Оценить объем загрязненного воздуха.

Решение.

Загрязненным считается воздух, в котором концентрация паров токсичного вещества превышает ПДК. Поскольку ПДК для НДМГ составляет 0,1 мг/м³, объем загрязненного воздуха будет составлять

$$V_{\text{загр}} = \frac{10 \cdot 10^6}{0,1} = 10^8 \text{ м}^3$$

2.7.2. Транспортирование ракетных топлив

Транспортирование компонентов МРТ осуществляют в основном железнодорожным и автотранспортом. Авиационные и водные перевозки в нашей стране крайне редки.

Жидкий кислород перевозят в железнодорожных цистернах вместимостью 30...50 м³ с рабочим давлением 0,25 МПа. Цистерны снабжены вакуумно-порошковой изоляцией, и потери от испарения равны 0,3% в сутки. Цистерны имеют сливно-

наливную арматуру, предохранительные устройства, контрольно-измерительные приборы.

Автомобильные транспортные цистерны снабжены жидкостными насосами для перекачки жидкого кислорода. Вместимость – 8...9 м³, а полуприцепов – 20...25 м³. Транспортные резервуары для жидкого кислорода представляют собой горизонтальные цилиндрические сосуды с вакуумно-порошковой изоляцией. Внутренний сосуд изготавливают из легированной стали или алюминиевого сплава, кожух – из углеродистой стали. Рабочее давление во внутреннем сосуде составляет 0,2...0,35 МПа; потери на испарение не превышают 0,5% в сутки. Жидкий кислород транспортируют с открытым вентилем газосброса.

Жидкий водород транспортируют в цистернах вместимостью от 0,85 до 100 м³, имеющих двойную стенку. Пространство между стенками заполнено вакуумно-порошковой либо многослойной изоляцией. Внутренний сосуд изготавливают из легированной стали, алюминия, а внешний – из углеродистой стали. Цистерны снабжены контролирующим, сливно-наливным и другим оборудованием. По железной дороге жидкий водород транспортируют в цистернах вместимостью 60...100 м³. Потери жидкого водорода в таких цистернах составляют 0,25...0,5% в сутки.

Автоцистерны и полуприцепы имеют вместимость 25...55 м³, потери продукта в них составляют 1% в сутки. Стравливание избыточного давления при перевозке жидкого водорода не производится.

Тetraоксид азота транспортируют в специальных цистернах, имеющих изоляцию и систему трубопроводов, в которую в зависимости от температуры окружающего воздуха подают либо теплую воду, либо охлаждающий раствор. Транспортируется тетраоксид азота под избыточным давлением 0,1...0,15 МПа.

Железнодорожные и автомобильные цистерны оборудуют сливно-наливными трубами, предохранительными клапанами, манометрами и уровнемерами. Железнодорожные цистерны имеют вместимость около 40 м³, автоцистерны – 30...60 м³.

Пероксид водорода транспортируют в алюминиевых бочках вместимостью 100...120 кг, автоцистернах-заправщиках вместимостью до 15 м³ и в железнодорожных цистернах вместимостью 15...30 м³. Все резервуары для пероксида водорода оборудуют предохранительными и вентиляционными устройствами, позволяющими удалять образующийся при разложении продукта кислород.

Гидразинные горючие транспортируют в железнодорожных и автомобильных цистернах вместимостью 40...60 м³, изготовленных из малоуглеродистых сталей. Для исключения контакта горючего с атмосферой в железнодорожных и автомобильных цистернах поддерживается избыточное давление азота 0,1...0,15 МПа.

Углеводородные ракетные горючие транспортируют в металлических резервуарах и бочках, железнодорожных и автомобильных цистернах. Средства транспортирования должны иметь сливно-наливные системы, крышки колпаков и люков с прокладками, стойкими к нефтепродуктам. Качество углеводородных горючих при транспортировании может изменяться только за счет обводнения и загрязнения.

Углеводородные горючие транспортируют железнодорожным транспортом в цистернах для светлых нефтепродуктов, автомобильным транспортом – в автозаправщиках.

Пример 1. Рассчитать потери жидкого кислорода и жидкого водорода $g_{пот}$ при транспортировании его в железнодорожной цистерне в течение одного месяца. Цистерна заполнена на 90% вместимости (50 м³).

Решение.

Потери жидкого кислорода составят

$$g_{пот} = 0,9 \cdot 50 \cdot 0,003 \cdot 30 = 4,05 \text{ м}^3$$

Потери жидкого водорода составят

$$g_{пот} = 0,9 \cdot 50 \cdot 0,004 \cdot 30 = 5,4 \text{ м}^3$$

Пример 2. Оцените возможность сброса сточных вод, образовавшихся после нейтрализации бака окислителя (N₂O₄) второй ступени (несливаемый остаток 5 кг), в искусственный водоем культурно-бытового водопользования, имеющего размер 50x100м и среднюю глубину 2 м.

Решение.

Рассчитываем объем водоема

$$V_{\text{ВОД}} = 50 \cdot 100 \cdot 2 = 10000 \text{ м}^3$$

Допустимый разовый сброс, исходя из ПДК 10мг/л по азоту и $M_{\text{HNO}_3} = 63$, составит

$$G_{\text{HNO}_3} = \frac{\text{ПДК} \cdot M_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{ВОД}} \cdot 10^3}{M_N}$$

$$G_{\text{HNO}_3} = \frac{10 \cdot 63 \cdot 10000 \cdot 10^3}{14} = 4,5 \cdot 10^2 \text{ кг}$$

Количество азотной кислоты, образующееся после нейтрализации водой:

$$G'_{\text{HNO}_3} = \frac{5 \cdot 2 \cdot M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{5 \cdot 2 \cdot 63}{14} = 6,85 \text{ кг}$$



Следовательно, слив сточных вод допускается.

2.7.3. Нейтрализация компонентов ЖРТ

Нейтрализация компонентов ЖРТ – комплекс мероприятий по предотвращению вредного действия компонентов ракетных топлив на личный состав, технику и окружающую среду путем их изолирования или химического превращения в нетоксичные вещества.

Нейтрализация компонентов ЖРТ сводится к следующим основным видам: нейтрализация проливов, нейтрализация ракетно-космической техники, нейтрализация дренажных газов и нейтрализация промстоков. В зависимости от вида нейтрализации применяются различные способы: технический, физический, биологический.

За время эксплуатации ракетно-космической техники испытано и внедрено в практику множество способов нейтрализации. По сущности физико-химического процесса эти способы нейтрализации подразделяются на термический, адсорбционный, каталитический, вымораживания, радиационный, окисления, восстановления, солеобразования, биохимический. По агрегатному состоянию нейтрализующих агентов методы делятся на жидкостной, газовый и парогазовый. По химическому составу нейтрализующего агента выделяют щелочной, кислотный, хлорный и озонный способы нейтрализации.

Все названные способы нейтрализации не носят универсального характера и поэтому могут применяться в отдельном конкретном случае. Например, термический способ нейтрализации выгоден при обработке небольшого объема паров и промстоков с высоким содержанием токсичного компонента топлива, в то время как биохимический удобен при обезвреживании больших объемов промстоков с низким содержанием токсичного компонента.

Рассмотрим отдельные виды нейтрализации. Нейтрализация проливов гидразинных горючих осуществляется в основном химическим способом с помощью хлорных солей кальция – дветретиосновой соли гипохлорита кальция (ДТС-ГК , $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ и хлорной извести (CaOCl_2).

Бетон, грунт, различные поверхности обрабатываются кашицей один к одному воды и хлорной соли и смываются водой. Расход кашицы – 4 л на квадратный метр. Кашицу на месте пролива выдерживают около двух часов. Смывные воды обезвреживаются химическим способом теми же хлорными солями, взятыми в 10–15-кратном избытке.

Нейтрализация проливов азотного тетраоксида проводится путем обработки поверхности большим количеством воды или водным раствором солей основного характера (сода, гашеная известь и т.п.).

Нейтрализация ракетно-космической техники проводится одним из четырех способов: отдува газом, промыванием водой или водным раствором, пропариванием, промывкой органическими растворителями. При этом нейтрализация может быть частичной, т.е. до достижения некоторого низкого содержания токсичного компонента в изделии, либо полной, т.е. до полного удаления токсичного компонента.

Полная нейтрализация проводится в целях удаления остатков ЖРТ, механических примесей и продуктов нейтрализации, обеспечения возможности

проведения работ с узлами и деталями оборудования и изделий без применения индивидуальных средств защиты и мер по технике безопасности, предусматриваемых при работе с ЖРТ.

Способ отдува газом применяется для частичной нейтрализации. По этому способу производится продолжительная отдувка из объекта остатков после слива отдельно окислителя и горючего горячим воздухом и азотом.

Жидкостной способ осуществляется либо полным заливом нейтрализуемого объема водой или водным раствором, либо орошением внутренней поверхности объекта водой или водным раствором. Применяется для обработки стационарных резервуаров и хранилищ.

Способ пропаривания или парожидкостной способ применяется для полной нейтрализации топливных систем ракет от остатков ЖРТ в специальных стационарных условиях на заводах и арсеналах. При таком способе нейтрализации в нейтрализуемый объем нагнетается водяной пар, дается выдержка и образовавшийся конденсат сбрасывается через специально встроенный штуцер. Такая операция повторяется многократно до достижения полного удаления токсичного компонента. После нейтрализации изделие подлежит разборке.

Промывка органическими растворителями в отличие от предыдущего способа применяется в целях дальнейшего использования космической техники по назначению. Поскольку органические растворители имеют высокую стоимость, этот способ применяется для нейтрализации небольших по размеру объектов, в основном двигательных систем космических аппаратов.

Нейтрализация дренажных газов осуществляется термическим способом и в отдельных случаях адсорбционным способом с каталитическим окислением сорбированного горючего (рис.2.29). Пары окислителя сорбируют на химических пористых поглотителях.

На рис.2.29 представлена схема адсорбционно-каталитической установки нейтрализации паров горючих ЖРТ. В адсорбционно-каталитическом фильтре 1 процесс очистки отходящего газа разбивается на две стадии. На первой стадии происходят фильтрация отходящего газа и сорбция токсичных паров ЖРТ, а на второй – каталитическое окисление сорбированных токсичных загрязнений. Такое распределение необходимо для решения экологических задач. Отходящий газ содержит низкие концентрации токсичных загрязнений, поэтому для поддержания каталитической реакции в проточном режиме требуется подогрев массы катализатора, что ведет к большим затратам энергии и снижению полноты очистки. В адсорбенте-катализаторе загрязнения накапливаются, и каталитическая реакция идет за счет внутреннего тепла. В доокислительном фильтре 2 происходит окисление загрязнений, частично выходящих из фильтра 1.

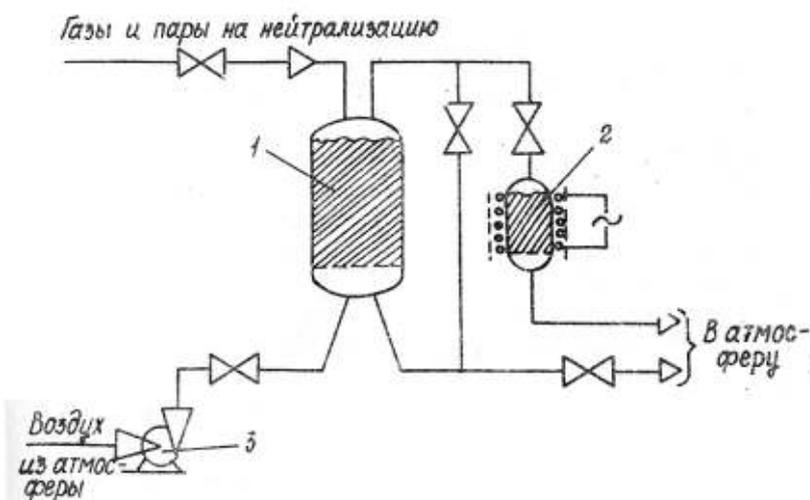


Рис. 2.29. Схема адсорбционно-каталитической установки нейтрализации паров горючих ЖРТ:

- 1 - адсорбционно-каталитический фильтр; 2 - доокислительный каталитический фильтр; 3 - воздуходувка

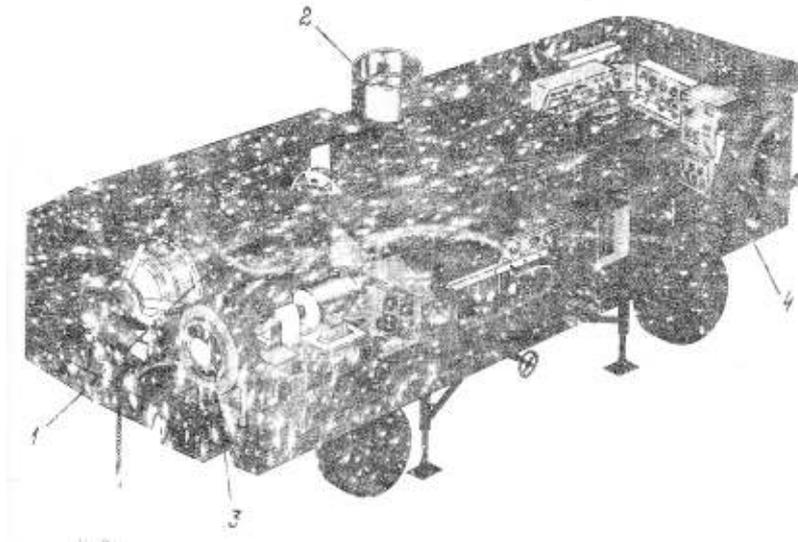


Рис. 2.30. Термический агрегат нейтрализации паров и промстоков:
 1 - форсуночная камера; 2 - камера выброса;
 3 - вентилятор; 4 - пультовый отсек.

При термической способе обезвреживания паров токсичных компонентов осуществляется в газовых камерах при температуре 1200...1500К. При обезвреживании горючего топочный газ содержит больше окислительных компонентов, а при обезвреживании окислителя, наоборот, содержит больше восстановительных элементов.

На рис.2.30 показан термический агрегат паров и промстоков, разработанный Конструкторским Бюро Транспортно-Химического машиностроения. В качестве горючего в агрегате используется керосин или дизельное топливо. Основными частями агрегата являются: форсуночная камера нейтрализации 1, камера выброса 2, вентилятор 3 для наддува воздуха в камеру нейтрализации и принудительного выброса продуктов сгорания, пультовой отсек 4. Термический агрегат при общей массе около 15 т способен обезвредить до 200 м³ паров и до 500 л промстоков в час. При этом расход топлива не превышает 140 кг в час. Нейтрализация промстоков может быть выполнена перечисленными ранее способами. Выбор того или другого способа определяется конкретными условиями.

Дренажные газы и промстоки образуются при проведении нейтрализации ракетно-космической техники и технического оборудования, а также проведении сливно-наливных и заправочных работ. Поэтому способ нейтрализации выбирается, исходя из удобства и требуемой полноты обезвреживания, а также из экономических соображений.

Пример 1. Сколько потребуется ДТС-ГК и времени для нейтрализации пролива НДМГ на площади 10 м²?

Решение.

Находим расход кашицы

$$g_{\text{каш}} = 4 \cdot 10 = 40 \text{ л}$$

Находим расход ДТС-ГК

$$g_{\text{ДТС-ГК}} = 0,5 \cdot 40 = 20 \text{ дм}^3$$

Время нейтрализации будет складываться из времени обработки кашицей 0,5 ч, времени выдержки 2 ч, времени смывания около 1 ч, всего - около 3,5 ч.

Пример 2. Сколько потребуется углеводородного горючего для нейтрализации 5 м³ промстоков, содержащих токсичные компоненты ЖРТ, термическим методом?

Решение.

Для нейтрализации (разложения) 1 м³ промстоков требуется около 250 кг углеводородного горючего:

$$g_{\text{уг}} = 250 \cdot 5 = 750 \text{ кг}$$

1. Покажите взаимосвязь физико-химических свойств компонентов ЖРТ с условиями их хранения.
2. Почему жидкий водород хранят в герметичных резервуарах, а жидкий кислород – в открытых?
3. Назовите компоненты, хранящиеся в резервуарах из легированной стали, алюминиевых сплавов.
4. Каковы условия транспортирования компонентов ЖРТ?
5. Какие меры предосторожности применяются при транспортировании ЖРТ?
6. Назовите виды и способы нейтрализации компонентов ЖРТ.
7. Каковы условия применения частичной и полной нейтрализации ракетно-космической техники?

Глава 3

ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА И ПОРОХА

3.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ

Появление порохов и ТРТ, их развитие непосредственно связано с возникновением стрелкового оружия, артиллерии и ракет. На протяжении всей истории твердое топливо служило источником энергии к рабочего тела для доставки поражающих элементов к цели. При этом отчетливо прослеживается его революционизирующая роль: появление нового вида топлива обуславливало создание нового типа двигателя, знаменовало начало нового этапа развития ракеты на твердом топливе.

Пороха и ТРТ по своей химической природе являются взрывчатыми веществами. Они могут закономерно гореть в камере орудия и ракетного двигателя, а при воздействии ударной волны и сильного механического импульса – взрываться.

Первые взрывчатым веществом, нашедший применение как в военной технике, так и в мирных целях, был дымный порох, представляющий смесь калиевой селитры (KNO_3), серы и угля. С ним связано появление и развитие ракет от древних времен до конца XIX в. Изобретение дымного пороха относят к глубокой древности. Полагают, что он развился от так называемого греческого огня, который был заимствован греками у арабов, а последними – у народов Китая и Индокитая. Первые сведения о греческом огне относятся к 860–667 гг. н.э., когда он применялся при обороне Константинополя. В 941 г. отмечено применение греческого огня против дружины князя Игоря. По другим данным, еще в 600 г. китайский ученый Сунь Сы-Мяо описал состав и рецепт приготовления дымного пороха.

Таким образом, точная дата появления дымного пороха и применения боевых ракет не установлена. В начале XIII в. рецепты пороха и способ его приготовления проникли из Китая в Аравию, а затем в Европу. В 1280 г. А.Магнус в своем сочинении излагает способы изготовления и состав пороха, дает описание ракет. По другим данным, в Европе дымный порох был изобретен заново в 1330 г. фрейбургским монахом Б.Шварцем.

В России технология изготовления пороха была освоена во второй половине XIII в., а для военных целей он стал применяться со второй половины XXV в. Известно, что в 1382 г. русские при обороне Москвы применяли дымный порох для стрельбы из пушек. Применение пиротехнических ракет относятся к XV в., а массовое применение боевых ракет – к концу XVIII – началу XIX вв.

В конце XIX в. выявились существенные недостатки ракетного оружия, оно не могло конкурировать с появившимися дальнобойными нарезными орудиями по дальности, скорострельности, безопасности обращения. Эти недостатки в значительной степени были обусловлены ограниченными возможностями дымного пороха и особенностями технологии производства как самого пороха, так и зарядов, изготавливаемых методом прессования. Дымный порох представлял собой ракетное топливо с низким уровнем основной энергетической характеристики – удельного импульса ($I_{уд} = 800 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{кг}$), что обусловлено сравнительно низкой

теплотой сгорания и высоким содержанием конденсированной фазы в продуктах сгорания (до 60%).

Максимальный калибр ракеты на дымном порохе определялся возможностями прессового оборудования и составлял 100...120 мм, что ограничивало дальность полета и массу полезной нагрузки. Для преодоления кризиса ракетного оружия необходимо было создание нового класса ракетных топлив, которые были бы лишены недостатков дымных порохов.

Развитие в XIX в. естественных наук, особенно органической химии, обусловило появление открытий в области взрывчатых веществ и порохов. В 1832 г. французский химик А.Браконо в результате обработки древесины и крахмала азотной кислотой получил легковоспламеняющееся и быстро сгорающее вещество – ксилоидин (от греческого "ксило" – дерево). В 1838 г. аналогичный продукт получил Пелуз в результате нитрования древесных опилок, бумаги, ваты, назвав его пироксилином (от греческого "пир" – огонь и "оксис" – кислый, острый) и предложив применять в пиротехнике. После решения проблемы очистки пироксилина в 1865 г. английским химиком Абелем его стали применять в подрывном деле.

В 1884 г. французский инженер-химик П.Вьель путем обработки смеси пироксилина и коллоксилина смесью этилового спирта и эфира и последующего уплотнения на вальцах получил пластинчатый порох марки "В". После удаления растворителя порох горел параллельными слоями без образования дыма и по энергетике превосходил дымный порох. Появление пироксилинового пороха знаменовало начало нового периода развития порохов и ТРТ – периода бездымных порохов и ракетно-артиллерийского вооружения на их основе.

В России работы по созданию бездымных порохов были начаты в 1886 г. на Охтинском пороховом заводе по инициативе обер-фейерверкера Г.Г.Сухачева, а впоследствии – под руководством профессора Артиллерийской академии генерала Федорова Н.П. В конце 1890 г. была получена первая опытная промышленная партия пластинчатого пироксилинового пороха для винтовки С.И.Мосина – воспитанника Артиллерийской академии. Применение этого пороха позволило увеличить скорострельность и дальность стрельбы винтовки, а также улучшить условия ее применения.

В 1891 г. Д.И.Менделеевым был получен пирокolloдий – нитраты целлюлозы, полностью растворяющиеся в спиртоэфирной смеси и обеспечивающие высокую воспроизводимость баллистических характеристик пороха. В 1892 г. отработана технология получения пирокolloдийного пороха, а в 1893 г. проведены успешные испытания зарядов при стрельбе из морского орудия. Однако этот порох не был принят на вооружение.

Следующий шаг в развитии бездымных порохов был сделан учеником Н.И.Зинина шведским ученым А.Нобелем, получившим в 1875 г. "гремучий студень" – раствор коллоксилина в нитроглицерине. Нитроглицерин впервые был получен в 1846 г. итальянским химиком А.Собрено. В 1887 г. А. Нобель в Париже разработал новый вид бездымного пороха – баллистит, состоящий из коллоксилина, пластифицированного нитроглицерином и камфорой при повышенной температуре и давлении. По сравнению с пироксилиновым порохом баллистит обладал более высокой энергетикой, пониженной гигроскопичностью, а также более коротким технологическим циклом изготовления благодаря тому, что пластификатор из него не удалялся.

Другой тип нитроглицеринового пороха – "кордит", был предложен английскими химиками Абелем и Д.Дьюаром в 1889 г. При изготовлении этого пороха пироксилин пластифицировался нитроглицерином при повышенной и ацетоном – при комнатной температуре. После формования пороховых элементов в виде тонких шнуров (корда) на гидравлических прессах ацетон из них удалялся сушкой при повышенной температуре.

В начале XX в. за рубежом использовались пороха различного типа для стрелкового и артиллерийского вооружения. Несмотря на очевидные преимущества баллиститов, в России они были недооценены. Изготовление этих порохов было начато в канун первой мировой войны, а затем приостановлено. Работы возобновились лишь в конце 30-х годов на Охтинском пороховом заводе под руководством воспитанников (в последующем – профессоров) Артиллерийской академии С.А.Броунса и А.С.Бакаева.

Разработка к началу XX в. нового класса порохов – бездымных или коллоидных (пироксилиновых и баллиститных), обладающих существенными преимуществами перед дымным порохом, явилась объективной предпосылкой для развития ракетного оружия. В России предложение использовать пироксилиновый

порох в боевой ракете было впервые высказано в 1915 г. профессором Артиллерийской академии И.П.Граве. В 1926 г. он получил патент, но изобретение реализовано не было.

В 1924 г. в Артиллерийской академии был разработан ракетный пироксилилотропиловый порох (ПТП). В марте 1928 г. на Ржевском артиллерийском полигоне был произведен пуск первой в стране пороховой ракеты на ПТП. На этом порохе в течение 10 лет велась работа по созданию зарядов к ракетным двигателям различного назначения. Однако в условиях массового производства выявились низкие технологичность ПТП и механические характеристики зарядов. Поэтому была поставлена задача по разработке ракетного топлива баллистического типа на основе коллоксилина и нитроглицерина.

Окончательный состав баллистического пороха был отработан к 1932 г., получил индекс "Н" и явился основой всех последующих модификаций баллиститов. В период 1935...1941 гг. с использованием пороха "Н" были отработаны и приняты на вооружение реактивные снаряды для авиации и сухопутных войск. В послевоенные годы в результате значительных научных и экспериментальных проработок в области технологии производства представилось возможным получить крупногабаритные заряды массой до 3,5 т. На этой основе с использованием модифицированного пороха "Н" была создана твердотопливная ракета РТ-1 с дальностью полета до 2000 км, которая на вооружение не была принята.

В США и других странах к этому времени были разработаны твердотопливные оперативно-тактические ракеты на основе баллистических модифицированных порохов. При этом существовавшая технология не позволяла получать шашки диаметром более 300 мм, а состав порохов не обеспечивал полное и стабильное горение их при низких температурах. Поэтому еще в начале 40-х годов было обращено внимание на разработку нового класса ракетных топлив - смесевых, из которых представлялось возможным изготавливать крупногабаритные заряды методом литья.

Необходимость разработки смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) была обусловлена также громадными потребностями в порохах в период второй мировой войны. Поэтому в конце войны в Германии разрабатывались новые пороха с использованием недефицитного сырья и литьевой технологии. К ним относятся литые пороха фирмы Вольф на основе тротила, нитратов целлюлозы и нитродигликоля, композиции на основе нитрата аммония и латекса, а также перхлората аммония и буна-каучука. Эти пороха не были доработаны и не применялись.

Первое СТТ типа GALSIT - прототип современных топлив этого класса, было разработано в 1942 г. в лаборатории Калифорнийского технологического института США и состояло из перхлората калия, термопластичного связующего на основе асфальта (битума) и нефтяного масла и предназначалось для стартовых ускорителей самолетов в виде вкладных зарядов. Первое СТТ на основе терморезистивного полисульфидного связующего было разработано фирмой Tiokol в 1947 г. С этим топливом связана возможность создания зарядов, прочно скрепленных с корпусом двигателя, работающие в широкой диапазоне температур. Интенсивные работы по созданию новых топлив и РДТТ в США привели к принятию на вооружение в середине 50-х годов оперативно-тактических ракет, а в начале 60-х годов ракет стратегического назначения с РДТТ ("Минитмен-1" - в 1962г.), которые в последующие годы полностью вытеснили ракеты с ЖРД.

В нашей стране разработки СТТ начались в 40-х годах. В 1942 г. в Артиллерийской академии изучались литьевые составы на основе аммиачной селитры и поливинилацетата. В некоторых научных организациях в конце 40-х - начале 50-х годов велась разработка топлив на основе перхлоратов и различных полимерных связующих (повинилбутирала, бутилакрилата, полисульфида и др.). Однако эти составы по энергетическим и другим характеристикам уступали баллиститам, и они не применялись. Лишь с 1958 г. началась целенаправленная разработка СТТ, в результате которой к середине 60-х годов были созданы твердотопливные ракеты средней дальности и межконтинентальные баллистические ракеты. Первый запуск 3-ступенчатой МКР РТ-2 на смесевом ТРТ был осуществлен в 1966 г., а принятие на вооружение - в 1968 г. К настоящему времени в нашей стране преимущественно, а в США полностью на вооружении находятся лишь твердотопливные РСД и МКР, что обусловлено некоторыми преимуществами их по сравнению с жидкостными:

1. Высокая надежность благодаря относительно простой конструкции ракет и стартового оборудования и значительно меньшему количеству агрегатов, узлов.

2. Отсутствие угрозы поражения личного состава, а также заражения окружающей среды токсичными компонентами в случае потери герметичности и утечки из баков; отпадает необходимость нейтрализации этих компонентов.

3. Более простые условия боевой эксплуатации ракетных комплексов: исключаются многочисленные проверки агрегатов и систем двигательной установки, заправка компонентами ракетных топлив.

4. Меньшая численность обслуживающего персонала.

5. Большая живучесть стационарных (шахтных) ракетных комплексов в условиях воздействия средств противника, это связано в первую очередь с сокращением времени пребывания ракеты в зоне действия поражающих факторов ядерного взрыва благодаря возможности обеспечения большей тяговооруженности, которая определяется большой динамической прочностью и жесткостью конструкции РДТТ.

В качестве недостатков твердых топлив отмечают более низкий уровень энергетических характеристик по сравнению с жидкими, хотя объемный удельный импульс ТРТ превосходит ЖРТ. Наряду с этим конструкция ЖРД по сравнению с РДТТ МКР позволяет сжигать топливо при более высоких давлениях (20...25 МПа по сравнению с 8...12 МПа), что обуславливает при прочих равных условиях большую энерговооруженность жидкостных ракет. К недостаткам ТРТ следует отнести некоторые трудности с регулированием тяги и выключением двигателя, ограниченное время работы РДТТ, зависимость баллистических и механических характеристик зарядов от температуры и возможность их детонации, а также трудности транспортировки снаряженных крупногабаритных двигателей.

3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Анализ обширной номенклатуры порохов и твердых топлив (далее по тексту – твердых топлив) как источников энергии и рабочего тела позволяет заключить, что основными классифицирующими признаками следует считать назначение, фазовое состояние, структуру (строение), химический состав и др. (рис. 3.1).

Классификация по целевому назначению позволяет свести все многообразие твердых топлив (ТТ) к небольшому количеству типов, систематизировать требования независимо от химической природы составов и осуществлять общий подход при проектировании зарядов и организации процесса горения.

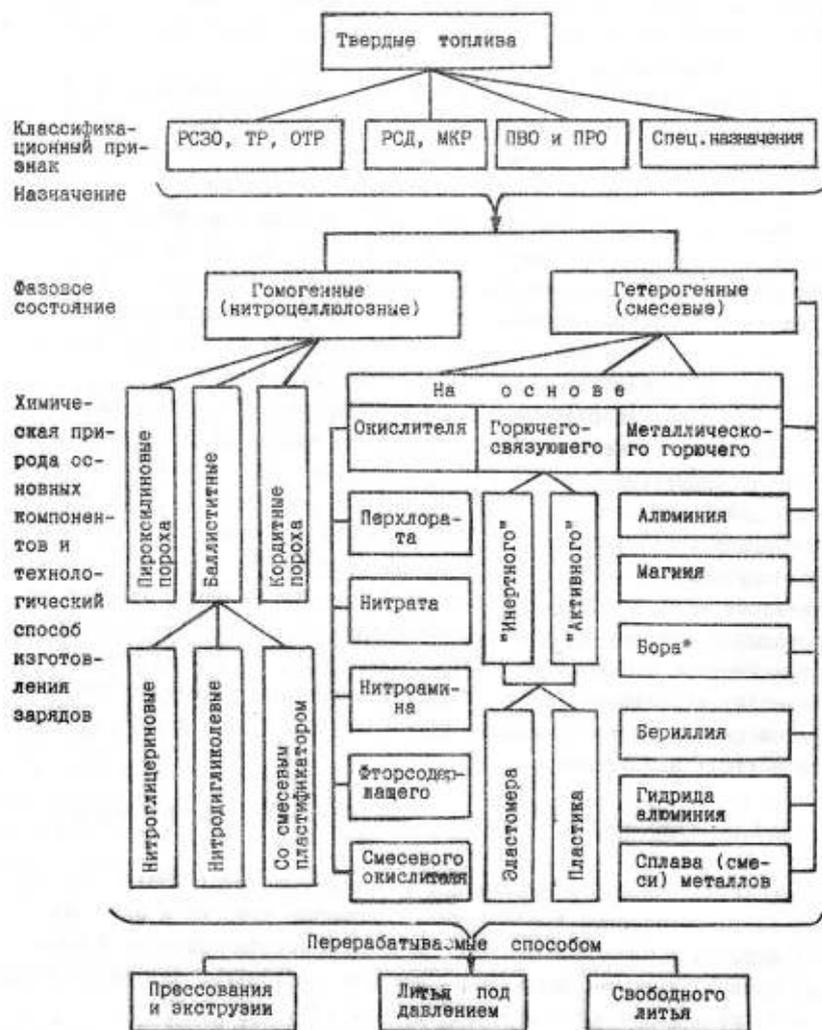


Рис. 3.1. Классы твердых топлив

Фазовый состав, структура, химический состав являются теми фундаментальными характеристиками, которые определяют все свойства твердых топлив и зарядов. В соответствии с общим определением фазы и фазового состояния твердые топлива независимо от их назначения принято подразделять на гомогенные (однофазные) или нитроцеллюлозные и гетерогенные (многофазные) или смесевые.

3.2.1. Нитроцеллюлозные твердые топлива

Структурно-энергетической основой НЦТТ являются нитраты целлюлозы (НЦ). По химической природе НЦ - высокомолекулярное соединение, сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты. Макромолекулы НЦ содержат атомы как горючих (С, Н), так и окислительных элементов (О). Следовательно, НЦ - монотопливо, способное к самостоятельному горению. Степень этерификации макромолекул НЦ неодинакова, вследствие чего это вещество неоднородно по химическому составу. Волокна НЦ имеют капиллярно-пористую структуру и горение их при повышенном давлении параллельными слоями (что является необходимым условием для заряда ТТ) практически невозможно. Уплотнение прессованием не устраняет это явление. Лишь обработка растворителем (пластификатором) в сочетании с механическим воздействием устраняет пористость. В результате осуществляемой таким образом пластификации НЦ (в отдельных случаях - при повышенной температуре) снижается также температура стеклования, они приобретают свойства термопластичности, что необходимо для формования зарядов.

Система "НЦ-пластификатор" в допустимых термодинамических соотношениях может считаться однофазной, так как представляет собой твердый раствор. Наличие в составе НЦТТ небольшого количества нерастворимых добавок в жидком или твердом агрегатном состоянии несущественно влияет на их фазовое состояние. Поэтому НЦТТ условно считают гомогенными топливами.

В зависимости от химической природы растворителя, его свойств, вида НЦ, а также технологии производства топлив (зарядов) НЦТТ подразделяют на следующие классы:

на летучем растворителе, удаляемом в процессе производства, - пироксилиновые;

летучем удаляемом и труднолетучем - неудаляемом растворителе - кордитные; труднолетучие (в жидком агрегатном состоянии) и нелетучие (в твердом агрегатном состоянии) растворителях, не удаляемых в процессе производства, - баллиститные.

Растворитель может быть активным, т.е. энергоемким взрывчатым веществом, и инертным. Приведенная классификация охватывает лишь наиболее распространенные классы НЦТТ. Принципиально возможны и реально существуют системы, включающие все три типа растворителей, а также без растворителей.

Структурно-энергетическую основу пироксилиновых ТТ составляют нитраты целлюлозы ($N > 12\%$) - пироксилин (93...96%). В качестве пластификатора используют такие летучие вещества, как ацетон, смесь этилового спирта и диэтилового эфира, уксусно-этиловый эфир и другие соединения, которые как инертные вещества, снижающие энергетику НЦ, после формования пороховых элементов удаляются (остаточное содержание менее 5%). Применение указанных веществ обусловлено достаточно высокой растворяющей способностью их по отношению к пироксилину. После удаления пластификатора пироксилиновый порох теряет термопластичные свойства. Если наряду с летучим используют труднолетучий (дибутилфталат) или нелетучий, (динитротолуол и др.) неудаляемый пластификатор, то порох остается термопластичным.

Вследствие сравнительно невысокой химической стойкости пироксилина в пороха вводят стабилизаторы (1...2%), которые химически присоединяют оксиды азота, выделяющиеся при разложении пороха в процессе хранения, тем самым устраняя автокатализ и удлиняя срок службы зарядов. В качестве стабилизаторов химической стойкости используют дифениламин и другие вещества.

Наряду со стабилизаторами пироксилиновые пороха могут содержать и другие специальные добавки (до 4%), обеспечивающие комплекс требований к ним в соответствии с назначением:

понижающие гигроскопичность (гидрофобные), например дибутилфталат, динитротолуол;

повышающие энергетику (мощные РВ - гексоген, октоген и др.)

уменьшающие дульное пламя при выстреле (пламягасящие), например сернокислый калий и др.;

флегматизаторы, замедляющие скорость горения пороховых элементов в поверхностных слоях для достижения высокой прогрессивности (камфора и др.);

уменьшающие электризуемость пороховых элементов (графит и др.).

Энергетическими характеристиками пироксилиновых порохов являются теплопроизводительность (калорийность), составляющая $(3...5) \cdot 10^3$ кДж/кг, и сила пороха, достигающая 1300 кДж/кг. Основное назначение пироксилиновых порохов - заряды ствольных систем. В качестве ракетных топлив применение их затруднено из-за невозможности удаления растворителя из толстостенных (более 10 мм) зарядов.

Кордитные пороха и ТРТ, как и пироксилиновые, в основе своей содержат пироксилин. В отличие от пироксилиновых порохов для пластификации наряду с летучим удаляемым ацетоном применяют труднолетучий неудаляемый энергоемкий пластификатор - нитроглицерин. После формования при комнатной температуре мелких пороховых элементов и удаления ацетона благодаря нитроглицерину состав остается термопластичным, что позволяет при повышенной температуре ($\sim 70^\circ\text{C}$) формировать крупные пороховые элементы (заряды). Типичный кордит содержит 50...70% пироксилина, 20...40% нитроглицерина, 1...2% остаточного растворителя, 2.3% стабилизатора химической стойкости и специальные добавки. По энергетическим характеристикам кордиты превосходят пироксилиновые пороха. Они не нашли широкого распространения, изготавливались главным образом в Англии и Канаде как для орудийных, так и для ракетных зарядов.

Наиболее широкое применение не только в качестве порохов ствольного орудия, но и ракетных, а также специальных НЦТТ получили композиции на основе нелетучих и труднолетучих растворителей – баллиститы.

Баллиститные твердые топлива в основе своей представляют высококонцентрированный твердый раствор нитратов целлюлозы (преимущественно низкоазотных – коллоксилина) в активном – энергоемком пластификаторе. По зарубежной терминологии их относят к двухосновным топливам. В качестве пластификаторов НЦ в ВТРТ используют нитраты многоатомных спиртов (тринитрат глицерина – нитроглицерин, динитрат диэтиленгликоля и др.), нитрамины, азиды и др. В соответствии с химической природой пластификатора выделяют классы баллиститов (см. рис.3.1). По комплексу свойств наиболее эффективны смесевые пластификаторы. Некоторые смеси могут пластифицировать не только коллоксилин, но и пироксилин, что приводит к улучшению свойств топлив. Совместно с основным энергоемким труднолетучим пластификатором могут применять инертные и активные, в том числе нелетучие дополнительные пластификаторы, улучшающие реологические, механические и другие характеристики топлив (дибутилфталат, триацетат глицерина, динитротолуол).

В качестве стабилизаторов химической стойкости используют вещества основного характера: дифениламин, нитрозодифениламин, производные мочевины – централиты, оксиды щелочно-земельных металлов.

Для обеспечения требуемого уровня всего комплекса характеристик ВТРТ в соответствии с назначением в их состав вводят специальные добавки, которые условно подразделяют на энергетические, эксплуатационные и технологические. В качестве энергетических добавок используют высокоэнтальпийные мощные взрывчатые вещества (МВВ) – гексоген, октоген и др., а также порошки металлов, обладающие высокой теплотой сгорания, в частности сплав алюминия с магнием.

К эксплуатационным добавкам наряду с указанными ранее стабилизаторами химической стойкости относят модификаторы скорости горения (катализаторы и ингибиторы) и стабилизаторы горения, устраняющие высокочастотную нестабильность процесса горения в РДТТ.

В качестве катализаторов горения используют преимущественно неорганические и металлоорганические соединения Pb, Cu, Co и др. Роль ингибиторов могут выполнять вещества, требующие на свое разложение больших затрат тепла, например полиоксиметилен, железоаммонийфосфат и др.

Стабилизаторами горения являются тугоплавкие соединения: TiO_2 , MgO, графит, $CaCO_3$, разлагающийся с образованием CaO и др. Если в составе топлива содержится металлическое горючее, то роль стабилизатора горения выполняют продукты его сгорания – оксиды.

Технологические добавки предназначены главным образом для улучшения технологических свойств топливной массы: снижения внешнего и внутреннего трения (вязкости) массы, стабилизации суспензий, улучшения смачиваемости (поверхностно-активные вещества). В качестве технологических добавок используют индустриальное масло, соли жирных кислот, дибутилфталат, дибутилсебацат, сажу и др.

Некоторые добавки могут выполнять несколько функций. Так, стабилизаторы химической стойкости – централиты, являются одновременно и пластификаторами, а оксид магния – стабилизатором горения. Технологическая добавка – вазелин, повышает химическую стойкость, а графит стабилизирует процесс горения. Катализаторы горения также могут стабилизировать горение топлив при низких давлениях в РДТТ и регулировать зависимость скорости горения от давления и начальной температуры.

В зависимости от назначения и соответственно уровня характеристик широкую номенклатуру промышленности ВТРТ подразделяют на составы без МВВ и металлического горючего (классические баллиститы), с МВВ, с металлическим горючим, с МВВ и металлическим горючим. Принципиальный состав и энергомассовые характеристики этих классов топлив приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Принципиальный состав и основные характеристики баллиститных ТРТ

Компонент	Содержание компонента, %, в составах			
	без МВВ и металла	с МВВ	с металлом	с МВВ и металлом
Нитраты целлюлозы	40...60	35...50	50...55	25...35

(коллоксилин)				
Нитроглицерин и другие активные пластификаторы	25...40	30...35	30...35	25...30
Мощные ВВ (гексоген, октоген)	-	25...35	-	25...30
Металлическое горючее (Al + Mg)	-	-	5...10	10...20
Стабилизатор химической стойкости (централит, дифениламин и др.)	2...3	1...2	1...2	0,5...1,0
Стабилизатор горения (TiO ₂ , CaCO ₃ , MgO и др.)	1,5...3,0	1,5...2,0	-	-
Модификатор горения (PbO, Ca ₂ O ₃ и др.)	До 4	До 4	До 3	До 1
Технологические добавки	До 10	До 2	До 2	До 1
Удельный импульс, (P _к /P _а = 4/0,1)	1750...2200	2200...2300	2200...2350	2400...2500
Плотность, кг/м ³	1550...1650	1650...1700	1650...1700	1700...1850

Из представленных в табл.3.1 классов ВТРТ лишь несодержащие МВВ и металлы, а также некоторые МВВ-содержащие могут быть условно отнесены к гомогенным однофазным системам. Это связано с тем, что некоторые специальные добавки, например отдельные катализаторы и стабилизаторы горения и др., не растворяются в основе топлива - пластифицированных нитратах целлюлозы. Металлосодержащие топлива являются ярко выраженными гетерогенными системами и могут быть отнесены к смесевым твердым топливам на основе "активного" горючего-связующего. В зарубежной терминологии - это двухосновные модифицированные топлива. В их состав наряду с металлом и МВВ для повышения энергомассовых и улучшения других характеристик могут вводиться неорганические окислители, сшивающие агенты и другие добавки.

Современные ВТРТ обладают достаточным запасом физико-химической стабильности, определяющим гарантийный срок хранения и эксплуатации зарядов не менее 10 лет. Температурный диапазон хранения и боевого применения зарядов в большинстве случаев находится в пределах $\pm 50^{\circ}\text{C}$. Баллиститы, как отмечалось ранее, являются термопластичными системами с температурой стеклования около 60°C . Следовательно, при нормальных условиях они находятся в стеклообразном состоянии, характеризующимся низким уровнем относительной деформации ($\sim 10\%$). По этой причине заряды ВТРТ, как правило, - вкладные, не скрепленные с корпусом двигателя. Технология формования зарядов определяется реологическими и взрывчатыми свойствами топлив, а также массогабаритными характеристиками зарядов. Малогабаритные заряды изготавливают методом прессования или экструзии, а крупногабаритные - методом экструзии (диаметром до 1000 мм) или суспензионным литьем. Этот метод позволяет изготавливать заряды, скрепленные с корпусом двигателя, диаметром более 1000 мм.

ВТРТ имеют достаточно широкую сырьевую и промышленную базы и успешно применяются в ракетных двигателях РСЗО, ЗУР, ПТУРС, АРС, авиационных ракет, вспомогательных двигателях для космических объектов, двигателях и устройствах специального назначения (газогенераторах, ПАД, МГДГ, ГДЛ и др.). Составы, близкие к ВТРТ, применяют в качестве порохов ствольных систем, а также для решения народно-хозяйственных задач (тушения пожаров, запуска дизельных двигателей, экстренного торможения железнодорожных составов и морских судов, зондирования земной коры, интенсификации добычи нефти и др.).

3.2.2. Смесевые твердые топлива

Смесевые твердые топлива являются ярко выраженными гетерогенными, многофазными взрывчатыми системами, представляющими собой смесь, как правило, неорганического окислителя, органического высокомолекулярного горючего-

связующего и содержащие специальные добавки (энергетические, эксплуатационные, технологические). По своей структуре СТТ – высоконаполненные (до 95%) композиционные материалы, в полимерной матрице которых равномерно распределены мелкодисперсные окислитель, металлическое (металлосодержащее) горючее и другие компоненты.

В качестве основных окислителей чаще всего используют твердые вещества, содержащие в достаточном количестве окислительные элементы (O, Cl, F), вступающие в процессе горения в окислительно-восстановительные реакции с горючими элементами топлива. Наиболее распространенные окислители – перхлораты, нитраты, органические нитросоединения и др.

Горючее-связующее является основным источником органического горючего и, кроме того, скрепляет между собой частицы наполнителя, образуя пластичную массу, способную формоваться в заряды с необходимыми массогабаритными характеристиками. В результате последующего структурирования (отверждения) топливная масса превращается в монолитный блок, способный выдерживать тепловые, массовые и другие эксплуатационные нагрузки. Таким образом, горючее-связующее наряду с энергетическими в значительной мере определяет технологические и механические свойства СТТ.

В соответствии с назначением в состав горючего-связующего входят полимерная основа, пластификаторы, компоненты системы отверждения (структурирования), поверхностно-активные вещества и другие добавки.

Металл в составе топлива по существу является энергетической добавкой. Повышение теплопроизводительности и удельного импульса СТТ обусловлено высоким тепловым эффектом окисления металла, а также уменьшением средней молекулярной массы газообразных продуктов сгорания в результате раскисления H_2O и CO_2 при взаимодействии их с металлом. Некоторые СТТ специального назначения, например гидрореагирующие, могут содержать до 80% металла, который в этом случае является основным горючим.

Наряду с энергетическими характеристиками металлы и металлосодержащие вещества увеличивают плотность топлива, что также повышает эффективность применения его в РДТТ. Продукты сгорания металлов – оксиды, кроме того, являются стабилизаторами процесса горения. В качестве энергетических добавок могут использоваться, как и в НЦТТ, мощные взрывчатые вещества – гексоген, октоген и др. В составе СТТ они выполняют такие роль дополнительных, а в отдельных случаях – и основных окислителей. Специальные добавки в СТТ выполняют те же функции, что и в НЦТТ – обеспечивают требуемый уровень всего комплекса характеристик топлива в соответствии с назначением.

К эксплуатационным добавкам относят стабилизаторы физико-химических характеристик, стабилизаторы горения, модификаторы скорости горения топлива и др.

Технологические добавки улучшают технологические свойства промежуточных смесей (например, сыпучесть порошков) и топливной массы в целом. Характеристики отдельных компонентой и их роль в топливе будут рассмотрены далее. Принципиальный состав СТТ приведен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Принципиальный состав смесевых ТРТ

Компоненты и характеристики	Содержание компонента в составах, %		
	без металла	с металлом	с гидридом металла
Окислитель:	75...85	45...80	45...65
Перхлорат аммония и др.	До 85	25...80	До 45
МВВ (октоген и др.)	До 85	До 40	До 30
Горючее-связующее	15...25	8...30	8...30
Металлическое горючее:	-	5...25	До 30
Алюминий и др.	-	5...25	5...15
Гидрид алюминия и др.	-	-	10...25
Специальные добавки:	До 2	До 1	До 1
Удельный импульс	2100...2200	2400...2600	2600...2700

($R_k/Pa = 4/0,1$), Н·с/кг			
Плотность, кг/м ³	1600...1700	1700...1900	1600...1700

Все многообразие СТТ принято классифицировать по химическому составу (классу химических соединений) основных компонентов: окислителя, горючего-связующего и металлического горючего (см. рис. 3.1). В соответствии с типом окислителя различают следующие классы СТТ: перхлоратные; нитратные; на основе органических нитросоединений, в том числе нитроаминов, фторорганических окислителей и смесевых окислителей.

Перхлоратные топлива при прочих равных условиях превосходят нитратные по энергомассовым характеристикам. При этом СТТ с перхлоратом аммония имеют более высокий удельный импульс, чем с перхлоратом калия. В то же время СТТ с перхлоратом калия имеют большую плотность и более термостойки.

Топлива на основе нитратов NH_4NO_3 , $NaNO_3$ и др. эффективны в тех случаях, когда необходимо иметь небольшую скорость горения, умеренную температуру продуктов сгорания и высокое удельное газообразование. Поэтому основная область применения нитратных топлив - газогенерирующие системы различного назначения. В последнее время в связи с необходимостью разработки экологически "чистых" СРТТ к нитратаммониевым составам проявляют повышенный интерес, поскольку в продуктах сгорания их, в отличие от перхлоратных топлив, отсутствуют хлорсодержащие соединения. Основные недостатки этих топлив - высокая гигроскопичность и нестабильность механических характеристик, обусловленная полиморфными превращениями нитрата аммония, которые сопровождаются изменением объема кристаллов в температурном диапазоне эксплуатации зарядов.

К нитратным гетерогенным системам относят и дымный порох, который по существу является смесевым твердым топливом на основе низкомолекулярного связующего. В его состав входят нитрат калия (75%) - окислитель, сера (10%) - связующее и древесный уголь (15%) - горючее.

По энергетическим характеристикам дымный порох уступает бездымным и СТТ на полимерной основе. Теплота горения его составляет 3000 кДж/кг, а удельный импульс - приблизительно 800 Н·с/кг. Применяют дымный порох преимущественно в качестве воспламенителя твердотопливных зарядов, в других пиротехнических средствах, а также как ружейный порох.

Из класса СТТ на основе нитросоединений практическое применение нашли составы с циклическими нитроаминами и прежде всего с октогеном. Топлива на основе октогена по сравнению с перхлоратными обеспечивают более высокое удельное газообразование, более низкие температуру и окислительный потенциал продуктов сгорания. При прочих равных условиях расчетный удельный импульс СТТ с октогеном несколько выше, чем с перхлоратом аммония, а плотность - ниже. Это обусловлено тем, что октоген по сравнению с ПХА имеет более высокую (положительную) энтальпию образования, более низкую плотность и содержит меньше окислительных элементов.

Отрицательный кислородный баланс октогена, в отличие от положительного для ПХА, не позволяет создать СТТ на основе "инертного" связующего с необходимым уровнем обеспеченности окислительными элементами, механических и других характеристик. Для устранения этого недостатка и реализации преимуществ октогена как окислителя в составе СТТ используют "активные" горючие-связующие, содержащие окислительные элементы, а также дополнительные окислители с повышенным содержанием кислорода, например ПХА. СТТ, в которых окислителем является один октоген, применяют преимущественно в газогенерирующих системах, а также в РДТТ с пониженным дымообразованием.

Нитроаминные ракетные твердые топлива содержат до 85% октогена, связующее на основе полибутADIенов с концевыми гидроксильными группами или полиуретана и стабилизаторы. При горении таких топлив "первичный дым" (частицы углерода) не образуется, а "вторичный дым", образующийся в присутствии паров воды, появляется лишь при температурах ниже $-30^{\circ}C$. В высокоэнергетических СРТТ содержание октогена не превышает 50% всего окислителя, находящегося в топливе.

Из анализа отдельных классов СТТ на основе окислителей различной природы следует, что индивидуальные окислители обуславливают характерные особенности топлив соответствующих классов, определенные преимущества и недостатки. В этой связи современные составы, как правило, содержат смесевой окислитель,

что позволяет оптимизировать весь комплекс характеристик СТТ в соответствии с их назначением.

В качестве характерного признака для классификации СТТ используют наряду с окислителем химическую природу горючего-связующего или его полимерной основы. Химическая природа ГСВ проявляется посредством влияния его на основные характеристики топлива. По энергетическим свойствам все горючие-связующие подразделяют на "активные" и "инертные". Такое разграничение в значительной степени является условным.

К "инертным" принято относить ГСВ, в которых окислительные элементы либо полностью отсутствуют (например, бутилкаучук, трансформаторное масло), либо их содержание значительно меньше, чем горючих элементов (например, полиуретановый каучук, диоктилсебацинат), а энтальпия образования отрицательная.

К "активным" относят ГСВ, обогащенные окислительными элементами и способные к самостоятельному горению в инертной среде, а также имеющие положительную энтальпию образования. Наиболее благоприятным является сочетание повышенного содержания окислительных элементов с положительной энтальпией образования, что на практике встречается крайне редко. Примером связующего, обогащенного окислительными элементами, может быть композиция нитратов целлюлозы с нитроглицерином. Примером высокоэнтальпийного связующего являются композиции на основе органических азидов, триазолов, тетразолов.

Топлива на основе "активного" ГСВ характеризуются более высоким удельным импульсом и плотностью. Применение "активных" связующих также сдвигает оптимум в содержании ГСВ в топливе в область повышенного количества, что приводит к улучшению технологических, механических и других характеристик СТТ.

Химическая природа связующих проявляется также в их структуре и влиянии ее на механические и другие свойства топлив. В зависимости от величины межмолекулярного взаимодействия и соответственно температуры стеклования полимеры, составляющие основу ГСВ, подразделяют на эластомеры (каучуки) и пластики.

В соответствии с названием каучука принято классифицировать и топлива. Заряды из СТТ могут находиться в различных фазовых и физических состояниях в условиях эксплуатации. Так, заряды на основе эластомеров находятся в высокоэластичном состоянии, а заряды на основе пластиков - в стеклообразном. Высокий уровень деформационных характеристик СТТ на основе эластомеров позволяет изготавливать заряды, скрепленные с корпусом двигателя. И напротив - низкий уровень деформируемости СТТ в стеклообразном состоянии обуславливает применение, как правило, вкладных зарядов, которые могут быть менее эффективны, чем скрепленные.

Принципиально различным может быть и технологический способ производства зарядов из термопластичных и термореактивных СТТ. Термопластичные СТТ перерабатывают, как правило, экструзионным способом, позволяющим изготавливать заряды диаметром до 1000 мм.

Классификация СТТ может быть проведена на основе химической природы металлического горючего. В соответствии с тем, что к настоящему времени в составах СТТ различного назначения используют преимущественно алюминий и магний, выделяют алюминий- и магниесодержащие топлива. В отдельных случаях используют сплавы алюминия с магнием. За рубежом велись разработки и бериллийсодержащих СТТ, отличающихся более высоким удельным импульсом. Однако вследствие высокой токсичности оксидов бериллия и соответственно экологической опасности продуктов сгорания эти топлива практически не используют.

Наряду с Al и Mg-содержащими СТТ разработаны составы с бором и борсодержащими горючими. Борсодержащие топлива по термодинамическому удельному импульсу уступают алюминийсодержащим. Однако при оптимальной организации внутрикамерных процессов в РДТТ потери на двухфазность борсодержащих СТТ могут быть практически устранены, вследствие чего по практическому удельному импульсу эти топлива могут превосходить алюминийсодержащие.

Особенности применения металлов различной природы и СТТ на их основе рассмотрены далее.

Анализ современных составов ТРТ показывает, что строгой границы между гомогенными (нитроцеллюлозными) и гетерогенными (смесевыми) твердыми

топливами не существует. Классические нитроцеллюлозные пороха лишь условно можно считать гомогенными. Последующие их модификации и, прежде всего модификация баллиститных ТРТ в целях повышения энергетических и других характеристик превратили их в многофазные гетерогенные системы.

Вопросы к § 3.2

1. Обоснуйте назначение, принципиальный состав и основные характеристики пироксилиновых порохов.
2. Каковы принципиальный состав, назначение компонентов и энергомассовые характеристики баллиститных ТРТ?
3. Обоснуйте принципиальный состав, назначение компонентов и энергомассовые характеристики смесевых ТРТ.

3.3 СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТРТ

3.3.1 Особенности устройства и функционирования РДТТ

Ракетный двигатель твердого топлива в общем случае состоит из корпуса, заряда, газодинамического сопла, воспламенительного устройства, системы управления вектором тяги и системы выключения тяги (рис. 3.2).

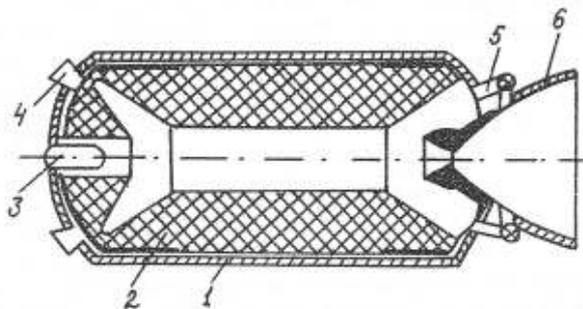
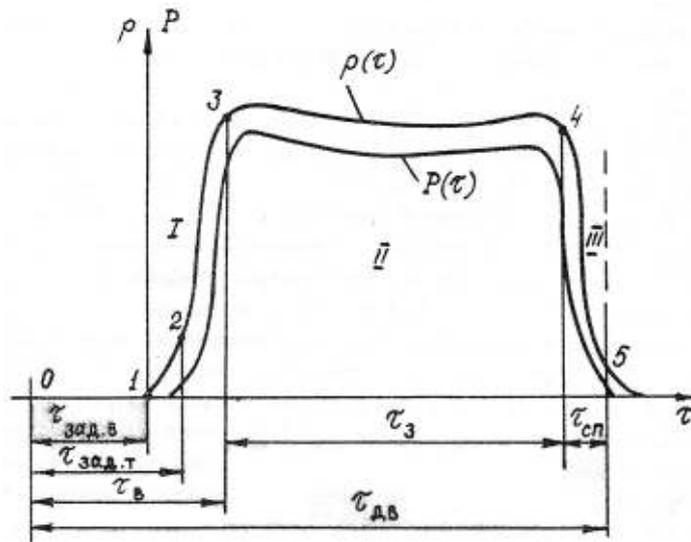


Рис. 3.2. Схема РДТТ:

- 1 - корпус; 2 - заряд; 3 - воспламенитель; 4 - система выключения тяги; 5 - система управления вектором тяги; 6 - газодинамическое сопло

Основная особенность РДТТ по сравнению с жидкостным двигателем состоит в том, что топливо находится в твердом агрегатном состоянии и весь запас его на ступени ракеты в виде одного или нескольких блоков, называемых зарядом, располагается в камере сгорания. Это обуславливает не только конструктивное отличие РДТТ, но и определяет особенности его работы. Корпус двигателя является несущим, на нем монтируются элементы конструкции и узлы стыковки отсеков ракеты. Стенки корпуса и сопла обычно не имеют жидкостного охлаждения, само топливо в некоторых случаях предохраняет их от высокотемпературного нагрева.

Заряд твердого топлива является источником энергии и рабочего тела РДТТ. Размеры и форма заряда обеспечивают заданное время работы двигателя, величину расхода и характер изменения тяги по времени. При этом характеристики топлива и заряда существенным образом влияют на характеристики двигателя и ракеты.



3.3. Периоды рабочего процесса в РДТТ

При рассмотрении рабочего процесса в РДТТ, в ходе которого осуществляется преобразование химической энергии топлива в кинетическую энергию истекающих через сопло продуктов сгорания, выделяют три периода работы (рис. 3.3): выход двигателя на рабочий режим (I), основной период работы двигателя (II), спад давления (III). Время выхода двигателя на режим τ_v включает время задержки воспламенения $\tau_{\text{зад.в}}$, время воспламенения заряда и составляет сотые и десятые доли секунды. За это время сгорает около 1% массы топлива, давление в камере сгорания достигает $\sim 0,9$ от среднеинтегрального значения давления за время работы двигателя. Период выхода на режим существенно влияет на основной период работы двигателя. Воспламенение заряда определяется главным образом характеристиками воспламенительного устройства. Вместе с тем состав топлива, дисперсность окислителя в СТТ, форма заряда, состояние воспламеняемой поверхности заряда влияют на характер выхода двигателя на режим. Так, введением специальных добавок в состав топлива или нанесение их на поверхность заряда (например, катализаторов - соединений Mg, Mn, Cu, Sr или тонкоизмельченных металлов Zn, Mg) можно сократить τ_v в 2...3 раза.

Основной период работы двигателя, характеризующийся временем горения заряда τ_z , составляет более 90% всего времени работы.

Баллистические характеристики ТРТ (скорость горения, ее зависимость от внешних факторов) определяют время горения, массу и форму заряда, конструкцию и размеры камеры сгорания, устойчивость внутрикамерных процессов и массовое совершенство РДТТ. Состав и температура продуктов сгорания топлива влияют на степень уноса ТЭП соплового блока во время работы двигателя. От плотности топлива при постоянной массе заряда зависит объем и масса камеры сгорания.

Механические характеристики заряда ТРТ определяют способ размещения (крепления) его в камере сгорания. При низкой деформативности топлива ($E < 40\%$) заряды, как правило, закладные. Топлива с высоким уровнем относительной деформаций ($E \geq 40\%$) позволяют формировать заряды полностью или частично скрепленными со стенками камеры сгорания.

Вкладные заряды формуют отдельно и свободно устанавливают в камеру сгорания, как правило, с некоторым зазором. От перемещения в корпусе заряд фиксируют с помощью диафрагм, упоров и других элементов.

Использование вкладных зарядов позволяет упростить процесс снаряжения РДТТ топливом, а при необходимости производить замену заряда. Однако РДТТ с этими зарядами обладают рядом недостатков: низкий коэффициент заполнения корпуса топливом, повышенная масса конструкции двигателя, что обуславливает его низкое массовое совершенство ($\alpha_{\text{дв}} - 0,15...0,20$). В большинстве случаев вкладные заряды изготавливают из БТРТ, в отдельных случаях - из СТРТ. Вкладную схему крепления применяют в двигателях небольшого размера с небольшим временем работы: для РСЗО, двигателей вспомогательного назначения, газогенераторов, пороховых аккумуляторов давления и др.

Скрепленный заряд формуют непосредственно в камеру сгорания методом литья, что обеспечивает его фиксированное положение и изоляцию корпуса от

воздействия высокотемпературных продуктов сгорания. Крепление заряда с корпусом (полное или частичное) достигается в процессе отверждения топливной массы и склеивания ее с защитно-крепящим слоем, который наносится на внутреннюю поверхность камеры сгорания перед заполнением. Такой способ крепления заряда обеспечивает увеличение коэффициента заполнения корпуса топливом, уменьшение массы конструкции двигателя и повышение массового совершенства РДТТ ($\alpha_{дв} \sim 0,04...0,08$).

Скрепленные заряды изготавливают из СТРТ с высокими деформационными характеристиками и применяют преимущественно в крупногабаритных РДТТ маршевых ступеней РСД и МКР, ускорителей мощных ракет-носителей, в том числе многократного использования.

Рассмотренные особенности устройства и функционирования РДТТ по сравнению с ЖРД обуславливают специальные требования к твердым топливам. Основными из них являются требования к баллистическим и механическим характеристикам, вытекающие из взаимосвязи их и характеристик РДТТ и ракеты.

3.3.2. Взаимосвязь баллистических характеристик топлива, заряда и ракеты

В определении химического ракетного топлива отмечено, что выделение энергии и газов в процессе его горения должно осуществляться с определенной скоростью. Оптимальные баллистические параметры двигателя и ракеты могут быть реализованы лишь при оптимальных баллистических характеристиках топлива и прежде всего скорости горения. Для количественной оценки скорости горения ТРТ используют скорость перемещения точек поверхности горения по нормали и определяют ее по зависимости

$$u = \frac{dl}{dt},$$

где dl - толщина сгоревшего слоя топлива за время dt .

В общем случае скорость горения зависит от состава, структуры топлива и условий горения: давления в камере сгорания, температуры заряда, скорости движения продуктов сгорания вдоль поверхности горения, ускорения, действующего нормально к поверхности горения, уровня напряженно-деформированного состояния заряда и других факторов.

Скорость горения топлива можно рассматривать как проектный параметр ракеты. В общем случае основные параметры ракеты - максимальная дальность, скорость в конце АУТ и продолжительность АУТ, зависят от удельного импульса, относительной массы топлива, а также начальной тяговооруженности ракеты, характеризующей ее ускорение:

$$b_0 = \frac{a_0}{g_0} = \frac{P_0}{m_0 \cdot g_0}$$

Важным параметром является также относительная длина заряда $\bar{l}_3 = \frac{l_3}{D}$, где D - диаметр заряда. Форму и относительную длину \bar{l}_3 заряда следует выбирать с учетом их влияния на начальную тяговооруженность, от которой зависит продолжительность АУТ (τ_k) и соответственно уровень потерь скорости ΔV от действия сил земного тяготения (ΔV_g) и аэродинамического сопротивления (ΔV_x). Можно показать, что ΔV_g , возникающие в результате затрат энергии на подъем ракеты, топлива и полезной нагрузки, составляют

$$\Delta V_g = \frac{I_{уд0} \cdot \sin \bar{\theta}_a \left(1 - \frac{1}{\mu_k}\right)}{b_0},$$

где $\bar{\theta}_a$ - угол между вектором скорости и местным горизонтом.

Следовательно, уменьшение гравитационных потерь может быть достигнуто увеличением тяговооруженности (тяги при $m_0 = \text{const}$). Однако увеличение b_0 приводит к увеличению потерь скорости ΔV_x , обусловленных сопротивлением среды

(рис. 3.4), а также к росту перегрузок, ограничиваемых нормальной работой системы управления и механическими характеристиками твердого топлива.

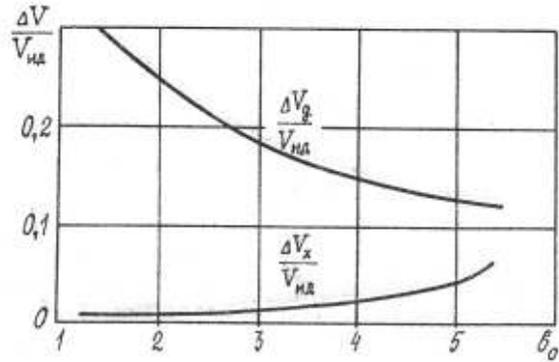


Рис. 3.4. Зависимость относительных потерь скорости полета от начальной тяговооруженности ракеты

Таким образом, для обеспечения минимальных потерь скорости ракеты и допустимого уровня перегрузок величина тяговооруженности должна быть оптимальной. Оптимальные значения b_0 для различных ступеней ракет находятся в пределах: $b_{0(I)} = 2,0 \dots 2,8$; $b_{0(II)} = 3 \dots 3,5$; $b_{0(III)} = 3,5 \dots 4,0$. Так как

$$b_0 = \frac{P_0}{m_0 \cdot g_0} = \frac{I_{уд0} \cdot \bar{L}_3}{m_0 g_0} = \frac{I_{уд0} s u \rho_T}{m_0 g_0},$$

то обеспечение оптимальной величины b_0 возможно лишь при определенном сочетании характеристик топлива и заряда, в частности при прочих равных условиях, скорости горения u и формой заряда (s – площадь поверхности горения) и относительной его длиной \bar{L}_3 (рис. 3.5). Относительная длина заряда должна выбираться в первую очередь из условия обеспечения минимального значения коэффициента массового совершенства двигателя $\alpha_{дв}$, что также требует оптимизации уровня скорости горения.

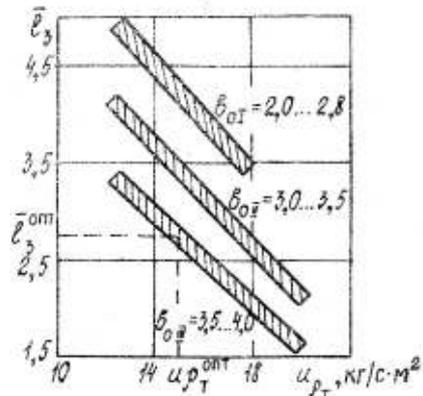


Рис. 3.5. Области распределения оптимальных значений относительной длины заряда и массовой скорости горения топлива

Таким образом, скорость горения топлива совместно с относительной длиной заряда можно рассматривать как проектный параметр, обеспечивающий оптимальные тяговооруженность, баллистические и массовые характеристики ракеты. При отклонения скорости горения заряда от оптимального значения неизбежны потери эффективности ракеты.

Если для различных ступеней МБР оптимальные значения b_0 находятся в пределах $2 \dots 4$, а $\bar{L}_3 = 1 \dots 4$, то оптимальный уровень скорости горения при заданном ρ_k составляет около 10 мм/с. Для РСЗО характерны более высокие значения $\bar{L}_3 = 10 \dots 15$ и $u = 10 \dots 20$ мм/с ($P_k = 10$ МПа). При необходимости сокращения АУТ (пренебрегая потерями скорости ракеты) скорости горения топлив для двигателей МБР (и их тяговооруженность) должны быть более высокими ($u = 20 \dots 40$ мм/с).

Для ракет ПВО и ПРО критериальными являются дальность или время разгона противоракеты до заданной скорости, которые должны быть минимальными. Это

обеспечивается более высокими по сравнению с МБР значениями тяговооруженности и соответственно на порядок более высокими скоростями горения топлива (100...200 мм/с). Так, например, увеличение скорости горения с ~10 мм/с до ~100 мм/с приводит к сокращению времени разгона противоракеты с 20 до 2 с.

Таким образом, ТРТ должны обладать не только высоким уровнем энергомассовых характеристик, но и вполне, определенной скоростью горения. Только в этом случае возможно создание оптимальных вариантов ракет, обеспечивающих при заданных значениях дальности полета и массы полезной нагрузки минимальную стартовую массу.

Эффективность применения ТРТ зависит не только от уровня скорости горения, но и от параметров, характеризующих ее чувствительность к внешним воздействующим факторам, прежде всего к давлению в камере сгорания и температуре заряда. Из тепловой теории горения ТРТ следует, что с повышением температуры заряда скорость горения возрастает. На практике влияние температуры при $p = \text{const}$ оценивают эмпирическими зависимостями вида

$$u_t = u_N \frac{T_0}{T_0 - (t - t_N)},$$

где u_t - скорость горения при температуре t ;
 u_N - скорость горения при нормальной температуре;
 T_0 - эмпирическая константа, зависящая от характеристик топлива и давления, называемая термохимической константой топлива.
 Рассчитывают T_0 по формуле

$$T_0 = \frac{u_{t1}(t_1 - t_N) - u_{t2}(t_2 - t_N)}{u_{t1} - u_{t2}}$$

Используют также зависимость вида

$$u_t = u_N e^{k_t(t - t_N)},$$

где k_t - температурный градиент скорости горения, 1/град вычисляемый по формуле

$$k_t = \left(\frac{\partial \ln u}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta u}{u \Delta T}.$$

Температурный градиент, выраженный в процентах, называют температурным коэффициентом скорости горения:

$$\beta_t = \frac{\Delta u}{u \Delta T} \cdot 100, \%$$

Для оценки температурной чувствительности скорости горения баллистических порохов и БТРТ принято использовать преимущественно термохимическую константу T_0 . Уровень T_0 промышленных составов находится в пределах 250...650°C.

Для смесевых ТРТ используют, как правило, k_t или β_t , величина которого составляет $\beta_t = 0,1...0,3$ %/град. Можно показать, что между T_0 и k_t существует

простая зависимость: $k_t = \frac{1}{T_0}$.

Зависимость скорости горения топлива от давления в камере сгорания называют законом горения. В широком диапазоне давлений она имеет немонотонный характер и, как правило, с увеличением p_k возрастает. Обработка результатов экспериментальных данных дает различные виды аппроксимирующих зависимостей $u(p)$ в разных интервалах давлений. Универсальным обобщением этой зависимости принято считать выражение вида $u = a + bp^v$, где a , b и v - параметры, зависящие в общем случае от состава, структуры топлива и условий горения. Чаще всего $a > 0$, $b > 0$; $v = 0...1$. В отдельных случаях величина v может быть отрицательной и больше 1. В диапазоне давлений до 30 МПа, характерных для РДТТ, функция $u(p)$ аппроксимируется степенной зависимостью $u = bp^v$. В случае более высоких давлений, характерных для стволов артиллерийских орудий, предпочтительна линейная зависимость $u = a + bp$.

На практике чувствительность скорости горения к изменению давления независимо от вида аппроксимирующей функции оценивают относительной величиной

$$K_p = \frac{\partial \ln u(p, T)}{\partial \ln p} = \frac{\partial u(p, T)/u(p, T)}{\partial p/p} \approx \frac{\Delta u/u(p, T)}{\Delta p/p} = \frac{\Delta u}{\Delta p} \cdot \frac{p}{u(p, T)}$$

В случае степенной аппроксимации $K_p = \nu = const$ для соответствующего диапазона p_K . Для линейной зависимости $K_p = \frac{bp}{a+bp} \neq const$ и зависит от давления.

На установившемся режиме давление в камере сгорания выражается формулой Бори, которую можно получить из уравнения баланса газа $\dot{m}_p = \dot{m}_{гП}$, где $\dot{m}_p = AF_{KP} p$ - газорасход; $\dot{m}_{гП} = Su(p)\rho_T$ - газоприход. При $u = bp^\nu$ $b \cong b(T)$:

$$p_K = \left(\frac{b\rho_T S}{AF_{KP}} \right)^{\frac{1}{1-\nu}},$$

где A - коэффициент истечения.

Следовательно, отклонения давления связаны с отклонениями характеристик заряда и двигателя зависимостью

$$\frac{\Delta p_K}{p_K} = \frac{1}{1-\nu} \left(\frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta \rho_T}{\rho_T} + \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta F_{KP}}{F_{KP}} \right).$$

Аналогично вариации других внутриваллистических характеристик РДТТ (тяги, расхода) также пропорциональны коэффициенту $1/(1-\nu)$, называемому коэффициентом усиления. Чем больше величина ν , тем больше изменяется давление (расход, тяга) при случайном изменении плотности, площади поверхности горения и других параметров при прочих равных условиях. Так, если $\nu=0,1$, то $1/(1-\nu) \approx 1,1$, а при $\nu=0,9$ - $1/(1-\nu) \approx 10$

Следовательно, при изменении одного из параметров топлива или двигателя на 1% изменение давления в камере двигателя (тяги, расхода) будет в 9 раз больше, если топлива с $\nu=0,1$ заменить на топлива с $\nu=0,9$. Разбросы давления приводят либо к увеличению пассивной массы двигателя, либо к уменьшению номинального давления. Разбросы расхода сказываются главным образом на разбросах тяги и, следовательно, влияют на точность поражения цели и выбор программы тангажа. Расчеты показывают, что при уменьшении ν на 0,1 ($\nu < 1$) дальность полета трехступенчатой ракеты может увеличиться до 70 км, что равноценно уменьшению пассивной массы на 7 кг.

Из уравнения Бори следует, что лишь при $\nu < 1$ возможна устойчивость рабочего процесса нерегулируемых РДТТ. Это наглядно можно показать графически (рис. 3.6). Случайные изменения Δp при $\nu < 1$ не вызывают изменения рабочего режима - давление возвращается к равновесному значению. При $\nu > 1$ повышение давления вызывает дальнейший рост p_K , а возмущение ($-\Delta p_K$) - падение p_K , т.е. режим неустойчивый.

Величина параметра ν влияет также на чувствительность давления в камере к изменению температуры заряда. При $b = f(T)$:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{1}{1-\nu} \cdot \frac{\partial \ln b}{\partial T}$$

При $\frac{\partial \ln b}{\partial T} = K_t$:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{1}{T} = \frac{K_t}{1-\nu}$$

$$\text{Отсюда} \left(\frac{\Delta p}{p} \right)_{\Delta T} = \frac{K_t}{1-\nu} \Delta T.$$

Следовательно, изменение равновесного давления при изменении начальной температуры заряда определяется не только температурным градиентом давления, но и показателем ν в законе скорости горения. Для получения стабильных характеристик РДТТ, уменьшения их разброса в широком температурном диапазоне необходима низкая чувствительность скорости горения топлива к давлению и температуре.

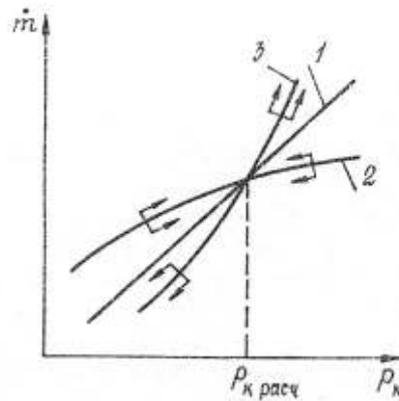


Рис. 3.6. Зависимость газоприхода и газорасхода от давления: 1 - расход через сопло; 2 - приход при $\nu < 1$; 3 - приход при $\nu > 1$

Для двигателей с управляемой величиной тяги от величины ν зависит оперативность управления. Используя выражения для вариации давления и тяги,

можно показать, что $P \sim S^{\frac{1}{1-\nu}}$ в случае нерегулируемого сопла и $P \sim F_{кр}^{\frac{1}{1-\nu}}$ при регулируемом сопле. Следовательно, с увеличением ν оперативность регулирования растёт. На рис. 3.7 показаны расчетные зависимости изменения тяги двигателя при изменении давления в результате изменения $F_{кр}$. В случае использования топлива с $\nu = 1,5$ при десятикратном изменении давления $\left(\frac{P_{max}}{P_{min}}\right) = 10$ глубина регулирования тяги увеличивается в 12 раз по сравнению с топливом, имеющим $\nu = 0,5$.

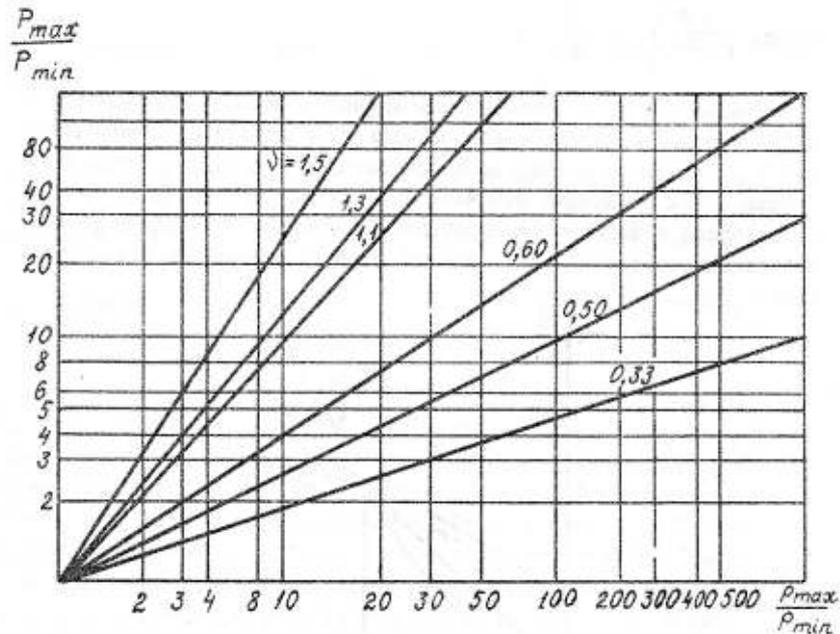


Рис.3.7. Зависимость диапазона тяги двигателя от изменения давления ($F_{кр}$) и величины ν

3.3.3. Взаимосвязь механических характеристик топлива и характеристик двигателя и ракеты

Механические свойства твердых топлив определяют их поведение при действии различных сил, тепловой энергии и других внешних и внутренних факторов. Наряду с энергомассовыми и баллистическими характеристиками механических свойств топлив в значительной мере обуславливают конструкцию заряда (форму, способ монтажа в камере сгорания и др.) и двигателя, массогабаритные характеристики РДТТ и ракеты в целом.

Требования к механическим свойствам ТРТ определяются прежде всего условиями эксплуатации и боевого применения РДТТ: хранение горизонтальное или вертикальное, нахождение ракеты на подвижной пусковой установке или в шахте, полет заряда при работающем или неработающем двигателе.

Один из основных критериев возможности применения топлив в конкретной конструкции РДТТ – накопление повреждений, или длительная прочность, что позволяет определить запас прочности и установить основные нормы требований к стандартным механическим характеристикам топлив.

Основными стандартными характеристиками механических свойств ТРТ являются прочность, деформируемость и упругость. Прочность характеризуется:

предельным (разрушающим) напряжением при растяжении (σ_p) и сжатии ($\sigma_{сж}$);

удельной ударной вязкостью (a_k), характеризующей прочность при действии динамических нагрузок;

долговечностью – временем, прошедшим от начала действия деформирующей силы до разрушения (τ_p);

Деформируемость характеризуется:

предельной относительной деформацией при растяжении (ϵ_p) и сжатии ($\epsilon_{сж}$);

относительной поперечной деформацией – коэффициентом Пуассона (μ);

ползучестью – величиной кажущейся остаточной деформации. Ползучесть

оценивают условным модулем – модулем ползучести $E_{II}(\tau) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(\tau)}$ или обратной величиной.

Упругость оценивают модулем упругости E , если характер взаимосвязи σ и ϵ упругий.

В зависимости от состава ТРТ могут быть достаточно прочными ($\sigma_p = 5,0 \dots 15,0$ МПа), но мало деформируемыми ($\epsilon_p = 5 \dots 15\%$) как, например, баллиститные ТРТ. Из них, как правило, изготавливают вкладные заряды. Смесевые ТРТ характеризуются высокой эластичностью ($\epsilon_p = 30 \dots 50\%$), но сравнительно низкой прочностью ($\sigma_p \approx 0,5$ МПа). Применяются преимущественно для зарядов, прочно скрепленных с корпусом двигателя.

Механические свойства ТРТ зависят от температуры и скорости деформирования. При низких (отрицательных) температурах топлива становятся хрупкими, а при повышенных – они подвержены пластической текучести (ползучести). В зависимости от механических свойств и размеров зарядов устанавливают допустимые пределы изменения температуры при хранении снаряженных двигателей. В отдельных случаях эти пределы могут быть достаточно узкими и эксплуатировать РДТТ (ракеты) возможно только в специальных контейнерах с постоянным температурно-влажностным режимом.

В процессе эксплуатации и боевого применения на заряды ТРТ действуют различного рода нагрузки, могущие привести к их разрушению или изменениям характеристик РДТТ сверх допустимых. Это прежде всего температурные нагрузки, массовые силы и внутрикамерное давление.

Температурные нагрузки обусловлены наличием температурной и полимеризационной усадки СТРТ или резкоизменяющимся по своду и длине заряда температурным полем. Для скрепленных с корпусом зарядов температурные напряжения обусловлены различием (примерно на один-два десятичных порядка) и температурных коэффициентах линейного расширения топлива и материала корпуса двигателя.

Значительные температурные напряжения могут возникать в результате аэродинамического нагрева (до $200 \dots 250^\circ\text{C}$), при ударах (до $350 \dots 400^\circ\text{C}$), а также при существенном отклонении температуры эксплуатации скрепленных зарядов от технологической равновесной температуры (T_p). За равновесную температуру условно принимают среднеобъемную температуру заряда, при которой отсутствуют напряжения на границе "топливо-корпус". Наибольшую опасность представляет охлаждение заряда до $T < T_p$. Скрепленный заряд в этом случае стремится оторваться от стенок корпуса и в нем возникают растягивающие напряжения; максимальные напряжения – на внутренней поверхности канала цилиндрического заряда. При этом чем больше отличается температура заряда от равновесного значения, тем больше напряжения на канале. Величина напряжения зависит также

от относительной толщины горящего свода $\bar{l} = \frac{l}{R_3} = \frac{R_3 - r_K}{R_3}$, где R_3 - наружный радиус, r_K - радиус канала, или от геометрического параметра $M = \frac{R_3}{r_K}$.

Во вкладном канально-цилиндрическом заряде при изменении температуры возникают радиальные и тангенциальные термические напряжения. Охлаждение приводит к появлению сжимающих напряжений на внутренней и растягивающих - на внешней поверхностях, а нагрев - к противоположному результату. Максимальные напряжения имеют место на внутренней поверхности заряда.

Таким образом, при соответствующих термических напряжениях (деформациях), возникающих в зарядах, механические свойства ТРТ могут ограничивать диаметр канала заряда (толщину горящего свода), а следовательно, массовую долю топлива в двигателе и ухудшать массовое совершенство РДТТ.

Напряжения под действием массовых сил и давления. К массовым силам относят силы тяжести и инерции. Результат действия этих сил зависит от способа крепления заряда в корпусе двигателя.

Вкладной небронированный заряд, опирающийся торцом на решетку у сопла, во время работы двигателя оказывается сжатым в осевом направлении инерционными силами. В результате действия ускорений и перепадов давления в камере сгорания заряд может деформироваться, вследствие чего поперечные размеры его могут увеличиться, а свободная площадь поперечного сечения - уменьшиться (рис. 3.8).

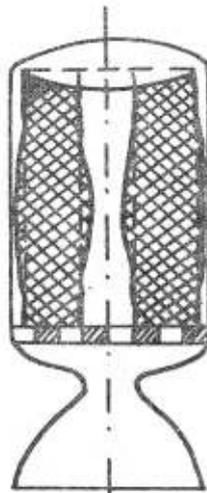


Рис. 3.8. Схема деформирования вкладного заряда при действии осевых перегрузок

Величина и характер таких деформаций зависят от механических характеристик топлива, прежде всего от модуля упругости. При некотором значении $E < E_{\min}$ равновесное истечение продуктов сгорания невозможно, так как газоприход превосходит газорасход вследствие уменьшения свободной площади поперечного сечения.

Действие массовых сил на заряд, скрепленный с корпусом, может приводить в основном к двум типам повреждений: при поперечной нагрузке - к осадке заряда и сужению канала, а при продольной нагрузке - к отслаиванию или разрушению заряда.

При нахождении ракеты длительное время в вертикальном положении, например в шахтной пусковой установке, под действием сил тяжести в заряде возникает сложное напряженно-деформированное состояние. Наряду с растягивающими и сжимающими напряжениями, эпюры которых схематично показаны на рис.3.9(а), также возникают сдвиговые напряжения, максимальные значения которых реализуются на границе скрепления с корпусом и зависят от массогабаритных характеристик заряда. Возникающее при этом вертикальное перемещение заряда зависит, кроме того, от механических свойств топлива. Если топливо считать упругим материалом, то перемещение (в соответствии со схемой рис.3.9, (б, в)) определяется зависимостью:

$$\Delta l(r) = \frac{\rho}{2\varepsilon} \left(\frac{r^2 - R_3^2}{2} - r_K^2 \ln \frac{r}{R_3} \right).$$

В процессе длительного хранения перемещение, зависящее от механических характеристик топлива, может превзойти допустимую величину, что приведет к недопустимому изменению формы заряда и соответственно внутриваллистических характеристик двигателя.

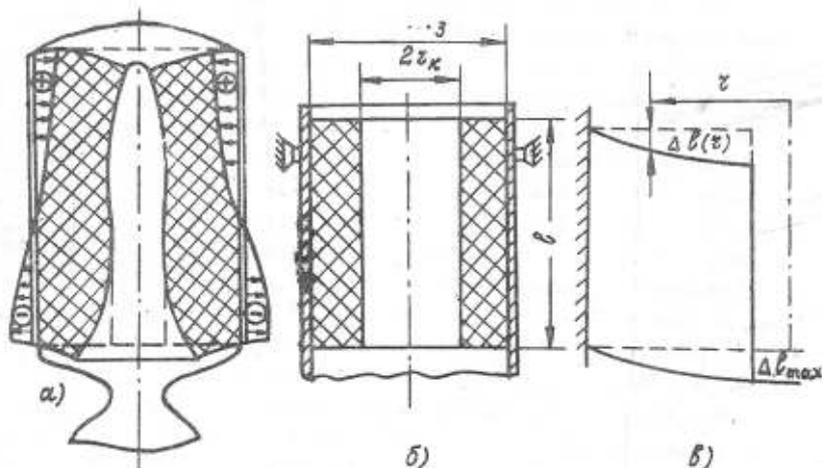


Рис. 3.9. Схема оценки параметров напряженно-деформированного состояния скрепленного заряда:

- а) эпюра контактных нормальных напряжений;
- б), в) расчетная схема сдвиговых напряжений

Опасными являются длительные инерционные перегрузки для зарядов верхних ступеней, которые подвергаются длительным воздействиям ускорений и при работе двигателей нижних ступеней не нагружены внутрикамерным давлением. В этом случае возможно появление такой деформации, которая может вызвать перекрытие критического сечения сопла или изменение площади канала у соплового торца заряда, что вызовет изменение тяги двигателя.

Если корпус жесткий, а заряд имеет относительную толщину свода, равную 0,5, то можно ожидать относительного изменения радиуса канала порядка

$$\frac{\Delta r_K}{r_K} \approx 20 \frac{\rho R_3 n}{E},$$

где n - величина ускорения в единицах g .

Относительное изменение площади канала у торца может составлять

$$\frac{\Delta S_K}{S_K} = \frac{2\Delta r_K}{r_K} \approx 40 \frac{\rho R_3 n}{E}.$$

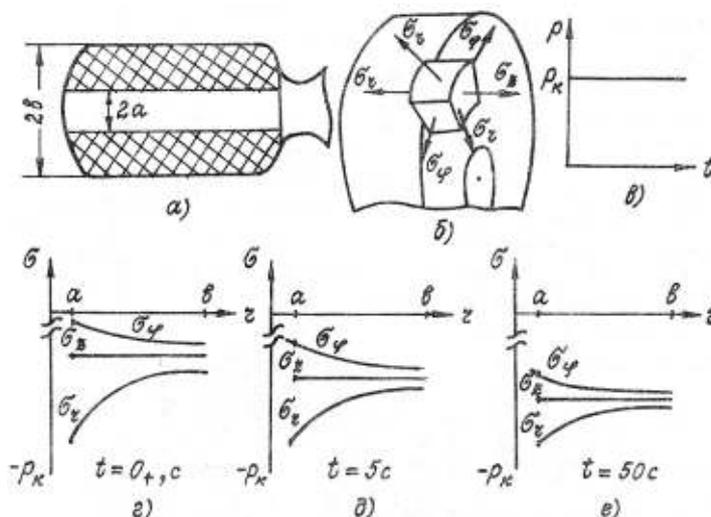


Рис.3.10. Схема двигателя (а), действующие в заряде напряжения (б), давление в камере двигателя (в) и распределение параметров напряженного состояния по своду заряда и их изменение во времени (г, д, е)

Весьма опасным является нагружение заряда, скрепленного с корпусом, внутрикамерным давлением продуктов сгорания при запуске двигателя (рис.3.10, а, б, в). При этом на поверхности канала заряда возникают значительные напряжения и соответствующие деформации, зависящие от механических (E, μ) и

геометрических $\left(M = \frac{R_3}{r_K} \right)$ характеристик заряда.

Из-за появления материалом СТТ свойств ползучести и релаксации напряженно-деформированное состояние в заряде с течением времени изменяется (рис.3.10, г, д, е). При $r_K \rightarrow 0 \sigma_\phi \rightarrow \infty$, что недопустимо для эластичных и мягких топлив, используемых в зарядах, скрепленных с корпусом двигателя.

Большие растягивающие напряжения и деформации возникают в вершинах щелей заряда, при пуске РДТТ (рис.3.11). Для избежания больших напряжений, превосходящих прочность топлива, как показывают расчеты, заряд должен иметь

отношение $\frac{R_3}{r_K} \approx 2,5 \dots 3,0$. Таким образом, при заданном давлении, фиксированных

механических характеристиках топлива и корпуса двигателя величина $\frac{R_3}{r_K}$ характеризующая степень заполнения корпуса двигателя топливом и соответственно массовую долю топлива, не может быть произвольной. Эта величина должна быть не меньше того значения, при котором деформация на канале заряда достигнет предельного значения для топлива, из которого изготовлен заряд.

Таким образом, и в условиях нагружения заряда внутрикамерным давлением, как и при действии температурных нагрузок и массовых сил, механические свойства топлива определяют массогабаритные характеристики заряда, коэффициент массового совершенства двигателя и характеристики ракеты. Оценочные расчеты показывают, что снижение относительной деформации топлива по абсолютной величине на 10% (с 30 до 20%) приводит к уменьшению массы заряда на 4...5%, что снижает дальность полета или массу полезной нагрузки при работе ДУ первых ступеней - на 3,5...4,5%, вторых ступеней - на 1,7...2,3% и третьих ступеней - на 1,0...1,5%.

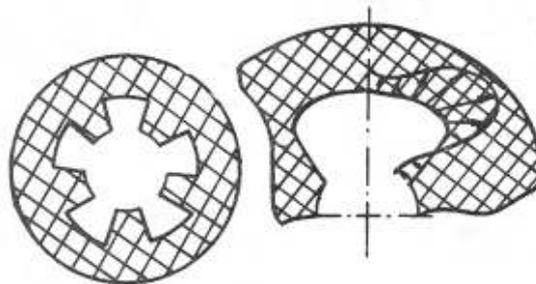


Рис.3.11. Схема деформирования поверхности канально-щелевого заряда при действии внутреннего давления

Рассмотренный характер взаимосвязи свойств топлива, РДТТ и ракеты в целом предопределил необходимость разработки критерия механической эффективности

РДТТ. В качестве такого критерия предложено соотношение $M = \frac{R_3}{r_K}$, $\sigma_M(r_K) = \sigma_{PR}$

или $\varepsilon_M(r_K) = \varepsilon_{PR}$, где σ_M, ε_M - эквивалентные напряжения и деформация на поверхности канала заряда; σ_{PR} и ε_{PR} - их предельные значения. По своей сущности этот критерий учитывает как механические, так и геометрические характеристики заряда и связи с его напряженно-деформированным состоянием на наиболее ответственной этапе функционирования, в частности запуске РДТТ.

Величина критерия определяется в результате решения обратной задачи Ламе применительно к толстостенному цилиндру в оболочке.

3.3.4. Специальные требования к ТРТ

В пп. 3.3.2 и 3.3.3 рассмотрена связь основных характеристик РДТТ и ракеты с баллистическими и механическими свойствами ТРТ. Связь с другими свойствами рассматривается далее. На основании закономерностей, установленных в результате рассмотрения этих связей (рис.3.12), представляется возможным определить в качестве основных следующие специальные требования к ТРТ.

1. Топливо должно обеспечивать:

а) легкость, стабильность и надежность воспламенения зарядов от штатных воспламенительных средств, требуемый уровень параметров выхода двигателя на стационарный режим работы;

б) стабильное устойчивое горение с минимальными потерями энергии в широком интервале давлений в камере сгорания (до 10^7 Па) и начальной температуры зарядов при максимально возможном коэффициенте объемного заполнения камеры сгорания двигателя;

в) возможность регулирования скорости горения в широком диапазоне значений (единицы-сотни миллиметров в секунду) без существенного ухудшения энергомассовых и других характеристик в целях обеспечения ее оптимального уровня в соответствии с назначением двигателя: создавать большую тягу в течение короткого времени или работать длительное время при небольшой тяге;

г) низкую чувствительность скорости горений к давлению в камере двигателя ($K_0 = \nu \leq 0,3$) и температуре заряда ($K \leq 0,1\% K^{-1}$).

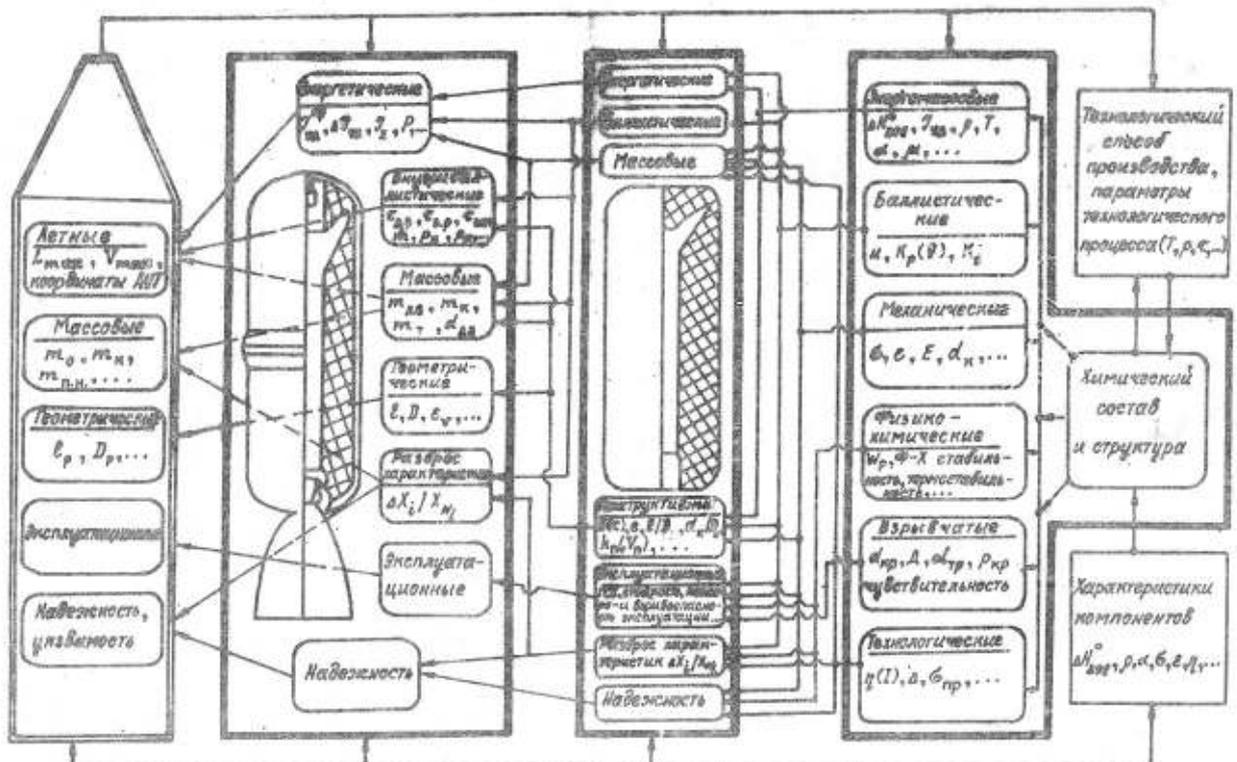


Рис. 3.12. Взаимосвязь характеристик ракеты, РДТТ, заряда и топлива

Для двигателей с управляемой в полете величиной тяги оптимальное значение коэффициента относительной чувствительности скорости горения к давлению должно быть достаточно высоким ($K_p \geq 0,8$). В отдельных случаях, когда требуется минимальная чувствительность РДТТ к случайным изменениям внутрибаллистических характеристик, топливо должно иметь показатель $K_p \leq 0$.

2. Комплекс механических характеристик топлив должен обеспечивать:

а) создание зарядов совершенных форм с оптимальными массогабаритными характеристиками, высокое массовое совершенство РДТТ (малое значение $\alpha_{дв}$);

б) сохранение формы и размера заряда, целостность его структуры под действием нагрузок в процессе производства и эксплуатации в течение гарантийного срока в заданном температурном диапазоне, а также нормальное функционирование РДТТ при запуске и в полете.

Топлива скрепленных с корпусом зарядов должны находиться в высокоэластическом состоянии, обладать высоким уровнем относительной деформации ($\varepsilon_p \geq 30\%$). Это условие требует, чтобы температура структурного стеклования топлива была меньше минимальной температуры эксплуатации заряда (РДТТ).

При хранении в течение гарантийных сроков деформации сдвиговые и отрывные напряжения (до $5 \cdot 10^5$ Па) должны выдерживаться топливом без существенного накопления усталости, опасного для последующего боевого применения. Для разгрузки скрепленных участков топливо должно иметь сравнительно низкое значение равновесного модуля упругости $E = (20 \dots 40) \cdot 10^5$ Па. Однако для крупногабаритных зарядов модуль должен быть достаточно высоким для предотвращения ползучести заряда.

При боевом применении ракеты топливо должно выдерживать растяжения до деформации 20...30% в течение нескольких секунд без образования трещин. Контактные сдвиговые напряжения до $(5 \dots 10) \cdot 10^5$ Па не должны вызывать отслоения заряда от стенки камеры двигателя в течение всего времени работы РДТТ.

Топлива вкладных зарядов должны обладать достаточно высоким уровнем прочности при растяжении $\sigma_p = (50 \dots 100) \cdot 10^5$ Па, и сжатию $\sigma_{сж} = (100 \dots 200) \cdot 10^5$ Па, при максимальной температуре и высокой удельной ударной вязкости $\alpha_k = (5 \dots 10)$ кДж/м², при минимальной температуре эксплуатации. Для крупногабаритных зарядов модуль упругости топлив ограничивается снизу допустимым уровнем ползучести.

Механические характеристики топлив должны в возможно меньшей степени зависеть от температуры эксплуатации зарядов (РДТТ).

3. Топливо должно обладать стабильностью основных характеристик (сохраняемостью основных свойств) под воздействием внутренних и внешних факторов в течение гарантийных сроков эксплуатации ракет (15...20 лет). Это обеспечивается его способностью сохранять химический состав (химической стойкостью), т.е. не разлагаться, химически не взаимодействовать с окружающей средой (Н₂О, О₂ и др.), конструкционными материалами, а также структуру, агрегатное состояние (физической стабильностью: возможно меньшими уровнями массопереноса, гигроскопичности) и др.

Топливо должно быть стойки к воздействию поражающих факторов ядерного и другого оружия на новых физических принципах. Изменения основных характеристик топлива (заряда) под воздействием наиболее опасного γ -излучения на уровне 1...3 Мрад должны быть минимальными (не более допустимых).

4. Комплекс взрывчатых характеристик топлива должен быть на приемлемом уровне, обеспечивающем требования по безопасности личного состава в условиях производства, испытаний, эксплуатации, боевого применения и утилизации зарядов (РДТТ, ракет). Топливо в снаряженном двигателе не должно взрываться (детонировать) самопроизвольно, при простреле пулями, ударе осколками, а также при случайной падении двигателя с высоты.

В процессе эксплуатации зарядов (РДТТ) из топлив не должны выделяться в значительных количествах (создающих концентрации, превосходящие допустимые) токсичные, пожаро- и взрывоопасные вещества. Продукты сгорания топлив не должны содержать в значительных количествах высокотоксичные вещества, поражающие личный состав, и вредные вещества, наносящие существенный ущерб окружающей природной среде, а также иметь возможно меньшую дымность и интенсивность излучения в инфракрасном диапазоне спектра. Это требование обусловлено необходимостью снижения демаскирующих свойств и обеспечения функционирования систем наведения тактических ракет.

5. Технологические (реологические и др.) свойства топливных масс должны допускать применение наиболее эффективных и экономичных способов изготовления зарядов сложной формы и снаряжения крупногабаритных РДТТ, обеспечивать высокую адгезионную прочность на границе "топливо - защитно-крепящий слой" или "топливо - бронирующее покрытие", а также высокую воспроизводимость основных характеристик по всему объему заряда и между зарядами.

Компоненты топлива должны иметь широкую сырьевую и производственную отечественную базу, возможно меньшую стоимость и использоваться в народном хозяйстве.

6. Комплекс свойств топлив должен обеспечивать возможность разрушения доступными методами дефектных и снятых с производства и вооружения зарядов с последующей утилизацией основных компонентов.

Комплексный анализ основных требований к РТТ обнаруживает их взаимообусловленность и противоречивость. Так, требование одновременного обеспечения высоких значений удельного импульса и плотности зачастую невыполнимо. Например, использование в топливе гидридов металлов повышает $I_{уд}$ и снижает ρ . С увеличением содержания энергоемкого металлического горючего в топливе (Al, Mg и др.) увеличивается плотность топлива, но уменьшается удельное газообразование и возрастают двухфазные потери энергии горения.

Обеспечение оптимального уровня (регулирование) скорости горения и ее зависимость от различных факторов в некоторых случаях сопровождаются ухудшением энергетических, механических и других характеристик топлив. Применение некоторых энергоемких компонентов во многих случаях снижает физико-химическую стабильность, повышает опасность производства и эксплуатации зарядов (РДТТ), а также их стоимость.

Оптимальный по механическим характеристикам состав топлива зачастую не обеспечивает требуемый уровень баллистических и технологических характеристик и т.д. В этой связи при назначении требований к РТТ выделяются приоритетные характеристики (например, $I_{уд}$, ρ), которые должны быть максимально возможными, а остальные – на уровне допустимых значений в соответствии с назначением, условиями эксплуатации и боевого применения ракеты.

Вопросы и задачи к § 3.3

1. Какой уровень скорости горения ТРТ является оптимальным для МБР, ПРО и почему?
2. Какими показателями оценивают чувствительность скорости горения к давлению в случае линейного и степенного законов $u(p)$?
3. Рассчитайте скорость горения топлива при $T=50^\circ\text{C}$, если при $T_N = 20^\circ\text{C}$ $u_N = 10$ мм/с; $T_0 = 400^\circ\text{C}$.
4. Рассчитайте температурный градиент скорости горения, если $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = -50^\circ\text{C}$; $u_{T1} = 20$ мм/с; $u_{T2} = 15$ мм/с.
5. Оцените, каким образом изменится разброс давления и тяги двигателя при замене топлива с $\nu_1 = 0,1$ на топливо с $\nu_2 = 0,8$. Разброс других характеристик топлив одинаков.
6. Оцените изменение тяговооруженности ракеты при увеличении $I_{уд}$ на 5%, а скорости горения – на 20%.
7. Сравните по чувствительности скорости горения к давлению при $P = 6$ МПа топлива с законами горения $u_1 = 3,5p^{0,22}$ и $u_2 = 2,1 + 3,0p$.
8. Рассчитайте изменение давления в камере двигателя при повышении температуры заряда на 20° при $K_t = 0,1\%$ /град и $\nu = 0,3$.
9. Рассчитайте изменение глубины регулирования тяги РДТТ изменением $F_{кр}$ при замене топлива с $\nu_1 = 0,3$ на $\nu_2 = 0,9$.

3.4. КОМПОНЕНТНАЯ БАЗА ТРТ

При рассмотрении компонентов ТРТ традиционно выделяют группы в соответствии с их назначением и принадлежностью к тому или иному классу топлив: компоненты НЦТТ (баллиститов) и компоненты СТТ. Вместе с тем в результате совершенствования ТРТ этих двух классов принципиальных различий между ними в настоящее время практически нет. Так, высокоэнергетические баллиститные ТРТ (модифицированные двухосновные) содержат традиционные компоненты смесевых топлив: неорганические твердые окислители, металлические горючие, мощные взрывчатые вещества и др. Таким образом, эти топлива, как и смесевые, являются типичными гетерогенными системами и представляют собой смесевые ТРТ на основе активных горючих-связующих (нитратов целлюлозы с нитроэфиром).

Наряду с этим в составах современных СТРТ используют традиционные компоненты баллистических ТРТ: нитраты целлюлозы, нитроэфиры, нитроамины и др.

Таким образом, компоненты ТРТ целесообразно рассматривать не по их принадлежности к тому или иному классу, а в соответствии с их целевым назначением: окислители, полимерные горючие-связующие, металлические горючие, специальные добавки.

3.4.1. Окислители

Окислитель твердого ракетного топлива - вещество, содержащее в основном окислительные элементы, атомы которых в принципе, независимо от их состояния в молекуле, способны принимать или смещать к себе электроны восстановительных элементов горючих веществ в процессе соединения с ними в условиях горения топлива.

В общем случае для окислителя ТРТ необходимым условием является лишь наличие окислительных элементов в достаточном количестве. В частном случае если в топливе содержится преимущественно металлическое горючее, то это условие может быть и достаточным, так как атомы окислительных элементов, уже связанные с водородом и углеродом в молекуле окислителя, в процессе горения способны окислить металл, обладающий меньшей электроотрицательностью, чем водород и углерод.

В качестве критерия достаточности содержания окислительных элементов в окислителе ТРТ используют коэффициент обеспеченности окислительными элементами (α_{OK}). Если окислительных элементов достаточно лишь для полного окисления горючих элементов, входящих в молекулу окислителя ($C \rightarrow CO_2, CCl_4, CF_4$; $H \rightarrow H_2O, HCl, HF$; $Al \rightarrow Al_2O_3, AlCl_3, AlF_3$) то $\alpha_{OK} = 1$. При их избытке $\alpha_{OK} > 1$, а при недостатке $\alpha_{OK} < 1$. Как правило, в качестве основного окислителя ТРТ используют вещества $\alpha_{OK} > 1,5$ с тем, чтобы обеспечить окисление основного горючего хотя бы частично (обеспечить α топлива не менее 0,5).

В состав ТРТ могут входить такие энергоемкие вещества, содержащие окислительные элементы, с $\alpha < 1,5$ - дополнительные окислители. Это - некоторые взрывчатые вещества, в том числе жидкие. Так, например, в баллистических ТРТ нитроглицерин, имеющий более высокое α , чем коллоксилин (1,06 против 0,61), может рассматриваться как окислитель.

Гексоген и октоген ($\alpha = 0,67$) в перхлоратных металлсодержащих СТТ также рассматривают как дополнительный окислитель.

Расчет коэффициента α_{OK} производят по формуле

$$\alpha_{OK} = \frac{\sum_{i=1}^m (n_i a_i)_{OK}}{\sum_{i=1}^m (n_i a_i)_{Г}},$$

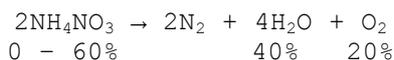
где $(a_i)_{OK}$ и $(a_i)_{Г}$ - окислительные числа i -го окислительного и восстановительного элементов соответственно в продуктах полного окисления;

$(n_i)_{OK}$ и $(n_i)_{Г}$ - числа атомов i -го окислительного и восстановительного элементов соответственно в молекуле окислителя.

Наряду с коэффициентом α_{OK} в качестве показателя эффективности окислителя ТРТ используют содержание так называемого свободного или активного окислителя, в частности кислорода. Свободной принято считать ту массовую долю окислительных элементов, которая остается после окисления горючих элементов, содержащихся в окислителе, и в процессе горения может окислить горючие элементы, содержащиеся в других компонентах топлива.

Содержание свободного кислорода в окислителе принято выражать в процентах от относительной молекулярной массы вещества. Так, например, в перхлорате нитрония NO_2ClO_4 все окисляющие элементы "свободны", так как горючие элементы отсутствуют. Следовательно, общее содержание и содержание свободного кислорода совпадают.

В нитрате аммония общее содержание кислорода составляет 60%, а свободного - лишь 20%, так как остальные 40% расходуется на окисление собственного горючего - водорода:



В случае низкого содержания свободного кислорода (менее 30%) для достижения необходимого уровня $\alpha_{\text{ок}}$ топлива $\sim 0,5$ потребуется значительная массовая доля такого окислителя в составе ТРТ (до 90%), что может быть неприемлемым из-за недопустимо низкого значения реологических и механических характеристик топлива в этом случае.

Наряду с активностью и содержанием окислительных элементов эффективность окислителя как компонента ТРТ определяется такими фундаментальными характеристиками, как энтальпия образования, плотность, удельный объем газообразных продуктов разложения и др. В целом с учетом требований, предъявляемых к твердым ракетным топливам, основные требования к окислителям заключаются в следующем:

1. Высокое содержание окислительных элементов O, Cl, F ($\alpha_{\text{ок}} \geq 2$). При этом содержание свободного окислительного элемента желательно не менее 30%.

2. Возможно большая энтальпия образования и плотность.

3. Отсутствие в молекуле элементов с большой молекулярной массой. Продукты разложения окислителя и продукты взаимодействия их с горючим должны иметь возможно меньшую молекулярную массу, высокую термостабильность и возможно больший удельный объем газов.

4. Высокие физическая и химическая стабильность, отсутствие фазовых и физических переходов, а также взаимодействия с другими компонентами в температурном диапазоне производства и эксплуатации зарядов.

5. Возможно меньшая чувствительность к внешним воздействиям в условиях производства и эксплуатации, низкая токсичность.

6. Возможность получения широкого спектра размера частиц, что позволяет обеспечить высокую плотность их упаковки в объеме топлива и регулирование механических, реологических и баллистических характеристик без изменения химического состава ТРТ.

7. Наличие сырьевой и промышленной базы, возможность ассимиляции.

Анализ этих требований обнаруживает их противоречивость. Как правило, для веществ с высокой энтальпией образования характерны низкая стабильность и высокая чувствительность к механическим воздействиям. Высокоплотные окислители в некоторых случаях обуславливают большую молекулярную массу продуктов сгорания. Поэтому при выборе окислителя необходимо производить комплексную оценку его характеристик с учетом назначения ТРТ, особенностей технологии производства зарядов. Приоритетными является первые четыре требования.

Из большой группы химических соединений, как неорганических, так и органических, содержащих окислительные элементы, в качестве окислителей ТРТ могут использоваться прежде всего соли азотной; хлорной и других кислородсодержащих кислот, оксиды, фториды металлов, а также органические нитросоединения. Основные характеристики неорганических нитратов приведены в табл.3.3.

Нитраты калия и аммония широко применялись еще до появления СТРТ в пиротехнических составах, в нитроцеллюлозных порохах и в качестве взрывчатых веществ. Нитраты, как правило, наполовину и более состоят из кислорода. При этом многие соединения содержат около 40...50% свободного кислорода. Наибольшее количество кислорода содержит LiNO_3 , характеризующийся также сравнительно высокой энтальпией образования и плотностью. Недостаток нитрата лития - высокая гигроскопичность. При поглощении влаги он расплывается, образуя гидрат $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В целом, неорганические нитраты обладают повышенной гигроскопичностью и низкой энтальпией образования. Достоинство этих соединений - высокое удельное газообразование.

Органические нитраты - гидразиннитрат, гуанидиннитрат, при сравнительно высокой энтальпии образования практически не содержат свободного кислорода и имеют низкую плотность.

Таблица 3.4.

Характеристики нитратов

Характеристика	NH_4NO_3	NaNO_3	KNO_3	LiNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$
Относительная	80,05	85,00	101,11	68,95	148,34	164,10	95,06

молекулярная масса							
Содержание кислорода общее, %	60,0	56,47	47,47	69,62	64,72	58,50	50,49
Содержание кислорода свободного, %	20,0	47,06	39,56	58,01	53,93	48,75	8,42
Коэффициент обеспеченности окислительными элементами	1,5	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	1,2
Энтальпия образования, кДж/моль	-364,8	-466,6	-492,7	-482,3	-788,8	-936,3	-246,6
Энтальпия образования, кДж/кг	-4556,2	-5489	-4868,4	-6995,0	-5318,0	-5706,0	-2594,4
Плотность, кг/м ³	1720	2260	1930...2110	2380	2030	2500	1680
Температура плавления, °С	169...174	310	333...337	253	129	561	71
Температура разложения, °С	170...325	290...600	350...625	290...600	300	>500	>180
Удельное газообразование, м ³ /кг	0,980	0,439	0,386	0,568	0,529	0,478	

По совокупности свойств в наибольшей степени удовлетворяет требованиям к окислителям СТРТ нитрат аммония (аммиачная селитра). Характерная особенность NH_4NO_3 – при термическом разложении образуются только газообразные вещества с высоким удельным объемом. Нитрат аммония широко применялся со второй половины нашего века при изготовлении взрывчатых веществ – аммонитов и др. для снаряжения боеприпасов и в качестве удобрения. Помимо этих областей, в последние десятилетия NH_4NO_3 применяют в газогенерирующих составах для различных устройств авиационной и ракетной техники: катапультирующиеся сиденья, пироклапаны, пусковые камеры турбонасосных агрегатов, силовые установки для перемещения космонавтов в открытом космосе.

Основные недостатки NH_4NO_3 – высокая гигроскопичность и наличие модификационных переходов (изменений структуры кристаллической решетки), сопровождающихся изменением объема кристаллов как в области отрицательных, так и положительных (до 170°C) температур. Изменение плотности при этих переходах может привести к растрескиванию зарядов. Частично эти недостатки могут быть устранены с помощью специальных добавок.

В последние годы в связи с необходимостью разработки экологически "чистых" СТРТ к нитрату аммония проявился интерес как к бесхлорному окислителю. Применение нитрата аммония наряду с этим обеспечивает снижение демаскирующих признаков твердотопливных ракет (дымности и факельности). При замене перхлората аммония на нитрат представляется возможным создание топлива с достаточно высокими энергомассовыми характеристиками:

на основе инертного связующего $I_{уд} = 2420...2440 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$ ($p_k/p_a=4/0,1$) и $\rho = 1700...1720 \text{ кг}/\text{м}^3$;

на основе активного связующего $I_{уд} = 2490...2500 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$ и $\rho = 1750...1760 \text{ кг}/\text{м}^3$;

При этом рецептурная стоимость нитратаммонийных топлив может быть в ~2 раза ниже, чем перхлоратных.

Основные характеристики наиболее распространенных перхлоратов приведены в табл.3.4. Общее содержание кислорода в них несколько меньше, чем в аналогичных нитратах. Однако количество свободного кислорода и особенно обеспеченность окислительными элементами перхлоратов выше, чем нитратов.

Наибольшее количество свободного кислорода содержат перхлораты лития и нитрония. Последний имеет и самую высокую энтальпию образования. Однако эти высокоэффективные соединения обладают существенными недостатками: высокие

гигроскопичность, чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, стоимость и др.

Таблица 3.4

Характеристики перхлоратов

Характеристика	NH ₄ ClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄	LiClO ₄	Mg(ClO ₄) ₂	Ca(ClO ₄) ₂	N ₂ H ₄ ·HClO ₄	NO ₂ ClO ₄
Относительная молекулярная масса	117,50	122,45	138,55	106,40	223,23	239,00	132,51	145,46
Содержание кислорода общее, %	54,47	52,27	46,19	60,15	57,34	53,50	48,30	66,0
Содержание кислорода свободного, %	34,04	52,27	46,19	60,15	57,34	53,50	24,15	66,0
Коэффициент обеспеченности окислительными элементами	2,26	9,00	9,0	9,0	9,0	9,0	1,80	13,0
Энтальпия образования, кДж/моль	-290,44	-382,7	-430,1	-380,4	-584,7	-744,0	-177,8	-36,82
Энтальпия образования, кДж/кг	-2471,9	-3125,8	-3074,1	-3575,2	-2632,7	-3113,0	-1341,9	-253,13
Плотность, кг/м ³	1950	2540	2530	2430	2210	2650	1940	2220
Температура плавления, °С	-	468...482	526...620	236...247	251	270	137	
Температура разложения, °С	110...400	482...570	375...580	310...502	251	270	145	
Удельное газообразование, м ³ /кг	0,790	0,365	0,322	0,422				

По совокупности свойств в наибольшей степени удовлетворяют требованиям к окислителям СТРТ перхлораты аммония и калия. В топливах маршевых РДТТ используют перхлорат аммония, разлагающийся с образованием только газообразных продуктов с небольшой молекулярной массой и имеющий более высокую по сравнению с KClO₄ энтальпию и удельное газообразование, что обеспечивает более высокий удельный импульс СТРТ. Перхлорат калия благодаря высокой термостабильности применяют в термостойких топливах.

Перхлорат аммония (ПХА) NH₄ClO₄ – белое кристаллическое вещество, существующее в двух аллотропических модификациях: низкотемпературной – ромбической и высокотемпературной – кубической. Полиморфное превращение протекает при 240°С с эндотермическим эффектом, на который накладывается экзотермический эффект разложения и эндотермическая сублимация.

ПХА – термически стойкое соединение. Только длительный нагрев при 110°С приводит к частичному разложению. С повышением температуры и в присутствии примесей скорость распада увеличивается. Принято выделять три области разложения: низкотемпературную (200...300°С), высокотемпературную (350...400°С) и дефлаграцию, начинающуюся при 400...450°С и атмосферном давлении.

ПХА растворим в воде (29% при 25°С), частично в глицерине (8%), ацетоне и этиловом спирте (2%). Способен увлажняться: при относительной влажности воздуха 75% влажность ПХА за 4...6 ч достигает равновесного состояния (1,5%). При изменении условий хранения в связи с изменением гигроскопичности ПХА способен слеживаться. Для предотвращения слеживаемости, повышения сыпучести его смешивают с поверхностно-активными веществами (аэросил и др.).

ПХА способен к самостоятельному горению при повышенных давлениях. Нижний предел устойчивого горения зависит от многих факторов и ориентировочно составляет ~2 МПа (u ≈ 3...4 мм/с). С повышением давления до 7...20 МПа скорость горения увеличивается. В диапазоне p = (7...20)...(30...50) МПа зависимость u(p) неоднозначна; либо растет очень слабо вплоть до выхода на плато, либо уменьшается и затем снова растет, либо падает вплоть до затухания горения.

При высоких давлениях, более 30...50 МПа, наблюдается резкое увеличение скорости горения. Характер зависимости $u(p)$ и уровень скорости горения определяются дисперсностью ПХА, фракционным составом, природой и количеством примесей (добавок) и горючих веществ. Эффективные катализаторы горения – оксиды и соли переходных металлов, соединения Mn и др., а ингибиторы – аммонийные соли, галогениды Li, Na, K, Ca, Ba и др. В ПХА под воздействием различных импульсов можно возбудить взрывчатое превращение. Теплота взрыва составляет 1400 кДж/кг. Способен детонировать от капсюля-детонатора, если диаметр заряда превышает 60 мм, а плотность близка к единице. При содержании воды 10% взрывчатые свойства теряет. Не воспламеняется и не взрывается при простреле пульей. Температура вспышки в стандартных условиях составляет 350...400°C. В присутствии катализаторов может снижаться до ~290°C. Чувствительность к механическим воздействиям зависит от дисперсности, влажности, присутствия примесей и условий испытаний. Так, чувствительность к удару при стандартных условиях ($P = 1,0$ МН, $H = 25$ см) изменяется от 50 до 100%.

В производстве зарядов СТРТ используют модифицированный продукт (округлой формы) с содержанием влаги не более 0,1%. При этом в состав топлива вводят 2...3 фракции, отличающиеся примерно на порядок средним размером частиц: крупная – 400...600 мкм, средняя – 150...300 мкм; мелкая – менее 50 мкм. В быстрогорящих СТРТ применяют ультрадисперсный ПХА с $d \leq 1$ мкм.

Из неорганических соединений в последние годы исследованы в качестве окислителей соли динитрамида $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. По комплексу свойств в наибольшей степени удовлетворяет требованиям аммонийная соль – аммонийдинитрамид (АДН) – $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$. Благодаря более высокой энтальпии образования и удельной газовой постоянной продуктов сгорания по сравнению с перхлоратом аммония СТРТ с АДН имеют на ~5% больший удельный импульс.

Аммонийдинитрамид представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 92...95°C. Энтальпия образования, по американским данным, составляет – 150,6 кДж/моль, плотность монокристалла равна 1820...1840 кг/м³. Общее содержание кислорода – 51,6%, а свободного – 25,8; $\alpha_{\text{ок}} = 2,0$. Удельное газообразование – 0,906 м³/кг. Хорошо растворяется в воде, ацетоне. Высокогигроскопичное вещество. Интенсивное разложение регистрируется выше температуры плавления (~130°C). Подвержен фотохимическому разложению. Кристаллический продукт способен к самостоятельному горению при $p > 0,5$ МПа со скоростью, в 5...6 раз превосходящей скорость горения ПХА.

АДН является взрывчатым веществом. Уровень показателей чувствительности к механическим воздействиям близок к уровню аналогичных показателей гексогена. Применение АДН в качестве окислителя в составе СТРТ возможно как в индивидуальном виде, так и совместно с ПХА и октогеном. Целесообразность применения его обусловлена не только повышением энергетики топлив, но и обеспечением экологической "чистоты" продуктов сгорания, а также снижением их дымности.

Из органических соединений практический интерес в качестве окислителей ТРТ представляют нитросоединения общей формулы $\text{R}-\text{NO}_2$. Наряду с собственно нитросоединениями, в которых нитрогруппа соединена с атомом углерода $-\text{C}-\text{NO}_2$ (С-нитросоединения), к нитросоединениям относят также N-нитросоединения (нитрамыны $-\text{N}-\text{NO}_2$ и O-нитросоединения (нитраты спиртов $-\text{O}-\text{NO}_2$). Практическое применение в составе промышленных ТРТ нашли циклические нитрамыны – октоген и гексоген – мощные взрывчатые вещества с положительной энтальпией образования, свойства которых близки.

Октоген – циклотетраметилентетранитрамин (1,3,5,7-тетразациклооктан) представляет собой белое кристаллическое вещество, практически не растворяющееся в воде (0,003 при 20°C и 0,02% при 100°C). Плавится при температуре 270...280°C с разложением. Негигроскопичен. Обладает достаточно высокой термостойкостью: температура начала интенсивного разложения составляет 260...270°C. Энтальпия образования октогена составляет 322,7 кДж/кг, плотность – 1900 кг/м³. Способен к самостоятельному горению со скоростью ~7,6 мм/с при $p = 4$ МПа. Октоген – мощный ВВ, $Q_{\text{вж}} = 5668$ кДж/кг, $D = 9100$ м/с при $\rho = 1840$ кг/м³, $W_{\text{уд}} = 0,860$ м³/кг. Чувствительность к удару – нижний предел 92...100 мм (70...80% по стандартной пробе), критический диаметр детонации монокристалла – 18 мм. Температура вспышки при задержке 5 с составляет 280°C. Ввиду отрицательного кислородного баланса (-21,6%, $\alpha_{\text{ок}} = 0,67$) применение октогена в ТРТ в качестве окислителя эффективно совместно с окислителями,

имеющими свободный кислород ($\alpha_{OK} > 1,5$). Так, при замене части ПХА (до 30%) на октоген расчетный удельный импульс СТРТ может быть увеличен на 60 Н·с/кг, а температура продуктов сгорания уменьшена на 500К. В этой связи октоген в составе ТРТ рассматривают как энергетическую добавку.

Эффективное использование октогена реализуется прежде всего СТРТ с "активным" горючим-связующим, повышающим кислородный баланс топлива и компенсирующим тем самым недостаток октогена - отрицательный кислородный баланс.

СТТ, в которых окислителем является один октоген, применяют преимущественно в газогенерирующих системах, а также в РДТТ с пониженным дымообразованием.

Наряду с октогеном условно дополнительными окислителями считают и другие твердые и жидкие взрывчатые вещества с $\alpha_{OK} > 1$. Как правило, основное назначение этих веществ - пластификация полимерной основы топлива (например, нитроглицерин и другие нитроэфиры).

Помимо кислородных соединений, окислителями ТРТ могут быть фторсодержащие соединения. Фтор образует целый ряд фторидов с металлами и неметаллами. Однако фториды металлов, несмотря на высокое содержание фтора, имеют низкую энтальпию образования. Практический интерес в качестве окислителей металлических горючих СТРТ представляют органические соединения фтора: фторуглероды, в том числе полимеры, а также вещества, содержащие группировки $-NF_2$, $-OF$ и др. Уменьшение удельного импульса фторсодержащих ТРТ может компенсироваться высокой плотностью фторидов. Практического применения фторсодержащие окислители пока не нашли.

Из анализа окислителей различных классов следует, что по совокупности свойств для топлив маршевых РДТТ предпочтение по-прежнему следует отдавать перхлорату аммония. Представители других классов, в частности нитраты, нитросоединения, хотя и превосходят ПХА по отдельным характеристикам, но обладают существенными недостатками. Так, экологически "чистый" нитрат аммония имеет низкие энергетические характеристики, низкое содержание свободного кислорода, не обеспечивает достаточно полную реализацию энергии металлического горючего. Аммонийдинитрамид уступает ПХА по плотности и содержанию кислорода, отличается высокой гигроскопичностью.

В этой связи в целях оптимизации комплекса характеристик РТТ, обеспечения основных требований, предъявляемых к ним, целесообразно использовать смеси окислителей различных классов. Так, например, совместно с нитратом аммония и АДН используют ПХА в целях повышения коэффициента обеспеченности окислительными элементами и плотности топлива, а также окислительной активности окислители по отношению к металлическому горючему.

Совместное использование ПХА и октогена обеспечивают повышение удельного импульса топлива благодаря более высокой энтальпии образования и удельной газовой постоянной продуктов сгорания октогена по сравнению с ПХА.

Исследования по разработке новых окислителей ведутся в следующих направлениях:

поиск высокоэнтальпийных, высокоплотных $\rho = 1900..2200$ кг/м³ соединений, которые могут иметь и отрицательный кислородный баланс;

поиск фторсодержащих соединений с кислородным балансом, близким к нулевому и др.

К этим веществам, относят линейные и циклические нитрамыны (аналоги октогена), дифтораминонитраминодиазины, высокоазотные гетероциклы и др.

Практический интерес, по зарубежным данным, представляют гексанитрогексаазаизовюрцитан ($CL-20$ $\Delta H_F = 1464$ кДж/кг; $\rho = 1900$ кг/м³); 1,2,3-тринитроазетидин ($\rho = 1850$ кг/м³); гидразиннитроформат ($\Delta H_F = -72$ кДж/моль; $\rho = 1860$ кг/м³)

3.4.2. Горючие-связующие вещества

Определение и требования

Горючее-связующее вещество представляет собой многокомпонентную полимерную композицию преимущественно горючих веществ, способную связывать порошкообразные компоненты (окислитель, металлическое горючее и др.) в

пластичную топливную массу и в результате отверждения формировать механические и другие свойства заряда. В научно-технической и учебной литературе наряду с термином "горючее-связующее вещество" (ГСВ) используют в качестве синонимов термины "полимерное горючее-связующее" (ПГС) и "связующее".

ГСВ современных ТРТ, прежде всего смесевых составов, является многофункциональным компонентом. Как матрица композиционного материала, каким является СТРТ, наряду с механическими характеристиками ГСВ определяет реологические характеристики топливных масс и соответственно технологический способ формования зарядов. Химический состав ГСВ, энтальпия образования и плотность его компонентов оказывают существенное влияние на энергомассовые, а также баллистические и другие характеристики топлив. В соответствии с этим к ГСВ как компоненту ТРТ предъявляют комплекс следующих основных требований, вытекающих из требований к топливам и зарядам.

1. Вещества, входящие в ГСВ в жидком агрегатном состоянии, и твердые легкоплавкие вещества (термопластики) в расплаве должны иметь умеренную вязкость ($10 \dots 10^2$ Па·с), быть способными воспринимать большое количество (90...95%) наполнителя различной природы (окислителя, металлического горючего и др.) и обеспечивать при этом вязкость топливной массы в пределах $10^2 \dots 10^5$ Па·с в зависимости от способа и температуры формования зарядов.

Необходимость высокой степени наполнения ГСВ твердыми компонентами обусловлена стремлением обеспечить высокий уровень энергомассовых характеристик ТРТ.

2. ГСВ должны отверждаться (структурироваться) в течение короткого времени при сравнительно низкой температуре ($30 \dots 60^\circ\text{C}$) с возможно меньшими тепловыделением и усадкой. Отверждение не должно сопровождаться разложением компонентов и выделением газообразных продуктов и паров в количествах, превосходящих нормы для заданных гарантийных сроков службы зарядов ТРТ.

Наряду с высокой скоростью отверждения ГСВ должны в условиях формования зарядов обеспечивать сохраняемость реологических свойств топливной массы (жизнеспособность) на требуемом уровне в течение достаточно продолжительного времени (до суток).

3. В наполненном состоянии ГСВ после отверждения должны обеспечивать высокие механические характеристики ТРТ с возможно меньшей зависимостью их от температуры. При этом существенную роль играет уровень адгезии ГСВ к наполнителю. В большинстве случаев для высоконаполненных композиций требуется высокий уровень адгезионной прочности, обеспечивающий вклад частиц наполнителя в механические свойства.

4. Для обеспечения высокого уровня удельного импульса ТРТ горючее-связующее должно иметь возможно большую энтальпию образования. Химический состав ГСВ должен обеспечивать возможно меньшую молекулярную массу продуктов сгорания, что достигается высоким отношением водорода к углероду ($\text{H/C} \geq 1,5$), отсутствием атомов серы, галлоидов и др.

5. Компоненты связующего должны сохранять физическое и фазовое состояние, иметь возможно меньшую температуру стеклования, низкую гигроскопичность и летучесть, не разлагаться и химически не взаимодействовать с наполнителем с выделением газообразных продуктов, обладать высокой сопротивляемостью старению в условиях производства и эксплуатации зарядов ТРТ.

6. "Активные" компоненты ГСВ с энергоемкими окислительными группировками ($-\text{NO}_2$; $-\text{NF}_2$ и др.) должны иметь возможно меньшую чувствительность к механическим воздействиям. Уровень токсичности всех компонентов должен быть минимальным.

7. Компоненты ГСВ должны иметь достаточную сырьевую и промышленную отечественную базу и использоваться в народном хозяйстве.

Анализ основных требований к ГСВ показывает их неоднозначность и противоречивость. Так, например, при большой наполняемости связующего трудно обеспечить высокие реологические характеристики топливной массы и механические характеристики топлив. В противоречии находятся требования быстрого отверждения ГСВ и высокой жизнеспособности топливной массы, необходимой для формования крупногабаритных зарядов. В случае использования энергоемких "активных" и высокоплотных ГСВ (полимерной основы и пластификаторов) снижается физико-химическая стабильность ГСВ, повышаются их чувствительность к механическим воздействиям и токсичность.

Величина молекулярной массы полимерной основы также неоднозначно влияет на механические и реологические свойства связующего. Поэтому при выборе компонентов ГСВ необходимо проводить комплексную оценку с учетом назначения ТРТ, особенностей технологии производства зарядов.

Необходимость обеспечения всего комплекса требований предопределяет многокомпонентность состава ГСВ. Основными являются полимерная основа, пластификатор и компоненты системы отверждения полимера (олигомера), а также специальные добавки (стабилизаторы, поверхностно-активные вещества, адгезивы, аппреты, диспергаторы и др.).

Классификация и общая характеристика

В качестве основных классифицирующих признаков ГСВ целесообразно использовать химический и фазовый состав (структуру). Эти фундаментальные характеристики оказывают решающее влияние на свойства как самих связующих, так и топлив на их основе. По химическому составу с учетом энергетических характеристик условно принято выделять "инертные" и "активные" классы ГСВ (рис.3.13)



Рис. 3.13. Классы горючих-связующих веществ

К "инертным" связующим относят композиции, состоящие в основном из атомов горючих элементов и имеющие, как правило, отрицательную энтальпию образования. Окислительные элементы или отсутствуют, как, например, в бутилкаучуке, трансформаторном масле, или содержание их незначительно, как в полиуретановом каучуке, дибутилсебацinate.

К "активным" принято относить ГСВ, обогащенные окислительными элементами, способные к самостоятельному горению в инертной среде ($\alpha \geq 0,2$), а также имеющие высокую положительную энтальпию образования. Оптимальным является сочетание обоих факторов, что на практике встречается редко. "Активными" могут быть или полимерная основа, или пластификатор, или оба компонента связующего. В последнем случае может быть достигнуто сочетание повышенного содержания окислительных элементов и положительной энтальпии образования ГСВ.

Примером "активной" полимерной основы ГСВ, обогащенной окислительными элементами, являются нитрополиуретан, нитраты целлюлозы, поливинилнитрат, а также фторсодержащие полимеры. Высокоэнтальпийными полимерами являются полимерные триазолы, тетразолы, азиды. В качестве "активных" пластификаторов используют нитраты многоатомных спиртов (тринитрат глицерина, динитрат диэтиленгликоля и др.), азиды, азолы, азидонитроамины, а также фторсодержащие соединения: дифторамина, бис- (фтординитроэтилформаль) и др.

Совершенствование СТРТ на основе "инертных" связующих, прежде всего повышение их энергомассовых характеристик, осуществлялось путем увеличения в их составе содержания энергоемких наполнителей: алюминия, октогена и др. Это

привело к тому, что современные топлива на основе ГСВ имеют предельно низкую объемную долю связующего (0,17...0,19).

Дальнейшее повышение энергетических характеристик СТРТ стало возможным благодаря использованию "активных" ГСВ. В этом случае полимерная, основа и пластификатор, кроме обеспечения реологических и механических свойств, оказывают существенное влияние на энергетику топлива. Применение "активных" компонентов сдвигает оптимальное содержание связующего в топливе в область более высоких значений (20...30 и 8...10% для "инертных" соответственно). В результате представляется возможным либо улучшить реологические и механические характеристики при сохранении энергомассовых характеристик топлив, либо увеличить массовую долю твердых энергоемких компонентов, что обеспечивает повышение энергомассовых характеристик СТРТ.

Так, например, в современных СТРТ на основе "активных" связующих по сравнению с "инертными" увеличена массовая доля октогена до 35% и гидрида алюминия - до 25%. При этом увеличилась плотность "тяжелых" (высокоплотных) топлив примерно на 100 кг/м³ и удельный импульс "легких" топлив (низкоплотных, гидридсодержащих) на 100 Н·с/кг.

Применение "активных" ГСВ, содержащих повышенное количество окислительных элементов, увеличивает также кислородный баланс топлива, что снимает потери удельного импульса РДТТ. Наряду с несомненными преимуществами "активные" ГСВ по сравнению с "инертными" в отдельных случаях обуславливают и некоторые недостатки СТРТ на их основе: пониженную физико-химическую стабильность, высокую зависимость скорости горения от давления и повышенную взрывоопасность.

По фазовому составу (структуре) современные ГСВ принято подразделять на два класса: раствор полимера (как правило, эластомера) в пластификаторе и суспензия полимера в пластификаторе (пластизоль). Такое деление довольно условно, поскольку резкой границы между реальными представителями этих классов не существует. Так, раствор полимера в большинстве случаев отличается от истинного, а в суспензии частицы полимера набухают и частично растворяются. Существенное различие между "раствором" и "суспензией" заключается в механизме их структурирования (отверждения).

ГСВ типа "раствор" на практике используют либо в виде сильнопластифицированного высокомолекулярного ($M=10^4...10^6$) эластомера, который вулканизуется с образованием сетчатой структуры (например, раствор бутилкаучука или полибутадиенового каучука в трансформаторном масле 1:6-1:8), либо в виде олигомера - низкомолекулярного полимера ($M \leq 5 \cdot 10^3$) с реакционноспособными функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, эпоксидными) или неопределенного соединения без функциональных групп. Олигомеры с помощью разветвляющих и сшивающих агентов отверждаются с образованием сетчатой структуры. Содержание пластификатора в олигомерном связующем, как правило, не превосходит содержания олигомера. Каждый из этих типов "растворов" обладает как преимуществами, так и недостатками. Так, преимуществом олигомерных композиций является низкая вязкость топливной массы на их основе при невысокой температуре, что позволяет свободным литьем формировать заряды из высокочувствительных топлив. Для олигомерных ГСВ характерны также практически отсутствие механодеструкции на стадии смешения и формирования зарядов, легкость дозирования компонентов.

Основной недостаток олигомеров - их относительно высокая чувствительность реакции трехмерной полимеризации к неконтролируемым колебаниям их характеристик в рецептуре исходной композиции (функциональности, молекулярно-массового распределения и др.) и к условиям отверждения. Существенное преимущество ГСВ класса "раствор" высокомолекулярного полимера в низкомолекулярном пластификаторе - простота процесса отверждения по сравнению с олигомерами, а также возможность регулирования энергомассовых, баллистических и других характеристик топлив путем целенаправленного подбора пластификаторов.

ГСВ класса "суспензия" полимера в низкомолекулярном пластификаторе принято называть пластизольным. Основным процессом, протекающим при отверждении этих связующих, в отличие от растворов является набухание частиц высокомолекулярного полимера с последующим за этим слиянием их в монолитную структуру высокомолекулярного геля.

Таким образом, отверждение ГСВ типа "суспензия" является физическим процессом. Одновременно в целях стабилизации физической структуры геля при

повышенных температурах и обеспечения требуемого уровня механических характеристик зарядов проводят и химическое сшивание макромолекул с образованием редкосетчатой пространственной структуры.

Положительные качества пластизольных связующих обусловлены тем, что практически снимается вопрос о верхней границе молекулярной массы полимера и реологических свойств растворов, так как образование их происходит после заполнения топливной массой пресс-форм или корпусов двигателей

Ценными свойствами, заложенными в пластизолях, являются сравнительно низкая температура гелеобразования, отсутствие значительных тепловых аффектов при отверждении, кратковременность этого процесса, возможность получения зарядов любой формы и размеров, практически лишенных локальных напряжений. Полимерами ГСВ типа "суспензия" являются системы: нитраты целлюлозы (как правило, сферические) с нитратом многоатомного спирта, сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (витан) с фтординитроэтилформалем.

Полимерная основа ГСВ

Свойства ГСВ, их влияние на характеристика топлив определяются совокупностью свойств всех составляющих его компонентов. Решающее влияние на реологию и механику ТРТ оказывает полимерная основа связующего. В современных топливах используют обширную номенклатуру полимеров различных классов, отличающихся молекулярной массой, химическим составом и структурой.

В зависимости от величины молекулярной массы выделяют класс низкомолекулярных и высокомолекулярных полимеров (табл.3.5). К низкомолекулярным относят олигомеры (преполимеры) - члены гомологических рядов, содержащие соединенные друг с другом повторяющиеся звенья (группы атомов), занимающие по размеру молекул промежуточное положение между мономерами и полимерами. Обычно олигомеры СТРТ имеют молекулярную массу $10^3 \dots 10^4$. Основные характеристики некоторых олигомеров приведены в табл.3.5. Одним из первых в составе СТРТ использовались олигомеры-тиоколы и полиэферы, содержащие концевые реакционноспособные группы. На основе низкомолекулярного тиокола (полисульфидного каучука) с вязкостью $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ к $M = 1600 \dots 1800$ были разработаны и приняты на вооружение топлива с $I_{уд} \sim 2200 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$ и $\rho \approx 1700 \text{ кг}/\text{м}^3$. Основные недостатки тиокола - высокое содержание серы, приводящее к значительному увеличению молекулярной массы продуктов сгорания, сравнительно высокая температура стеклования ($\geq -15^\circ\text{C}$) и низкая степень наполнения топлива.

Представителями олигомеров являются и полиуретановые каучуки, содержащие в основной цепи группировки $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$. Для них характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, что обуславливает их высокие механические свойства. Высокая полярность полиуретанов позволяет применять "активные" пластификаторы с высоким кислородным балансом и плотностью ($\rho = 900 \dots 1200 \text{ кг}/\text{м}^3$), в результате чего повышаются энергомассовые характеристики СТРТ. Недостатки полиуретанов - высокая зависимость механических свойств от температуры, невысокая стойкость к термоокислительной деструкции. Работы по совершенствованию полиуретанов продолжаются и в настоящее время. В США на ракетах "Трайидент" и "МХ" находится третье поколение СТРТ на основе полиуретановых связующих. Широко используется в современных СТРТ уретановый олигомер с концевыми эпоксидными группами - полидивинилизопренуретанэпоксид (типа ПДИ-УЭ). Этот каучук сочетает в себе достаточно высокую эластичность, низкую температуру стеклования (-80°C), повышенное содержание водорода полидиеновых каучуков с регулируемой структурой, низкой вязкостью уретанов ($\eta = 20 \dots 25 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Топлива на основе ПДИ отличаются широким температурным интервалом эксплуатации (от -50 до 70°C).

Таблица 3.5

Характеристика полимерной основы ГСВ

Полимер	Химическая формула	\bar{M}_W	ΔH_{298}^0 , кДж/кг	η , Па·с	ρ , кг/м ³	$t_{c.c.}$, °C
ПДИ	а) Олигомеры $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_n-\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\right. \\ \left.=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_m-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}-\right)-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$(2 \dots 3) \cdot 10^3$	-250	2...5	900	-80
ПДИ-УЭ	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ -\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_m-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\right)_n-\left(-\text{CH}_2- \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_m-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\ -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2$	$(3 \dots 4) \cdot 10^3$	-230	20...25	920	-80
СКН-10-1 СКН-18-1 СКН-26-1	$-\left(-\underset{\text{COOH}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\right)_k-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_n-\left(-\text{CH}_2- \\ -\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\text{CH}-\right)_m-$	$(3 \dots 4) \cdot 10^3$	-1200 -780 -560	40...60 80...120 100...140	900... ...960	-55 -47 -38
СКД-К	$\text{HOOC}-\left(-\text{CH}_2-\right)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_m- \\ -\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\left(-\text{CH}_2-\right)_2-\text{COOH}$	$(2 \dots 3) \cdot 10^3$	-240	20...30	940	-80
СКН-К	$\text{HOOC}-\left(-\text{CH}_2-\right)_2-\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_m- \\ -\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\text{CH}-\right)_n-\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\left(-\text{CH}_2-\right)_2-\text{COOH}$	$(3 \dots 4) \cdot 10^3$	-210	10...15	940	-60...-75
СКДН-К	$-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_m-\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{C}}-\right)_n-$	$(30 \dots 35) \cdot 10^3$	-320	100...140	920	-110
СКД	$-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_n-$	$(35 \dots 40) \cdot 10^3$	-410	700...900	920	-110

Полимер	Химическая формула	\bar{M}_w	ΔH_{298}° кДж/кг	η , Па·с	ρ , кг/м ³	$t_{c.c.}$, °C
БК	б) Высокомолекулярные полимеры $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-(-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-)_n-(-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_m-$ $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$(29 \dots 32) \cdot 10^3$	-1860	$(2,0 \dots 3,0) \cdot 10^3$	920	-70...-100
СКД	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n-$	$(230 \dots 260) \cdot 10^3$	-1080	30...40 (Муни)	950	-100
СКН-40	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}-)_n-$	$230 \cdot 10^3$	-540		1400	-30
СКИ-НЛ	$-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n-$	$(120 \dots 160) \cdot 10^3$	-960	400...800	950	-60
Витан	$-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}-)_m-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-)_n-$	$200 \cdot 10^6$	-4850		1200	
Нитраты целлюлозы	$[-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-n}(\text{ONO}_2)_n-]_m-$ $N = (12,0 \dots 12,5)\% ; \alpha = 0,60 \dots 0,63$	$(250 \dots 500) \cdot 10^3$	-2831... ...-2472		1600	
Поливинил- нитрат	$-(\text{CH}_2-\overset{\text{ON}_2}{\text{CH}}-)_n-$ $N = (14,8 \dots 15,2)\% ;$ $\alpha = 0,545$	$(1000 \dots 600) \cdot 10^3$	1665		(0,8... ...0,9) дм ³ /кг (харак- теристи- ческая)	30...35
Поли-5- винил- тетразол	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{N}-\text{NH}}{\text{N}}}]-_n$ $N = 58,33\%$		1260		1300... ...1400	
Поли-2- метил-5- винил- тетразол	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3}{\text{N}}}]-_n$ $N = 54,25\%$	$5 \cdot 10^5 \dots 1 \cdot 10^6$	1990		(1,3...2,6) дм ³ /кг (харак- теристи- ческая)	1280

Многие СТРТ, разработанные в нашей стране и за рубежом для различных классов ракет, содержат в своем составе олигомеры на основе бутадиена, метакриловой или акриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты - бутадиеннитрильные олигомеры с карбоксильными и нитрильными группами типа СКН. Числа возле марок СКН указывают на содержание нитрила акриловой кислоты (например СКН-18 содержит 18 мольных %), связующие на основе этих каучуков отличаются высокой адгезией к наполнителю. К недостаткам относят повышенную вязкость, отсутствие концевых функциональных групп, что препятствует удлинению макромолекул и обуславливает пониженную эластичность. В США на основе бутадиеннитрильного каучука типа РВАН применялись СТРТ в двигателях ракет "Минитмен", "Посейдон" и "Спейс-Шатл".

Поиск путей совершенствования ГСВ на основе функциональных олигомеров привел к созданию соединений с концевыми карбоксильными (СКД-К) и гидроксильными (СКН-Г) группами, позволяющими создать "бездефектную"

упорядоченную структуру сетки, не содержащую свободных концов. Концевые функциональные группы в СКД-К по сравнению с бутадиеновым каучуком без этих групп позволяют при относительно низкой вязкости каучука получить топлива с высокими механическими характеристиками,

Бутадиеновый олигомер с концевыми гидроксильными группами СКД-Г, имеющий более низкую, чем СКД-К, вязкость, позволяет увеличить содержание наполнителя в топливе с 84...85 до 90% и тем самым повысить его энергомассовые характеристики. При этом обеспечивается достаточно высокий уровень реологических характеристик топливной массы, необходимый для изготовления крупногабаритных зарядов методом свободного литья. Гидроксильные группы СКД-Г отличаются высокой реакционной способностью, что позволяет отверждать заряды при сравнительно низких температурах. В США на основе олигомера, именуемого НТРВ, разработаны топлива для двигателей I и II ступеней ракеты "МХ".

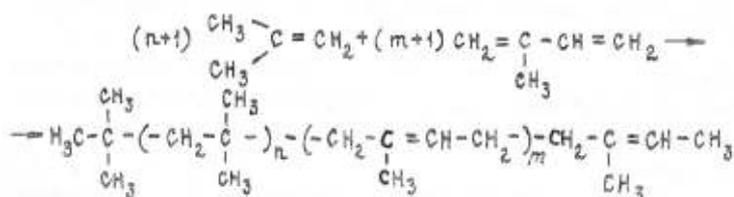
Наряду с рассмотренными функциональными олигомерами в качестве полимерной основы ГСВ используют неопределенные низкомолекулярные соединения без функциональных групп, например стереорегулярный бутадиеновый каучук СНД с $M < 5 \cdot 10^4$. Топлива на его основе отличаются слабой температурной зависимостью механических характеристик, низкой температурой стеклования. Как недостаток этого класса олигомеров, являющихся практически неполярными веществами, следует отметить невозможность применения полярных энергоемких пластификаторов.

Ранее отмечались некоторые недостатки и полярных функциональных олигомеров. К ним относят также тот факт, что значительное число пространственных узлов структурной сетки вулканизаторов состоит из лабильных физических связей, разрушающихся при повышенной температуре. На основе этих олигомеров также затруднено создание редкосетчатых структур с низкой ползучестью.

Указанных недостатков лишены вулканизаты на основе высокомолекулярных неполярных каучуков. Топлива на их основе обладают малым модулем упругости, высокой деформацией вследствие редкой вулканизационной сетки и в то же время - малой ползучестью. Из двух классов полимерной основы - олигомеров и высокомолекулярных полимеров ($M > 5 \cdot 10^4$) - для топлив крупногабаритных РДТТ предпочтение отдают последним.

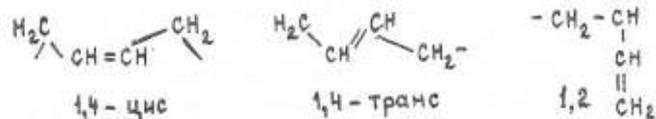
Высокомолекулярные полимеры, используемые в составе ГСВ, могут быть как эластомерами, так и пластиками (см. табл.3.5). Широкое применение нашли синтетические каучуки: бутилкаучук, бутадиеновый, бутадиеннитрильные; а также нитраты целлюлозы, поливинилнитрат, сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (ВИТАН), полимерный тетразол и др.

Бутилкаучук является продуктом сополимеризации изобутилена и небольшого количества изопрена (1...5%):



Молекулярная масса промышленных каучуков находится в пределах $(20...700) \cdot 10^3$. В производстве зарядов СТРТ используют БК с $M = (30...40) \cdot 10^3$. Он представляет собой твердую эластичную массу от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Хорошо растворяется в углеводородах жирного ряда и других неполярных веществах. Стоек к действию кислорода, воды, кислот, озона и света. Стойкость к ионизирующему излучению низкая. Вулканизуют БК серой, органическими полисульфидами, динитрозосоединениями, а также хиноловыми эфирами. В качестве пластификаторов используют преимущественно трансформаторное масло (1:1-1:8). На основе БК созданы СТТ для двигателей и энергетических установок различного назначения с удельным импульсом до 2500 Н·с/кг и плотностью до 1800 кг/м³, перерабатываемые в заряды методом литья под давлением.

Бутадиеновые (дивинильные) каучуки в зависимости от природы катализатора, способа и условий полимеризации содержат различное количество звеньев 1,4-цис, 1,4-транс и 1,2:



В производстве зарядов СТТ используют каучук с узким молекулярно-массовым распределением, высокой стереорегулярностью, содержащий преимущественно (до 98%) 1,4-цис звеньев, и неопределенностью 95...98% (СКД, СКДС и др.).

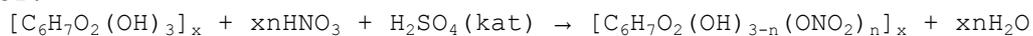
Бутадиеновые каучуки хорошо растворяются в бензине, хлорированных и ароматических углеводородах. Разлагаются с заметной потерей массы при температуре около 300°C. При окислении процесс структурирования преобладает над деструкцией. Ионизирующее излучение также вызывает структурирование.

Вулканизирующими агентами СКД являются сера, тиурам, хиноловые эфиры, ускоритель - тиурам, активатор - оксид цинка. В качестве пластификатора используют высокоароматические и парафинонафтоновые масла, в частности трансформаторное масло. В производстве зарядов СТТ используют высокомолекулярный каучук СКД, предварительно пластифицированный трансформаторным маслом в количестве 80...85%.

Полибутадиеновые ГСВ, как и бутилкаучуковые, относят к классу "инертных", так как сам каучук не содержит окислительных элементов и неполярен, что не позволяет использовать "активные" полярные пластификаторы.

На основе высокомолекулярных СКД разработаны СТРТ различного назначения, в том числе для двигателей МБР с удельным импульсом 2500...2600 Н·с/кг и $\rho = 1750...1850 \text{ кг/м}^3$. Для топлив на основе СКД характерна сравнительно слабая зависимость механических свойств от температуры и свободнотельная технология производства зарядов. Из числа "активных" высокомолекулярных полимеров наиболее широко используют как в смесевых, так и в баллистических ТРТ нитраты целлюлозы.

Нитраты целлюлозы (НЦ) по химической природе представляют собой сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты, получаемые путем нитрования целлюлозных материалов (хлопковой или древесной целлюлозы) смесью азотной и серной кислот:



Технические НЦ являются неоднородными высокомолекулярными соединениями, обладающими полидисперсностью как по степени полимеризации x , так и по степени нитрации, т.е. количества нитратных групп n . Средняя степень полимеризации и, следовательно, молекулярная масса колеблется в широких пределах. В производстве ТРТ и порохов используют НЦ с $x = 1000...2000$ и $M = (2,5...5) \cdot 10^5$. Вследствие того, что степень нитрации во всех звеньях макромолекул неодинакова, для технических видов НЦ этот показатель оказывается дробным числом. На практике степень нитрации характеризуют массовой долей азота в НЦ (N, %). Предельное значение при $n=3$ составляет 14,14%, при $n=2$ N= 11,1%, а при $n=1$ N=6,8%. Опытным путем чаще определяют не N, а объем NO, выделяющегося при разложении 1 г НЦ. Один процент азота соответствует 15,98 мл NO.

Степень нитрации и соответствующее ей содержание азота являются одними из важнейших характеристик НЦ, в значительной степени определяющих все их свойства как компонента твердого топлива. Промышленные НЦ согласно нормативным документам подразделяют на два технических вида: коллоксилины и пироксилины, содержание азота в которых в зависимости от назначения находится в пределах 10,6...12,3% для коллоксилинов и от 11,8 до $\geq 13,1\%$ - для пироксилинов. В производстве ТРТ и порохов используют коллоксилин с N=11,8...12,2%, пироксилин №2 с N=12,2...12,4% и пироксилин №1 с N=13,0...13,5%.

Вследствие интенсивного межмолекулярного взаимодействия НЦ при нормальных условиях находятся в стеклообразном состоянии и при повышении температуры не могут быть переведены в вязкотекучее, так как температура стеклования превосходит температуру разложения. Снижение температуры стеклования достигается введением пластификаторов. Так, для системы НЦ - нитроглицерин (НГЦ) наблюдается закономерное снижение ее с увеличением содержания НГЦ до ~30%: при 12,5% НГЦ $T_{ст}=90^\circ\text{C}$; при 27,5% - 50°C ; при 31% - 40°C .

Важнейшей характеристикой НЦ является растворимость, на которой основано производство ТРТ, порохов, лаков и пленок. Растворителями НЦ являются полярные вещества: кетоны, сложные и простые эфиры, нитросоединения. Ацетон, например, растворяет НЦ с любым содержанием азота при комнатной температуре. Спирты обладают меньшей растворимостью, лучшие из них - низшие (метилловый и

этиловый). Растворимость НЦ в труднолетучих растворителях (нитроглицерине, нитродигликоле и др.) незначительна: при комнатной температуре составляет ~1% и возрастает с повышением температуры. Растворимость нитроглицерина в НЦ, напротив, достаточно высокая и достигает 70...80%.

В пороховой промышленности широко используют комбинированные растворители, например спиртоэфирную смесь (этиловый спирт и диэтиловый эфир), активность которой выше, чем индивидуальных веществ. Максимальная растворяющая способность соответствует объемному соотношению спирта и эфира 1:1-1,5.

Растворимость НЦ в спиртоэфирной смеси существенно зависит от содержания азота (рис. 3.14) и температуры. Наибольшей растворимостью обладают НЦ с $N = 10,5...12,6\%$. С понижением температуры растворимость и скорость растворения пироксилинов в спиртоэфирной смеси возрастают.

Нитраты целлюлозы, как и все нитроэфиры, являются термодинамически малоустойчивыми системами. Нестабилизированные НЦ способны к самопроизвольному химическому разложению даже при умеренных температурах. Так, при хранении в обычных атмосферных условиях НЦ могут полностью разрушиться менее чем через три месяца. Для снижения интенсивности разложения и повышения химической стойкости в процессе производства НЦ принимают специальные меры по удалению из волокон остаточных кислот и нестойких примесей. При производстве порохов, кроме того, в их состав вводят стабилизаторы химической стойкости, способные химически связывать оксиды азота и препятствовать автокаталитическому их действию на процесс разложения (дифениламин, производные мочевины и др.)

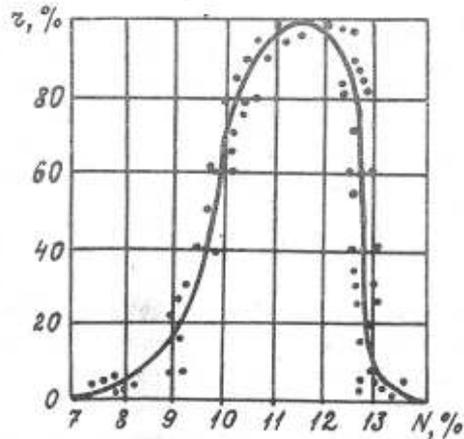


Рис. 3.14. Зависимость растворимости нитратов целлюлозы в спиртоэфирной смеси (1:2) от содержания азота

Нитраты целлюлозы - взрывчатые вещества, способные как к горению, так и детонации. Температура вспышки НЦ при скорости нагрева 5 град/мин находится в пределах 180...190°C. Сухой пироксилин детонирует от действия ударной волны при давлении во фронте более 1 ГПа. Скорость детонации при $\rho = 800...1300 \text{ кг/м}^3$ составляет 6500...7500 м/с.

Чувствительность сухого пироксилина к удару по стандартной пробе достигает 100%. Влага существенно снижает восприимчивость НЦ к детонации и чувствительность к механическим воздействиям. Так, при влажности $\geq 20\%$ детонация от удара и капсюля-детонатора не возбуждается. Все виды НЦ с влажностью $>12\%$ не чувствительны к трению в стандартных условиях и не воспламеняются от луча огня бикфордова шнура.

Энергетические характеристики НЦ зависят от содержания азота:

$$Q_{\text{вж}} = 26,701 (N\%)^2 \text{ кДж/кг}$$

$$WJ = 9,006 (N\%)^{-1} \text{ м}^3/\text{г}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -(2907,6...2472,5) \text{ кДж/кг при } N = 11,8...13,5\%$$

Плотность с увеличением содержания азота возрастает.

Нитраты целлюлозы широко используют в качестве структурно-энергетической основы порохов и БТРТ, как активную полимерную основу. ГСВ СТРТ, а также в народном хозяйстве для производства лаков, эмалей, красок, линолеума, целлулоида и т. д.

В последние годы проведены исследования по замене НЦ как основы термопластичных твердых топлив и порохов другими активными полимерами с тем,

чтобы повысить энергетические характеристики композиций и сократить расход хлопка. Среди эффективных азотсодержащих соединений наибольший интерес представляют поливинилнитрат (ПВН), полиглицидилнитрат (ПГН), поливинилтетразолы (ПВТ) и др. Некоторые характеристики этих полимеров приведены в табл.3.5. За рубежом исследованы высокоэнергетические составы на основе высокоэнтальпийных азидсодержащих полимеров:

ВАМО – 3,3-бис (азидометил) оксетана $[C_4H_6N_6O]_n$;

$\Delta H_{298}^\circ = 385,2$ кДж/моль; GAP – глицидилазидополимер $[C_3H_5N_3O]_n$.

$\Delta H_{298}^\circ = 117,2$ кДж/моль; $\rho=1270\text{...}1300$ кг/м³ и др.

Пластификаторы

Пластификация как физическое явление заключается преимущественно в увеличении механической податливости полимерной системы в результате введения, как правило, низкомолекулярных веществ, изменяющих ее структуру на молекулярном или надмолекулярном уровнях, в результате полимеру придается (или повышается) эластичность и (или) пластичность в условиях переработки и эксплуатации. Вещества, обеспечивающие соответствующую модификацию полимерной системы, называют пластификаторами.

Применительно к ТРТ пластификаторы – вещества, вводимые в полимерную основу ГСВ или (и) топливо в целях облегчения диспергирования порошкообразных компонентов, снижения вязкости, повышения пластичности топливных масс в условиях их переработки, а также для направленного изменения механических и других характеристик топлив.

Пластификаторы снижают температуру стеклования полимерной основы и самих ТРТ, благодаря чему расширяется температурный диапазон их высокоэластического состояния. У некоторых полимеров, составляющих основу ГСВ ТРТ, температуры стеклования и текучести очень близки и превосходят температуру разложения (например, у нитратов целлюлозы). В этих случаях лишь с помощью пластификаторов обеспечивается возможность создания топливной массы с требуемым уровнем реологических характеристик и формования зарядов.

При использовании в качестве основы ГСВ высокомолекулярных высоковязких полимеров массовая доля пластификатора, как правило, превосходит массовую долю полимера и может достигать 8% в топливе. В этом случае пластификатор существенно влияет на энергомассовые баллистические и другие характеристики ТРТ.

В качестве пластификаторов используют преимущественно жидкие вещества, но могут быть и твердые (табл.3.6), температура плавления (размягчения) которых не выше температуры переработки топливной массы в заряды (например, парафин, взрывчатые вещества: дина, динитротолуол и др.). Пластификаторы принято классифицировать по их химической природе и по совместимости с полимером. По химической природе источника получения (происхождения) различают природные и синтетические пластификаторы. К природным относят продукты переработки нефти (масла, парафины, смолы), каменного угля, лесохимические материалы и растительные масла. Из синтетических продуктов используют главным образом сложные эфиры (фталаты, себацинаты), эфиры гликолей, полиэфира, нитросоединения и др. Среди них в зависимости от химического состава выделяют "инертные" и "активные".

По степени совместимости пластификаторы делят на первичные и вторичные, обладающие соответственно высокой и ограниченной совместимостью с полимером. Такое деление условно, так как совместимость зависит от температуры, давления и других факторов. Вторичные (или дополнительные) вводят, как правило, совместно с первичными, т.е. используют смесевой (комбинированный) пластификатор. В случае оптимального подбора компонентов смеси может наблюдаться явление синергизма, при котором эффективность действия комбинированного пластификатора превышает эффект индивидуальных веществ. Применение смесевого пластификатора чаще всего обусловлено тем, что на практике необходимо одновременно решать несколько различных типовых задач пластификации.

Характеристики отдельных, наиболее широко используемых в ТРТ пластификаторов приведены в табл.3.6.

Таблица 3.6

Характеристики пластификаторов

Пластификатор	Химическая формула	ΔH_{298}° , кДж/кг	ρ_{15} , кг/м ³	Н/С	α	η' , Па·с	$t_{пл}$, °С	$t_{кпл}$, °С	$t_{с.с.}$, °С
Тринитрат глицирина	а) "Активные" $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{ONO}_2 \end{array}$	-1551	1596	1,67	1,06	0,04	2,6-лабильная форма; 13,5-стабильная форма		-76
Динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2 \end{array}$	-2215	1390	2,00	0,58	0,01	-10,9-лабильная форма; 2-стабильная форма	161	-85
Динитрат триэтиленгликоля (ДНТЭГ)	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array}$	-2631	1396	2,00	0,44	0,012			-85
Полиэтиленди-нитрат (ПЭН)	$\left(\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{ONO}_2 \end{array} \right)_n$ M = 800 ... 1500	-2480	1400... ...1500	1,67	0,47	3...5 дм ³ /кг (характеристическая)	70		-27
2,4-динитро-2,4-дивалептан (ДНДВ)	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{NO}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-305,1	1500	2,67	0,40		54...55		
Динитратдивалептан (ДНДВ)	$\text{O}_2\text{N}-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2 \end{array}$	-1540	1670	2,00	0,67		52		
Динитротолуол (ДНТ)	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$	-2759	1521	0,86	0,24		69...70		
Пластификатор	Химическая формула	ΔH_{298}° , кДж/кг	ρ_{15} , кг/м ³	Н/С	α	η' , Па·с	$t_{пл}$, °С	$t_{кпл}$, °С	$t_{с.с.}$, °С
Бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил) формаль (БЕФФ)	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F} \\ \\ \text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F} \end{array}$	-2586	1608	1,2	0,83	0,03...0,04	-2...6		-80...-90
Смесь линейных нитраинов	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{N}_4\text{O}_4$ n = 3...5	-300... ...400	1300... ...1400	2,50	0,33	1...1,5	5...10		-50...-70
Дибутилфталат (ДБФ)	с) "Инертные" $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOCOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_4\text{H}_9$	-3005	1047	1,37	0,1	0,02	-35	340	-90
Дибутилсебацат (ДБС)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_4\text{H}_9$	-3607	933	1,90	0,1	0,31	-6...-11	345	-108
Диоктилсебацат (ДОС)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	-3308	910	1,92	0,1	0,03... ...0,05	-50	270	
Триацетат глицирина (ТАГ)	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$	-1358	1156	1,56	0,2		-78	258... ...260	
Трансформаторное масло (ТМ)	$\text{C}_{91,568}\text{H}_{133,73}\text{S}_{0,193}$	-1436	860... ...880	1,87		2,4	-45	320... ...460	-90
Масло пластификаторное (МПА)	$\text{C}_{92,466}\text{H}_{124,605}\text{S}_{0,057}$	-1436	890	1,72					-104
Нитрил олеиновой кислоты (НОК)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CN}$	-1120	842... ...847	1,83		1,1	-10	196	-109

3.4.3. Металлические горючие

Использование порошкообразных металлов в качестве горючих ТРТ обеспечивает повышение удельного импульса и плотности топлива, а также устойчивости внутрикамерных процессов. Путем модификации характеристик металла представляется возможным регулировать и баллистические характеристики топлив. Увеличение удельного импульса (рис.3.15) происходит из-за повышения температуры продуктов сгорания в результате увеличения теплового эффекта реакции окисления (теплоты сгорания) и уменьшения диссоциации продуктов сгорания металла. Кроме, того, в связи с тем, что металл окисляется преимущественно продуктами сгорания ГСВ, уменьшается молярная масса газообразных веществ ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$). При этом средняя молярная масса всех продуктов сгорания топлива с металлом возрастает несущественно (рис.3.16).

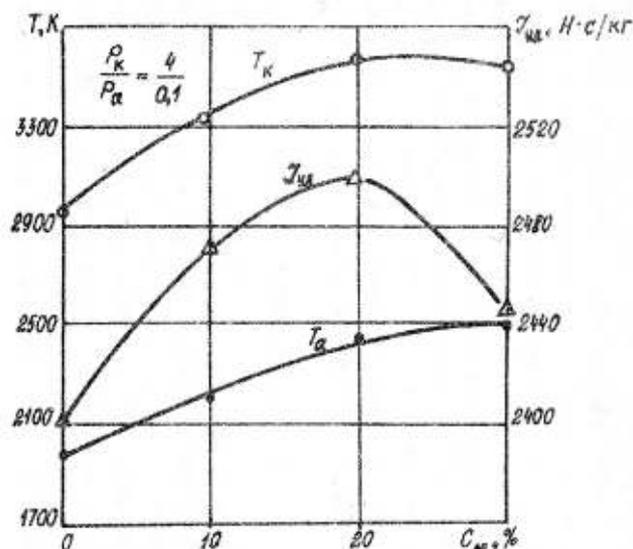


Рис. 3.15. Зависимость температуры продуктов сгорания и удельного импульса топлива от содержания алюминия

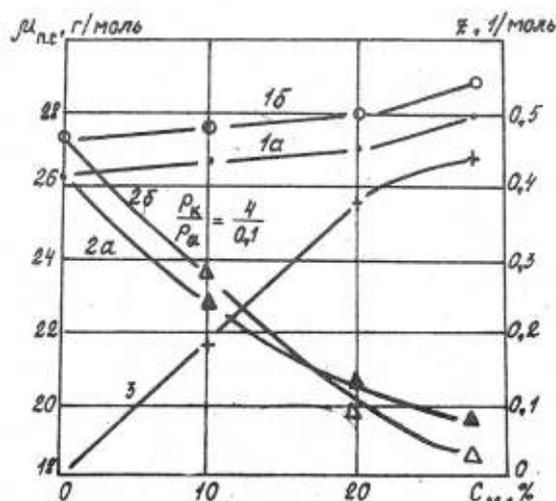


Рис. 3.16. Зависимость молярной массы продуктов сгорания от содержания алюминия в топливе при содержании ГСВ 10%:
 1а - $\mu_{пс}$ средняя в камере; 1б - $\mu_{пс}$ на срезе сопла;
 2а - μ газов в камере; 2б - μ газов на срезе сопла;
 3 - z - молярная доля к.ф.

Основное влияние на энергетические характеристики топлив оказывает теплота сгорания металла, рассчитанная либо на единицу массы металла (Q_1 - удельная теплота сгорания металла), либо на единицу массы образовавшегося оксида металла (Q_2). По величине Q_1 металлы и бор уступают водороду и располагаются в следующий убывающий ряд: $H > Be > B > Li > Al > Mg$. Удельная теплота сгорания служит мерой эффективности применения металла в воздушно- и гидрореактивных двигателях, в которых окислитель используется из внешней среды (воздуха и воды).

В связи с тем, что в ракетных топливах окислители входят в их состав (т.е. ТРТ - унитарные топлива), оценка эффективности металлического горючего по удельной теплоте сгорания (Q_1) является недостаточно объективной. Для оценки реального вклада металла в энергетику ТРТ необходимо учитывать и количество окислителя, прореагировавшего с металлом, т.е. оценивать эффективность по теплоте образования единицы массы оксида металла Q_2 (удельной энтальпии образования оксида или условного топлива "металл + окислитель"). Потребное количество кислорода ($\alpha=1$) и удельная энтальпия образования оксидов металлов приведена в табл. 3.7.

Как следует из табл.3.7, по удельной энтальпии образования оксида металлы и бор превосходят водород и углерод и располагаются в следующий убывающий ряд: Be > Li > B > Al > Mg > H > C. Это объясняется тем, что по сравнению, например, с водородом для окисления металлов и бора требуется в 4...12 раз меньше кислорода.

Влияние металлического горючего на энергетические характеристики ТРТ в общем случае определяется многими факторами и оценка их по какому-либо одному показателю оказывается недостаточной.

Таблица 3.7

Потребное количество кислорода и удельная энтальпия образования оксидов

Горючее	O ₂ , кг/кг	Q ₂ , кДж/кг с окислителем	
		O ₂	NH ₄ ClO ₄
Бериллий	1,78	24376	10868
Литий	1,14	20008	9865
Бор	2,22	18297	7775
Алюминий	0,89	16427	8611
Магний	0,658	14918	8527
Водород	8,0	13433	-
Углерод	2,67	8977	-
Бутадиен-стирольный каучук	3,14		3887
Уретановый каучук	1,81		3386
Нитраты целлюлозы	0,576		3499
Полиметилметакрилат	1,92		3887

На величину удельного импульса ТРТ наряду с теплотой сгорания Q₂ и соответственно температурой продуктов сгорания существенное влияние оказывают способность оксидов металлов к диссоциации, их теплофизические характеристики, теплоты и температуры фазовых превращений. Эти характеристики определяют содержание конденсированной фазы в продуктах сгорания и соответственно величину потерь удельного импульса на двухфазность.

Полнота сгорания частиц металла зависит от температуры воспламенения, скорости горения, времени пребывания частиц в камере сгорания. Эти характеристики зависят от размера частиц порошка. В результате из-за различного уровня потерь энергии в отдельных случаях металлы с меньшей теплотой сгорания могут обеспечивать более высокий уровень, практического удельного импульса, чем металлы с большей теплотой сгорания. Так, например, Mg по теплотам сгорания Q₁ и Q₂ уступает Al и расчетный I_{уд} ТРТ с Mg меньше, чем с Al. В то же время температура вспышки (920K) и энергия активации воспламенения (67,7 кДж/моль) магния ниже, чем величина соответствующих характеристик алюминия. По этим и другим причинам частицы Mg сгорают в ~3 раза быстрее, чем частицы Al. В результате замена частиц Al на Mg в составе баллистических ТРТ приводит к снижению потерь (повышению полноты сгорания металла) и, как следствие, к повышению практического удельного импульса топлива.

Возможность и целесообразность использования в ТРТ того или иного металлического горючего определяется также необходимостью обеспечения комплекса требований, предъявляемых к топливам. При выборе металла необходимо учитывать химическую совместимость его с другими компонентами, экологическую чистоту продуктов сгорания, наличие сырьевой базы, стоимость и др. Как следует из табл.3.7, наибольшей удельной энтальпией образования оксида (Q₂) обладают Be и Li. Однако Be и продукты его сгорания являются высокотоксичными веществами. Так, ПДК Be²⁺ в воздухе рабочей зоны составляет 0,001 мг/м³, а в воздухе населенных мест - 0,00001 мг/м³. Использование Li в составе ТРТ затруднено вследствие его высокой химической активности.

Наиболее распространенным в природе, относительно дешевым и достаточно энергоемким металлическим горючим для ТРТ, удовлетворяющим основным требованиям, является алюминий. Вместе с тем в некоторых топливах, прежде всего в баллистических, частицы Al из-за низкой окислительной активности кислородсодержащих продуктов горения воспламеняются с большой задержкой по времени и сгорают не полностью. В таких топливах используют Mg или его сплавы с Al, частицы которых воспламеняются быстрее, чем Al, и практически полностью сгорают.

Перспективным горючим рассматривают бор, применение которого по сравнению с Al снижает энергетические потери на двухфазность потока.

Среди характеристик, влияющих на эффективность применения порошков металлических горючих в составе ТРТ, важнейшими являются содержание активного (неокисленного) металла, форма частиц и их размер. В табл.3.8 представлены основные характеристики металлических порошков, использующихся в штатных ТРТ.

Таблица 3.8

Характеристики порошкообразных металлических горючих

Марка металлического горючего	Удельная поверхность м ² /г	Среднемассовый диаметр частиц, мкм	Содержание активных металлов, %		
			всего	в том числе	
				Al	Mg
АД-1	0,15...0,17	15	99	99	-
АД-4	0,34...0,38	7	98	98	-
АД-6	0,55...0,65	4	98	98	-
АМД-1	0,05	39	97	87	10
АМД-5	0,03	88	97	50	50
ПАМ-4	0,1	36	97	50	45
МПФ-4	0,03	75	97	-	97
УДА	5...200	0,5...0,01	94	-	-
БА	10...200	0,01...0,2	99	-	-
БК	0,05...0,4	7...40	98	-	-

Порошки имеют, как правило, сферическую форму частиц, обеспечивающую оптимальное сочетание реологических характеристик топливных масс и степени наполнения порошкообразными компонентами, а также равномерное распределение их в полимерной матрице. Кроме того, при сферической форме частиц на единицу массы порошка содержание оксидной и гидроксидной пленок, являющихся балластом в топливе с точки зрения энергетики, будет минимальным.

В составе смесевых ТРТ используют порошки Al марки АД (алюминий дисперсный), в баллиститях – сплавы алюминия с магнием марок АМД и ПАМ, в пиротехнических составах – сплав ПАМ и магниевый порошок МПФ. Бор известен в двух модификациях: кристаллический (БК) и аморфный (БА), отличающиеся свойствами (аморфный более активный), формой частиц (кристаллы и сферы) и их размером.

В исследовательской практике в составе СТРТ используют ультрадисперсные ($d < 1$ мкм) порошки металлов и их сплавов, в том числе алюминия (УДА) и его сплавов (УДА-Me) с различными легирующими металлами (Mg, Cu, Zn, Cr, Ni, Zr и др.). Ультрадисперсные порошки отличаются повышенной химической активностью, способностью к самовозгоранию при контакте с кислородом воздуха (пирофорностью). В результате замену АД на УДА представляется возможность снизить агломерацию алюминия на поверхности горящего топлива и, как следствие, повысить практический $I_{уд}$, а также увеличить скорость горения топлива.

Для обеспечения стабильности свойств порошков металлов и зарядов ТРТ, сохранения содержания активного металла их пассивируют и гидрофобизируют. Пассивация заключается в создании на поверхности частиц сплошной прочной оксидно-гидроксидной пленки, препятствующей взаимодействию металла с окислительной средой. Гидрофобизация заключается в покрытии частиц слоем соли жирной кислоты, например стеаратом натрия. Ультрадисперсные порошки используют в виде коллоидных паст. В результате равномерного распределения частиц металла в дисперсионной среде (пластификатор, ГСВ) и покрытия их поверхностно-активными веществами исключается образование конгломератов и сохраняется их активность.

Гидриды металлов

Влияние металлического горючего на удельный импульс топлива < обусловлено, как отмечено ранее, действием двух противоборствующих факторов: повышением температуры и снижением удельного газообразования (повышение молекулярной массы продуктов сгорания). В результате наблюдается экстремальная зависимость величины $I_{уд}$ от содержания металла в топливе. Уменьшение степени отрицательного влияния второго фактора и, как следствие,

увеличение $I_{уд}$ может быть достигнуто оптимизацией компонентного состава, приводящей к увеличению содержания в топливе водорода. Объективная необходимость увеличения содержания водорода в металлизированных ТРТ и привела к выводу о целесообразности использования гидридов металлов. Металлы, представляющие интерес как горючие, образуют гидриды, приведенные в табл.3.9.

Таблица 3.9

Характеристики гидридов металлов

Характеристики	BeH ₂	LiH	AlH ₃	MgH ₂
Молекулярная масса	11,03	7,95	30,00	26,34
Энтальпия образования, кДж/моль	-19,00	-90,65	-11,40	-75,70
Энтальпия образования, кДж/кг	-1723	-11402	-380	-2874
Плотность, кг/м ³	700	780	1480	1420
Температура плавления, °С	-	686	-	-
Температура разложения, °С	240	972	165	280

Расчеты показывают, что замена металла на гидрид металла приводит к увеличению удельного импульса топлива и снижению температуры продуктов сгорания, что является благоприятным фактором.

Наряду с этим энергоемкие гидриды имеют более низкую по сравнению с металлами плотность. Поэтому гидридсодержащие топлива реализуют более высокую свою эффективность на верхних ступенях МБР. Недостатками гидридов являются низкая термическая стабильность, высокая реакционная способность по отношению к органическим веществам.

Наиболее эффективным из доступных гидридов является BeH₂. Однако из-за высокой токсичности продуктов сгорания как компонент ТРТ он не используется. Гидрид лития – достаточно эффективный компонент. Вместе с тем он бурно реагирует с водой, выделяя водород, и способен самовоспламеняться во влажном воздухе.

По комплексу свойств лишь гидрид алюминия в наибольшей степени удовлетворяет требованиям. Он, как и гидрид бериллия, существует в полимерном состоянии (AlH₃)_n где n=2...3. Способен разлагаться под действием влаги по реакции AlH₃ + 3H₂O → Al(OH)₃ + 3H₂ и с повышением температуры (>100°С). Для повышения стабильности гидридсодержащего топлива в его состав вводят "поглотители" водорода, например фенилацетилен, диэтинилбензол, способные гидрироваться в присутствии катализаторов – соединений палладия и платины. Гидрироваться могут также "активные" пластификаторы, например нитроэфиры. В условиях горения топлива гидрид алюминия при t > 200°С распадается по схеме: деполимеризация, последующий распад летучих низкомолекулярных продуктов (Al₂H₆газ → 2Al_{ТВ} + 3H₂), Горение протекает стадийно: сначала выгорает водород, а затем алюминий. Это приводит к тому, что Al не принимает активного участия на первой стадии горения, он блокирован водородом. Присутствие значительного количества H₂ в зоне реакции определяет высокие скорости процессов и большое тепловыделение.

Смесевые ТРТ на основе "активных" ГСВ могут содержать до 25% AlH₃ что обеспечивает их удельный импульс до 2750 Н·с/кг и плотность до 1650 кг/м³. Наряду с гидридами легких металлов в качестве компонентов ТРТ представляют интерес гидриды тяжелых металлов с высокой плотностью, в частности TiH₂ (ρ= 3790 кг/м³), ZrH₂ (5610 кг/м³), NbH₂ (6600 кг/м³), HfH₂ (11390 кг/м³), TaH_{0,5...0,8} (14720 кг/м³), с их помощью можно создать высокоплотные СТТ с ρ = 2000...2200 кг/м³, но при этом удельный импульс уменьшается до 2400...2450 Н·с/кг. По совокупности свойств наибольший интерес представляют TiH₂ и ZrH₂.

1. Дайте определение окислителя СТРТ и обоснуйте основные требования к нему.
2. Охарактеризуйте перхлорат аммония как окислитель СТРТ.
3. Сравните основные характеристики ПХА и АДА как окислителей.
4. Рассчитайте коэффициент обеспеченности окислительными элементами для ПХА.
5. Почему октоген рассматривают как окислитель СТРТ?
6. Какую роль выполняет горючее-связующее СТРТ и каков его принципиальный состав?
7. По каким признакам классифицируют ГСВ и каковы основные требования к ним?
8. Сравните основные характеристики "инертных" и "активных" ГСВ.
9. Какую роль выполняют металлические горючие в составе СТРТ?
10. Какие характеристики металлического горючего влияют на эффективность применения СТРТ?
11. Обоснуйте необходимость применения сплавов или смесей металлов в составах ТРТ.

3.5. СВОЙСТВА ТРТ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

3.5.1. Энергомассовые характеристики

Основной интегральной энергетической характеристикой ракетного топлива является удельный импульс, зависящий от ряда частных фундаментальных характеристик (см. п. 1.2.1). Важнейшей из них является состав, определяемый химической природой (свойствами) компонентов и их массовой долей s топливе. Состав топлива определяет его энтальпию, состав и температуру продуктов сгорания, а также другие термодинамические характеристики. От состава зависит и плотность топлива, его массовая доля в ракете, определяющая совместно с удельным импульсом основные баллистические характеристики ракеты. Принципиальные составы топлив приведены в табл.3.1 и 3.2.

Далее применительно к этим составам рассмотрим их энергомассовые характеристики.

Баллиститные ТРТ

Удельный импульс и плотность баллиститов определяются свойствами нитратов целлюлозы и активного пластификатора, составляющими их структурно-энергетическую основу. Расчеты показывают, что с увеличением содержания азота в НЦ удельный импульс топлива возрастает, что объясняется увеличением энтальпии образования и температуры продуктов сгорания, хотя удельное газообразование при этом несколько уменьшается. С увеличением содержания азота возрастает и плотность НЦ и топлива.

Увеличение содержания пластификатора, в частности нитроглицерина (взамен НЦ), приводит к увеличению $I_{уд}$ (рис.3.17), что объясняется более высокими значениями энтальпии образования и коэффициента обеспеченности окислительными элементами НГЦ по сравнению с НЦ. Термодинамический максимум двойной системы соответствует содержанию НГЦ 80% ($I_{уд} \approx 2420 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$ при $P_k/P_a = 4/0,1$). Однако термодинамически устойчивы двойные композиции, содержащие до 50% НГЦ. С учетом того, что с увеличением количества НГЦ возрастает взрывоопасность, реальные ВТНГ содержат до ~40% НГЦ.

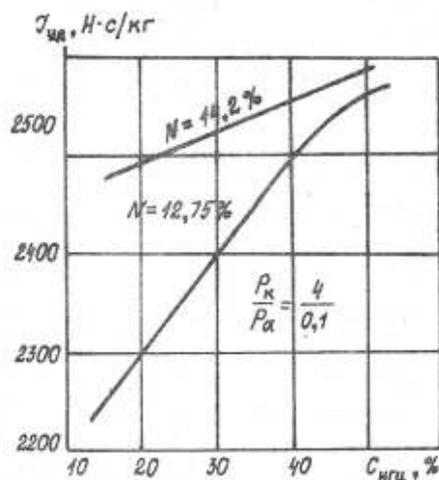


Рис. 3.17. Зависимость удельного импульса баллиститного ТТ от содержания НПЦ и степени нитрации НПЦ

Замена НПЦ на другие активные пластификаторы приводит к изменению удельного импульса и плотности. Так, например, при использовании динитрата диэтиленгликоля, имеющего более низкие энтальпию и коэффициент α , $I_{уд}$ уменьшается.

Мощные взрывчатые вещества (гексоген, октоген) благодаря более высоким энтальпии образования, удельному газообразованию и плотности по сравнению с НПЦ и НПЦ обеспечивают повышение удельного импульса и плотности топлива. Так, замена 30% НПЦ на гексоген обеспечивает $I_{уд} \approx 245 N \cdot s/kg$. К аналогичному результату приводит введение 20% алюминия вместо НПЦ.

Энергомассовые и некоторые термодинамические характеристики различных классов реальных ВТРТ (I - без энергетических добавок; II - с МВВ; III - с металлом; IV - с МВВ и металлом) в обобщенном виде приведены на рис. 3.18 и 3.19.

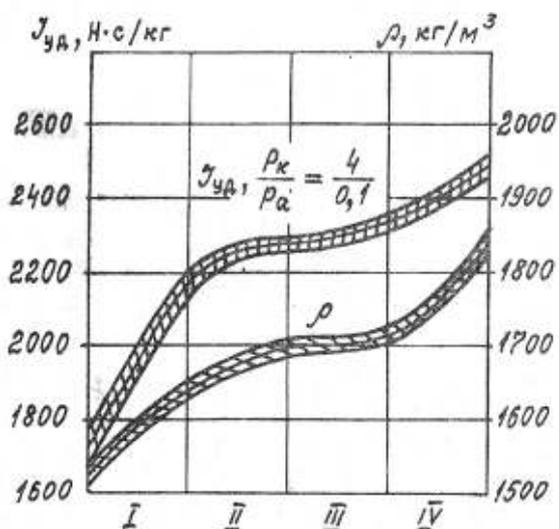


Рис.3.18. Энергомассовые характеристики типовых ВТРТ:
 I - без энергетических добавок; II - с МВВ;
 III - с металлом; IV - с МВВ и металлом

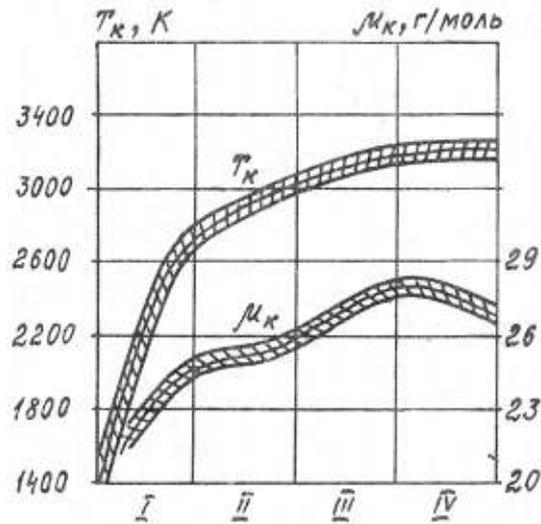


Рис.3.19. Температура и средняя молярная масса продуктов сгорания БТРТ в камере

Топлива первого класса предназначены для газогенерирующих систем и других энергосиловых установок (с низкой температурой продуктов сгорания), а также для некоторых ракетных систем. Составы других классов - преимущественно ракетные.

Из рис.3.18 следует характерная черта ТРТ по сравнению с ЖРТ: топлива с повышенным удельным импульсом имеют и повышенную плотность, что обуславливает высокую концентрацию энергии в единице объема твердого топлива. Повышение T_K и μ_K особенно для III и IV классов топлив связано с наличием металлического горючего, а некоторое снижение μ_K для IV класса по сравнению с III - наличием МВВ.

Аналогичным образом изменяется при переходе от одного класса топлива к другому температура и молярная масса продукте сгорания на срезе сопла. При этом T_a находится в пределах 700...2100К, а $\mu_a \approx 22...28$ г/моль.

Показатель изоэнтропы n для безметаллических топлив (I и II классы) находится в пределах 1,20...1,25, а для топлив с металлом (III и IV классы) - в пределах 1,15...1,20. Более низкий уровень n для топлив III и IV классов связан с увеличением доли молекул продуктов сгорания с повышенным количеством атомов при введении металла (для двухатомных молекул, например CO, $n = 1,286$, а пятиатомных, например Al_2O_3 , $n = 1,083$).

Таким образом, уровень энергомассовых характеристик современных баллистических ТРТ составляет: $I_{уд} \approx 2500$ Н·с/кг ($R_k/P_a = 4/0,1$) и $\rho = 1900$ кг/м³. Дальнейшее повышение может быть достигнуто путем использования высокоазотных нитратов целлюлозы (пироксилинов). Для их пластификации необходимо использовать более активные энергоемкие вещества. Применение более мощных по сравнению с октогеном высокоплотных ($\rho \approx 1900$ кг/м³) взрывчатых веществ также является перспективным направлением повышения эффективности БТРТ. Существенное повышение энергомассовых характеристик достигается и в результате введения в их состав неорганических порошкообразных окислителей. В этом случае БТРТ по существу становятся смесевыми ТРТ на основе активного горючего-связующего.

Смесевые ТРТ

В общем случае энергомассовые характеристики СТРТ определяются природой и соотношением основных компонентов: окислителя, горючего-связующего и энергетических добавок, т.е. составом топлива (см. табл.3.2). При этом влияние характеристик ГСВ по сравнению с другими компонентами менее существенно.

Энергомассовые характеристики перхлоратных СТРТ без энергетических добавок зависят от содержания в них ПХА (рис.3.20). Повышение $I_{уд}$ с увеличением $C_{ПХА}$ обусловлено повышением коэффициента обеспеченности окислительными элементами (α) в топливе. При этом возрастает температура и

молярная масса продуктов сгорания в камере, а также плотность топлива. Максимальные значения $I_{уд}$ и T_k реализуются при различных содержаниях ПХА. Это обусловлено тем, что $I_{уд\ max}$ достигается при $\alpha < 1$ (~80% ПХА), а $T_k\ max$ – при $\alpha \approx 1$ (~90% ПХА, пунктирная линия на рис.3.20 – стехиометрическое соотношение компонентов).

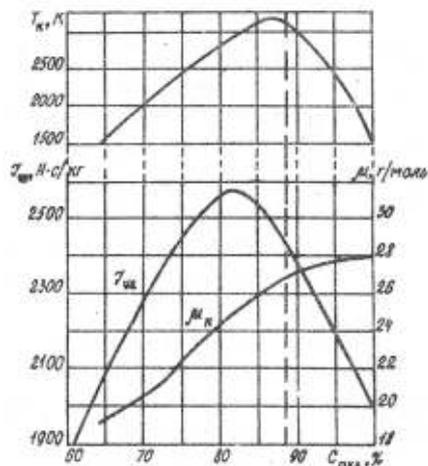


Рис.3.20. Зависимость термодинамических характеристик СТРТ от содержания ПХА

С введением в состав СТРТ металлического горючего, в частности алюминия, энергомассовые характеристики возрастают (рис.3.21). Зависимость энергомассовых характеристик от соотношения основных компонентов топлива удобно представлять графически в косоугольной системе координат в плоскости треугольника Гиббса. Вдоль сторон треугольника откладывают массовые доли ПХА, ГСВ и Al, а линиями на плоскости – композиции с постоянным уровнем характеристик (рис.3.22). Согласно расчетам максимальный термодинамический удельный импульс, равный ~2470 Н·с/кг при $R_k/R_a = 4/0,1$, соответствует составу: ПХА ≈ 69%, Al ≈ 21% и ГСВ на основе бутадиенового каучука ≈ 10%. Плотность этого состава – 1830 кг/м³.

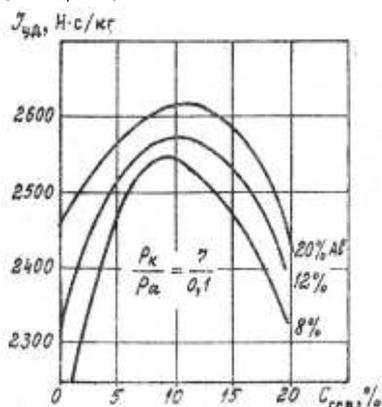


Рис.3.21. Зависимость $I_{уд}$ СТРТ от содержания ГСВ и алюминия

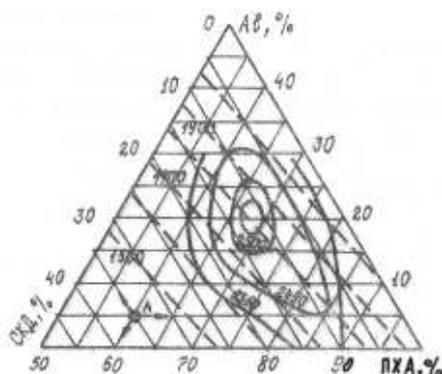


Рис.3.22. Зависимость энергомассовых характеристик СТРТ от содержания основных компонентов:

---- $I_{уд}$; - - - ρ ; А (ПХА-60%; СКД-35%; Al-5%)

При замене части ПХА на октоген (до 25...30%) удельный импульс топлива увеличивается на 40...50 Н·с/кг, а плотность изменяется незначительно, так как плотности ПХА и октогена близки. Дальнейшее увеличение содержания октогена в топливе на инертном ГСВ неэффективно, так как наряду с ростом энтальпии уменьшается коэффициент обеспеченности окислительными элементами ($\alpha_{ПХА} = 2,25$; $\alpha_{ог} = 0,67$). В случае использования "активного" ГСВ, имеющего окислительные элементы, содержание октогена в топливе может быть увеличено до 40%. При этом $I_{уд}$ возрастает до 2550 Н·с/кг, а плотность достигает 1900 кг/м³.

Замена ПХА на АДН, характеризующийся более высокими энтальпией образования и удельным объемом газа, приводит к повышению $I_{уд}$ на ~100 Н·с/кг. При этом плотность топлива несколько уменьшается.

Дальнейшее увеличение удельного импульса достигается в результате замены алюминия на гидрид алюминия вследствие уменьшения молярной массы продуктов сгорания (соответственно - удельной газовой постоянной). При этом плотность топлива уменьшается. Наиболее эффективно использование гидрида алюминия в составах с "активным" ГСВ. Поскольку массовая доля АГСВ в топливе может быть в 2...3 раза большей, чем инертного, то массовая доля низкоплотного AlH_3 , может достигать 25%. При этом $I_{уд}$ увеличивается до 2700 Н·с/кг, а плотность составляет 1620...1640 кг/м³.

Обобщенные данные по энергомассовым характеристикам СТРТ различных классов (I - без металла, II - с металлом и МВВ; III - с AlH_3 приведены на рис.3.23, 3.24.

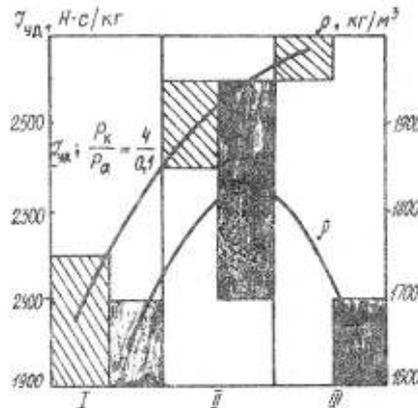


Рис.3.23. Энергомассовые характеристики типовых СТРТ:
I - без металла; II - с металлом и МВВ; III - с гидридом алюминия

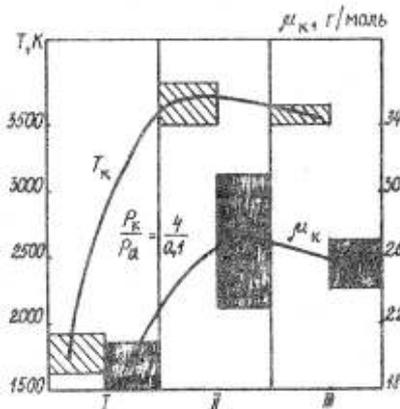


Рис. 3.24. Температура и средняя молярная масса продуктов сгорания СТРТ в камере

Смесевые ТРТ для многоступенчатых МБР в соответствии с критериями их эффективности принято подразделять на высокоплотные - для нижних ступеней и высокоимпульсные - для верхних. Достигнутый уровень энергомассовых характеристик для высокоплотных СТРТ составляет $I_{уд} = 2500...2550$ Н·с/кг, $\rho =$

1850...1900 кг/м³, а для высокоимпульсных - $I_{уд} = 2650...2750$ Н·с/кг и $\rho = 1620...1650$ кг/м³ при стандартных условиях.

Повышение удельного импульса всех классов ТРТ достигается увеличением давления в камере сгорания двигателя. Расчеты показывают, что зависимость $I_{уд}(P_K)$ имеет нелинейный характер (рис.3.25). По мере увеличения давления прирост $I_{уд}$ уменьшается: при переходе от 4 до 10 МПа составляет 9...9,5%, от 10 до 15 МПа - 3...3,5% и от 15 до 20 МПа - 2...2,5%.

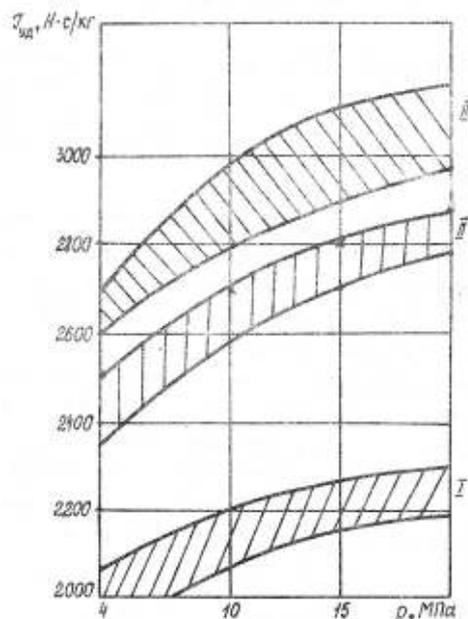


Рис. 3.25. Зависимость удельного импульса СТРТ от давления в камере сгорания

Дальнейшее повышение плотности и удельного импульса топлива предполагается достигнуть увеличением его степени наполнения путем совершенствования гранулометрического состава и формы частиц окислителя и металлического горючего, а также улучшением реологических свойств горючесвязывающего.

В перспективе предполагается применение новых высокоплотных и высокоэнтальпийных окислителей (см. п.3.4.1), а также горючих-связывающих на основе полиглицидилазида GAP ($\Delta H^{\circ}_{298} = 110...138$ кДж/моль, $\rho = 1300$ кг/м³), полиглицидилнитрата PGN ($\Delta H^{\circ}_{298} = -284,5$ кДж/моль), производных оксетана, например ВМО ($\Delta H^{\circ}_{298} = 35,2$ кДж/моль).

3.5.2. Баллистические характеристики

В определении химического ракетного топлива отмечено, что выделение энергии и газов в процессе горения должно осуществляться с определенной скоростью. Оптимальные баллистические параметры РДТТ и соответствующие характеристики ракеты могут быть реализованы при определенных значениях баллистических характеристик твердых топлив. Под баллистическими характеристиками (БХ) ТРТ принято понимать скорость горения, ее зависимость от внутренних и внешних факторов, а также возможные пределы регулирования уровня скорости горения и ее зависимости от внешних факторов.

Оптимизация БХ ТРТ в процессе разработки зарядов РДТТ определенного назначения базируется на знании закономерностей механизма горения топлив. Знание ведущих процессов позволяет определить наиболее эффективные управляющие факторы, методы и средства для обеспечения требуемого уровня баллистических характеристик.

Общие представления о механизме горения ТРТ

Горение твердых топлив (порохов) представляет собой сложный многостадийный процесс превращения исходной системы в конечные продукты,

сопровождающийся выделением тепловой энергии и газов, протекающий со скоростью, не превышающей скорости звука в топливе.

Под механизмом горения топлив понимают пространственно-временную последовательность и закономерности физико-химических процессов, протекающих при их горении. Механизм горения принято отражать в схемах (моделях), построенных на основе теоретических представлений и результатов экспериментальных исследований.

В области моделирования горения получил распространение обобщенный тепловой подход, в соответствии с которым для расчета скорости горения твердых топлив используют данные по скоростям тепловыделения в зонах горения, полученные с помощью приближенных оценок. Выделение и математическое описание зон (стадий физико-химических превращений) связывают с их фазовым состоянием и последовательностью превращения в волне горения. Последовательность выделяемых стадий и их пространственное расположение неоднозначны. В зависимости от конкретных условий некоторые зоны горения могут взаимно перекрываться, сливаться или вообще отсутствовать.

Механизм горения ТРТ различной природы, определяемый особенностями протекания химических реакций и процессами переноса теплоты и массы в волне горения, зависит от состава, структуры топлива и многих других факторов. По этой причине он различен для нитроцеллюлозных и смесевых ТРТ.

Многостадийность процесса горения, взаимосвязь тепловых, химических и других явлений затрудняет построение полной теории стационарного горения. Для упрощения теоретического анализа обычно выделяют ведущую стадию, процессы в которой определяют в основном скорость горения.

Горение баллиститных ТРТ

Фундаментальная теория, способствовавшая утверждению взгляда на горение порохов и ТРТ как на многостадийный процесс, в которой ведущая роль принадлежит газовой фазе, была разработана А.Ф.Беляевым и Я.Б.Зельдовичем. Сущность ее состоит в следующем. В результате прогрева топлива происходит его газификация, т.е. превращение в первичные продукты, между которыми лишь в газовой фазе идут химические реакции с образованием конечных продуктов сгорания. Основное тепловыделение, под воздействием которого и происходит первичное разделение, наблюдается в газовой фазе. Механизм подстройки скорости процессов в конденсированной фазе (к.ф.) к скорости горения в газовой фазе (г.ф.) состоит в следующем. При установившемся режиме горения на поверхности раздела фаз устанавливается такая температура (T_{Π}), при которой скорость разложения топлива будет равна скорости химических реакций в г.ф. при максимальной температуре (T_{MAX}), т.е. скорости горения. Если изменяются внешние условия, например повышается давление в камере сгорания, то увеличивается скорость горения и одновременно уменьшается ширина газовой зоны, т.е. расстояние от зоны с T_{MAX} до поверхности раздела фаз, и соответственно - температура поверхности. При этом небольшие изменения T_{Π} приводят к существенным изменениям скорости разложения конденсированной фазы

$$W \sim \exp\left(-\frac{E}{2RT_{\Pi}}\right), \text{ так как предполагается, что } \frac{E}{RT_{\Pi}} \gg 1.$$

Процесс горения в г.ф. описывается уравнениями химической кинетики, теплопроводности к диффузии, которые при совместном решении дают следующее выражение для массовой скорости горения:

$$u\rho = \sqrt{2\lambda \frac{RT_{MAX}^2}{HE}} W_{MAX}; \quad W_{MAX} \sim p^n e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}},$$

где λ - коэффициент теплопроводности;
 H - теплота химической реакции;
 E - энергия активации реакции;
 n - порядок реакции.

Из данной формулы можно получить зависимость скорости горения от давления и начальной температуры заряда:

$$u\rho \sim W_{MAX}^2 \sim p^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{E}{2RT_{MAX}}}$$

При $t_0 = \text{const}$ и полагая $\rho \approx \text{const}$, получим $u \sim p^{\frac{n}{2}}$, где $n=1...2$.

По экспериментальным данным для баллистических ТРТ $u \sim p^\nu$, где $\nu=0,5...0,8$. Согласно теории при $n=2$ $u \sim p$, что хорошо согласуется экспериментально.

Зависимость скорости горения от t_0 при $p = \text{const}$ и $\rho \approx \text{const}$ имеет вид $u \sim \exp\left(-\frac{E}{2RT_{\text{MAX}}}\right)$. Следовательно, при изменении t_0 изменение скорости горения

определяется изменением T_{MAX} продуктов сгорания. Качественно теоретическая зависимость $u(t_0)$ согласуется с экспериментальными данными. Но в эксперименте скорость горения с увеличением t_0 растет быстрее, чем по теории при $E/R = (15...20) \cdot 10^3$. Предполагается что это расхождение связано с тем, что теория не учитывала тепловыделение в к.ф. при горении.

В последующем было показано, что химические реакции протекают и в к.ф. топлива при сравнительно низких температурах. С учетом новых теоретических разработок и результатов экспериментальных исследований модель горения баллистических ТРТ может быть представлена совокупностью физико-химических процессов, протекающих в следующих зонах (стадиях):

- 1 - прогрева;
- 2 - химических реакций в конденсированной фазе;
- 3 - пародымогазовая (смешанная);
- 4 - предпламенная (темная);
- 5 - пламени (газофазных реакций).

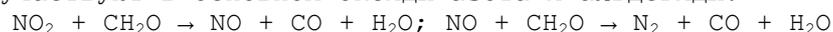
В зоне прогрева создается запас тепла в результате поступления его путем теплопроводности из 2-й зоны и частично за счет радиации из 5-й зоны, если топливо достаточно прозрачно. Химические реакции в зоне отсутствуют, происходит размягчение, частичное плавление отдельных компонентов. Ширина зоны, распределение температуры в ней зависят от состава топлива, скорости горения и плавления. Чем больше скорость горения, тем меньше ширина прогретого слоя, меньше запас тепла в нем и выше градиент температуры. При изменении скорости горения в диапазоне 0,5...10 мм/с ширина прогретого слоя составляет 0,1...0,001 мм. Значение прогретого слоя состоит в том, что он аккумулирует тепло для поддержания горения и изменяет скорость горения при резком изменении давления в результате явления релаксации (перестроения). В случае быстрого подъема давления от p_1 до p_2 повышается скорость горения до уровня более высокого, чем возможный уровень при p_2 в стационарных условиях. Это объясняется тем, что ширина прогретого слоя и запас тепла при p_1 больше, чем при p_2 , а перестроение за время изменения давления не успело произойти. Избыток тепла в прогретом слое при p_2 и явился причиной повышения скорости горения по сравнению со стационарными условиями. В результате сброса давления от p_1 до p_2 при более низком давлении запас тепла оказывается меньшим, чем при таком же p_3 , в стационарных условиях, и скорость горения уменьшается. При этом возможно и затухание процесса горения, что и используется для гашения зарядов в РДТТ.

При некоторой температуре в к.ф., зависящей от состава топлива и условий горения, начинаются процессы термического разложения компонентов и экзотермические реакции между промежуточными продуктами, протекающие с выделением газов. Этот участок топлива получил название реакционный слой или зона химических реакций. Суммарный тепловой эффект в этой зоне составляет ~0,1 теплопроизводительности топлива ($Q_v \approx 400...500$ кДж/кг). Ширина зоны при $p=5...20$ МПа составляет 0,15...0,05 мм, а максимальная температура в конце зоны - температура поверхности $T_{\text{П}} \approx 600...700$ К ($p = 1...10$ МПа).

В конце зоны образуется сложная смесь продуктов термоллиза: ~20...70% твердых диспергированных веществ; ~10...20% жидких продуктов; ~20...60% газов. Граница между 2-й и последующей пародымогазовыми (смешанной) зонами, обозначающая поверхность горения, является условной. Значение 2-й зоны состоит в том, что за счет теплового эффекта химических реакций в ней поддерживается стационарный процесс горения при низких давлениях в случае отсутствия теплопередачи из последующих зон. Процессы, происходящие во 2-й зоне, в наибольшей степени ответственны за формирование скорости горения топлива и зависимости ее от начальной температуры. Катализаторы, ускоряющие

процессы окисления в зоне, повышающие скорость тепловыделения, уменьшают зависимость скорости горения топлива от давления.

В пародымогазовой (смешанной) зоне продолжается процесс термического разложения и окисления диспергированных частиц и продуктов разложения топлива с интенсивным тепловыделением до $0,2 Q_V$. В реакциях окисления – восстановления участвуют в основном оксиды азота и альдегиды:



Ширина зоны составляет 60...100 мкм, температура на ее границе достигает 1100...1600K ($p = 5\text{...}10$ МПа). При давлениях 1...2 МПа зона является главным источником тепла для обеспечения процесса горения топлива.

По мере удаления от поверхности горения интенсивность химических процессов уменьшается, так как в результате восстановления NO_2 образуется менее реакционноспособный NO . Вследствие этого снижается рост температуры и светимость газов. Между первичным (3-й зоной) и высокотемпературным вторичным пламенем возникает несветящаяся газовая зона – темная.

Для темной зоны характерны преимущественно реакции с участием NO , альдегидов, C_nH_{2n} , CO , H_2 . С повышением давления существенно уменьшается концентрация NO , увеличивается N_2 и сокращается ширина зоны. Максимальная температура составляет 1500...2100K ($p = 5\text{...}7$ МПа). При сравнительно низких давлениях (3...5 МПа) эта зона является конечной, определяющей состав продуктов горения и тепловой эффект процесса. В ней проявляется действие катализаторов горения. При давлениях $p \geq 7$ МПа для большинства составов баллиститов темная зона исчезает в результате накопления активных молекул, возрастания скорости реакций и образования пламени.

В зоне пламени завершается процесс горения, догорают в основном CO и H_2 за счет раскисления NO . Суммарный тепловой эффект составляет ~40...50% от общей теплопроизводительности $T_{\text{MAX}} = 2700\text{...}3200\text{K}$. Расстояние от поверхности горения, на котором она достигается, сильно зависит от давления, уменьшаясь от 4...6 мм при 2 МПа до десятых долей миллиметра при 10 МПа. Интенсивность объемного тепловыделения в этой зоне на порядок ниже, чем в пародымогазовой.

Одной из характерных черт механизма горения баллиститных ТРТ является существенная зависимость от давления всех параметров процесса, а также возможность существования отдельных зон горения. Так, в вакууме происходит беспламенное горение, и процесс завершается в конденсированной фазе. С повышением давления скорость реакций увеличивается, горение пороха становится одноплемненным (завершается в смешанной зоне), а затем и двухплемненным. Степень завершенности процесса горения оценивается содержанием оксидов азота в продуктах сгорания, величиной теплопроизводительности. При некоторых $p < p_{\text{KP}}$ имеет место неполное горение, $Q_V < Q_{V\text{MAX}}$, в продуктах сгорания содержатся оксиды азота. Для большинства составов $p_{\text{KP}} \approx 3\text{...}4$ МПа.

Для баллиститных составов характерным является также переменность температуры поверхности горения: рост ее с увеличением давления, начальной температуры и скорости горения.

Принято считать доказанным, что процесс горения баллиститов управляется тепловыделением в реакционном слое конденсированной фазы и теплоподводом из приповерхностной зоны пародымогазовой фазы толщиной $l \approx 0,1\text{...}1$ мм.

Горение смесевых ТРТ

Экспериментальные данные о процессе горения СТТ свидетельствуют об идентичности теплофизической схемы этих топлив и баллиститов. В общем случае стационарное горение поддерживается тепловыми потоками, поступающими из газовой (пародымогазовой) зоны, и суммарно экзотермическими реакциями в конденсированной фазе. Зона светящегося пламени практически не оказывает влияния на процесс горения. В то же время механизм горения СТТ имеет специфические особенности, обусловленные особенностями структуры смесевых композиций как гетерогенных систем и свойствами основных компонентов. К этим особенностям относятся процессы смешивания продуктов разложения окислителя и горючего, возможность осуществления диффузионного и кинетического режимов в зоне химических реакций, зависимость скорости горения от дисперсности компонентов, нестационарность процесса теплообмена в зоне горения, неоднородность теплового слоя и горячей поверхности.

Особенности горения СТТ проявляются также в отсутствии четких границ между зонами горения. Проявление гетерогенной структуры СТТ усиливается

случайным распределением и ориентацией частиц компонентов. Сложность и многообразие режимов горения СТТ не позволяют описать этот процесс в рамках одной универсальной схемы.

С учетом экспериментальных данных при построении моделей горения СТТ в общем случае, независимо от их состава и структуры, рассматривают следующие основные стадии процесса.

1. Разложение (газификация, пиролиз) окислителя и ГСВ с образованием газообразных и конденсированных первичных продуктов и последующим их химическим воздействием в некоторой зоне под поверхностью горения. Характер и очередность разложения основных компонентов трактуется по-разному, что объективно обусловлено различием свойств применяемых окислителей и ГСВ. Экспериментально подтверждено, что суммарный тепловой эффект процессов в конденсированной фазе СТТ превосходит по величине $q_{к.ф.}$ при горении баллиститов.

2. Перемешивание продуктов разложения окислителя и ГСВ (в зоне диффузионного смешения) и высокотемпературные химические реакции в газовой фазе с образованием зоны пламени.

Теоретически модели горения СТТ в соответствии с предполагаемой ведущей зоной подразделяют на к-фазные и г-фазные. В к-фазных моделях принято считать, что газификация (разложение) топлива осуществляется преимущественно за счет тепловыделения в конденсированной фазе. По мнению некоторых авторов, экзотермические твердофазные реакции сопровождаются значительным диспергированием вещества, что связано с одновременным протеканием сублимации и термического разложения. Зависимость скорости горения от давления определяется в основном этими процессами, а также окислительно-восстановительными реакциями в порах, пузырьках газа и растворах. Модели твердофазного горения позволяют предсказать уровень тепловыделения в к.ф., температурную чувствительность скорости горения, действие катализаторов, ингибиторов, а также прогнозировать уровень скорости горения и методы ее регулирования (см. п. 3.5.2).

В газофазных моделях основную роль играют реакции (и соответственно – скорость тепловыделения) в газовой фазе. В общем случае при горении неперемешанных газов время горения ($\tau_{гор}$) можно рассматривать как сумму времен перемешивания (диффузии $\tau_{диф}$) и химической реакции $\tau_{ХР}$. В зависимости от соотношения этих времен возможны предельные режимы:

1) $\tau_{диф} \ll \tau_{ХР}$, при этом $\tau_{гор} \approx \tau_{ХР}$ – кинетический режим горения, при котором скорость горения определяется скоростью химических реакций: $u \rho \sim \dot{W}_{max}^{0,5}$ и существенно зависит от давления $u \sim p^{n/2}$;

2) $\tau_{диф} \gg \tau_{ХР}$, $\tau_{гор} \approx \tau_{диф}$ – диффузионный режим, зависящий в основном от процессов диффузии, на которые влияют гидродинамические факторы и масштаб пути смешения.

В промежуточном режиме $\tau_{диф} \approx \tau_{ХР}$ горение зависит и от кинетических (но слабее, чем при кинетическом режиме), и от диффузионных факторов.

В модели "гранулярно-диффузионного пламени" основным источником тепла, поступающего к поверхности горения, является множество диффузионных пламен, возникающих на границах струй газифицировавшихся окислителя и горючего. Суммарная скорость горения определяется процессом диффузионного смешения струй и протекания реакций в гомогенной газовой фазе. На основе этой модели получена формула для скорости горения

$$\frac{1}{u} = \frac{a}{p} + \frac{b}{p^{1/3}} \quad \text{или} \quad \frac{p}{u} = a + bp^{2/3},$$

где a – параметр, характеризующий время реакции (временной параметр кинетики);

b – параметр, характеризующий время диффузии.

Эта формула хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, с ростом температуры продуктов сгорания топлива параметр кинетики a уменьшается.

С уменьшением размера частиц окислителя ПХА уменьшается параметр диффузии b . При некоторых допущениях из теории можно получить зависимость

$$\frac{1}{u} = \frac{a_1}{p} + b_1 \text{ или } u = \frac{p}{a_1 + b_1 p},$$

где a_1 и b_1 - некоторые постоянные.

В случае $b_1 p \gg a_1$ $u \approx \frac{1}{b_1}$ т.е. скорость горения не зависит от давления.

Это экспериментально подтверждается наличием "плато" в законе горения $u(p)$ отдельных СТТ в ограниченном диапазоне давлений.

Существует предположение, что на скорость горения СТТ влияет не вся область превращения исходной смеси в конечные продукты сгорания, а только некоторая часть этой области, "зона влияния", примыкающая к поверхности и включающая поверхность горения. Характер смешения продуктов разложения окислителя ПХА и ГСВ, последовательность стадий и режим горения определяются размерами частиц ПХА. По мере увеличения размеров все большее значение приобретает газификация компонентов. Размер частиц окислителя определяет

масштаб пути перемешивания и тем самым время диффузии $\tau_{\text{диф}} \approx \frac{d_{\text{ок}}^2}{D}$,

где D - коэффициент диффузии.

Влияние кинетических факторов на скорость горения находит отражение в зависимости скорости горения от коэффициента обеспеченности топлива окислительными элементами α .

В одной из статистических моделей также учитываются гетерогенность структуры поверхности СТТ и тепловыделение на поверхности или под ней. Определяющая реакция протекает на поверхности раздела ПХА-ГСВ, в результате которой образуется плоское одиночное пламя в газовой смеси. Модель позволяет прогнозировать зависимость скорости горения от давления, температуру поверхности горения, тепловыделение в конденсированной фазе, которые согласуются с результатами экспериментов.

Другая статистическая модель базируется на нескольких типах пламен. Предполагается, что экзотермические реакции между продуктами разложения протекают в κ -фазе, газообразные продукты реагируют в γ -фазе. При низком давлении рассматриваются три вила пламени: первичное пламя между продуктами разложения окислителя и связующего, пламя окислителя и конечное диффузионное пламя между продуктами двух других пламен. Эта модель предсказывает зависимость скорости горения от содержания окислителя в топливе и от начальной температуры заряда, среднюю температуру поверхности и расстояние до фронта пламени. Модель несколько завышает влияние размера частиц окислителя по сравнению с экспериментом.

Наряду с рассмотренными разработаны модели горения СТТ с компонентами, сильно различающимися по величине скоростей выгорания или температур поверхности. Если скорость выгорания частиц окислителя известна (например, достаточно крупные частицы ПХА или нитраминов) или она очень большая по сравнению со скоростью выгорания ГСВ, то для вычисления скорости горения применяют осреднение по времени (последовательное): частицы окислителя при горении попадают в поле зрения исследователя одна за другой. Такие модели осреднения называют эстафетными. В одном из первых подходов средняя линейная скорость определялась как отношение некоторого характерного расстояния, взятого по нормали к средней поверхности, ко времени, в течение которого это расстояние будет пройдено горячей поверхностью. В качестве такого расстояния выбран диаметр D_0 одной частицы окислителя вместе с толщиной d_r относящегося к этому зерну слоя ГСВ. Если средние скорости выгорания окислителя и ГСВ равны U_0 и U_r , то среднюю скорость горения СТТ рассчитывают по формуле

$$u = \frac{D_0 + d_r}{(D_0 / U_0 + d_r / U_r)}$$

При $U_0 \gg U_r$ $u \approx U_r (1 + D_0 / d_r)$, т.е. скорость горения СТТ лимитируется медленным выгоранием ГСВ. В противоположном случае при $D_0 / U_0 \gg d_r / U_r$ $u \approx U_0 (1 + d_r / D_0)$.

Эстафетный подход использован для СТТ с ПХА и активным ГСВ, способным к самостоятельному горению. Скорость горения рассчитывают по зависимости

$$\frac{1}{u} = \left(\frac{\varepsilon'}{u_0} \right) + \left(\frac{1 - \varepsilon'}{u_r} \right),$$

где ε - объемная доля части СТТ, сгорающей со скоростью u_0 .

Предполагается, что с такой скоростью, горит не только ПХА, но и часть ГСВ толщиной η вокруг каждого кристалла ПХА. Расчет по этой модели для СТТ на октогене хорошо согласуется с экспериментом.

Следует отметить ограниченную применимость предыдущей эстафетной модели при $D_0/u_0 \gg d_r/u_r$. Неравенство требует $u_r \geq u_0$. Однако, если ГСВ горит в полтора-два раза быстрее окислителя, эстафетный подход неправилен, так как горение уходит вперед по ГСВ, а негоревший окислитель выбрасывается в газовую фазу.

Осреднение скорости горения по времени используют такие в моделях горения СТТ, содержащих полидисперсный окислитель. При этом расчет ведут по времени прохождения волны горения через встречающиеся на пути частицы i -й узкой фракции и "присвоенную" ей объемную долю ГСВ.

В полидисперсных моделях используют также осреднение скорости по поверхности горения:

$$u_M S = \sum_i (u_M \cdot \Delta S)_i ; S = \sum_i \Delta S_i ,$$

где u_M - массовая скорость горения;

S - площадь плоского сечения образца;

$(u_M \cdot \Delta S)_i$ - "мгновенный" поток массы от частиц окислителя и ГСВ, занимающих "присвоенную" этой частице долю поверхности с проекцией ΔS_i на сечение S образца.

В заключение отметим, что теоретические представления о горении СТТ еще не развиты в полной мере, о чем свидетельствует ограниченное число количественных моделей для многих реальных композиций топлив различной природы.

Некоторые отдельные черты механизма горения СТТ рассмотрены в п. 3.5.2.

Зависимость скорости горения от различных факторов

Совокупность большого числа факторов, влияющих на скорость горения ТРТ, принято условно подразделять на "внутренние", присущие самому топливу, и "внешние" - условия, в которых горит заряд. "Внутренними" факторами являются химический состав (химическая природа и содержание компонентов) и структура топлива. Структура формируется полимерной матрицей и в результате внутрифазного и межфазного взаимодействия компонентов в процессе изготовления топливной массы и формования зарядов. В целом структура определяет в основном плотность и механические характеристики ТРТ. Влияние ее на баллистические характеристики менее существенно. Зависимость линейной скорости горения от плотности очевидна из того, что массовая скорость горения u_M связана с линейной u_L через плотность $u_M = \rho u_L$. При равных u_M линейная скорость тем больше, чем меньше плотность. Изменение плотности заряда ТРТ может быть обусловлено преимущественно технологическими факторами, приводящими, например, к появлению пор и др.

К внешним условиям, влияющим на скорость горения, относят давление в камере сгорания и характер изменения его во времени, начальную температуру заряда, скорость потока продуктов сгорания вдоль горячей поверхности, уровень напряженно-деформированного состояния и др.

Зависимость скорости горения от внутренних факторов

Баллистические ТРТ. Основными компонентами состава ВТРТ и порохов являются нитраты целлюлозы (преимущественно коллоксилин) и пластификатор. Интегральной характеристикой коллоксилина, от которой зависит скорость горения топлива, является его неоднородность. Она обусловлена различием степени полимеризации и измельчения волокон, характера распределения функциональных групп, содержанием низкомолекулярных фракций и др. Эти факторы влияют на пластификацию коллоксилина, структуру топлива и, как следствие, скорость горения. В большинстве случаев изменение скорости горения ВТРТ из-за неоднородности НЦ не превышает 10%.

Влияние пластификаторов более существенно, что обусловлено значительным различием их основных характеристик, прежде всего термодинамических и кинетических. В общем случае это связано с тем, что характеристики влияют на скорость тепловыделения в зоне химических реакций, которая в соответствии с механизмом горения и определяет скорость горения БТРТ. Так, например, экспериментально установлено, что с увеличением теплоты сгорания ($Q_{вж}$) или термохимической константы пластификатора (β) при одинаковом содержании его скорость горения топлива увеличивается.

В широком диапазоне изменений концентраций различных пластификаторов двойные системы НЦ+пластификатор при равных $Q_{вж}$ имеют разные скорости горения, что, по-видимому, обусловлено также различием их кинетических характеристик (рис.3.26). Так, азидосодержащие пластификаторы (R-N=N=N) несмотря на снижение теплопроизводительности топлива при введении их взамен нитроэфиров, существенно повышают скорость горения.

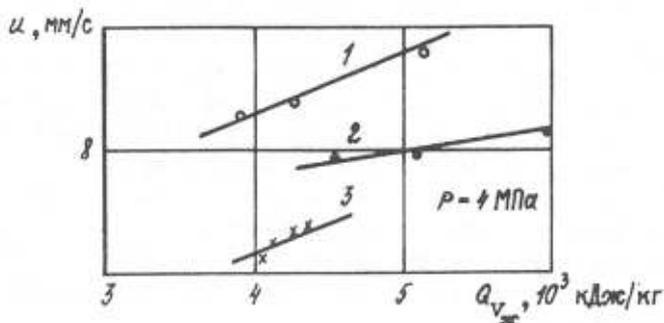


Рис.3.26. Зависимость скорости горения НЦ с пластификатором от теплопроизводительности системы и природы пластификатора:
1 - НГЦ; 2 - нитроизобутилглицеринтринитрат; 3 - ДНДЭГ

Непосредственное влияние на скорость горения топлива оказывает собственная скорость горения пластификатора. Например, при замене части нитроэфира на линейные нитрамы, динитротолуол, имеющие более низкие скорости горения, чем нитроглицерин, скорость горения топлива уменьшается (рис.3.27).

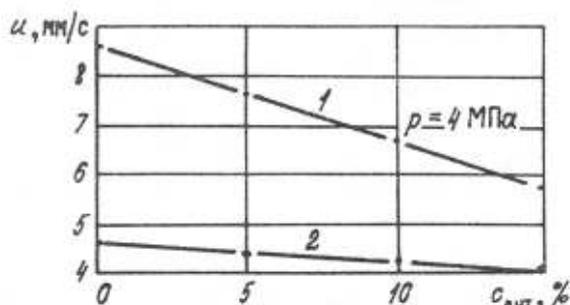


Рис.3.27. Зависимость скорости горения системы НЦ+нитроэфир+ДНТ от содержания ДНТ, видимого взамен нитроэфира:
1 - НГЦ; 2 - ДНДЭГ

Влияние энергетических добавок (металлического горючего, МВВ) на скорость горения БТРТ неоднозначно и зависит от характеристик базового состава (теплопроизводительности, скорости горения и до.), а также содержания и фракционного состава добавок. Например, сплав алюминия с магнием ПАМ-4 ($d \approx 15$ мкм) уменьшает скорость горения топлива при $Q_{вж} < 3500$ кДж/кг, а при $Q_{вж} \geq 4200$ кДж/кг - увеличивает. Уменьшение размера частиц сплава может приводить к увеличению скорости горения топлив и с низкой теплопроизводительностью. При введении 25% гексогена ($> 100\%$) $Q_{вж}$ топлива увеличивается на 6%, а скорость горения уменьшается на 25%.

Неоднозначность влияния энергетических добавок на скорость горения БТРТ объясняется на основании представлений о механизме их горения. Если условия в реакционной зоне конденсированной фазы, а также термические, кинетические характеристики и дисперсность добавок таковы, что в результате их действия увеличивается скорость тепловыделения в к-фазе, то скорость горения

увеличивается и наоборот. Так, гексоген более термостоек, чем основа топлива НЦ+пластификатор, и не успевает реализовать свои энергетические возможности в реакционном слое, а лишь поглощает тепло на нагрев и фазовые превращения. Дополнительный тепловой поток из последующих зон в результате разложения гексогена не компенсирует теплотрат в к-фазе.

Металлическое горючее в зависимости от параметров процессов в к-фазе и свойств частиц металла либо увеличивает скорость тепловыделения и соответственно скорость горения в результате окисления (например, если частицы достаточно малы), либо является теплопоглотителем в к-фазе и уменьшает скорость горения в случае крупных частиц. Более подробно влияние металлического горючего рассмотрено на примере СТРТ.

Смесевые ТРТ. Основу СТРТ как гетерогенных систем составляют окислитель, ГСВ и металлическое (металлсодержащее) горючее. Влияние свойств этих компонентов как внутреннего фактора на баллистические характеристики СТРТ наиболее существенно.

Влияние свойств окислителя. Экспериментальные исследования свидетельствуют, а теоретические представления о механизме горения СТТ предполагают и объясняют зависимость скорости горения топлива от свойств окислителя, массовая доля которого в составе наибольшая. На рис.3.28 показана зависимость скорости горения безметалльных составов на основе бутаденизопренового каучука от природы монофракционного (<50 мкм) окислителя. Независимо от содержания ГСВ исследованные окислители по степени влияния на скорость горения располагаются в следующий ряд:

$$\text{ПХК} > \text{ПХА} > \text{АДН} > \text{НА}$$

В случае использования крупного окислителя (160...315 мкм) при содержании его в топливе 80% состав с АДН горит с большей скоростью, чем с ПХА (рис.3.29):

$$\text{ПХК} > \text{АДН} > \text{ПХА} > \text{НА}$$

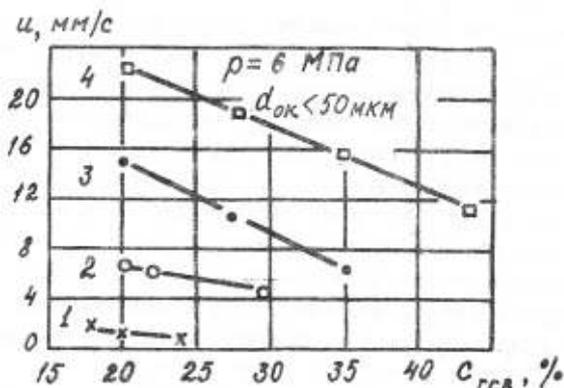


Рис. 3.28. Зависимость скорости горения СТТ от природы окислителя и содержания ГСВ:

1 - НА; 2 - АДН; 3 - ПХА; 4 - ПХК

Можно было бы предположить, что основное влияние на скорость горения СТРТ оказывает содержание в окислителе окислительных элементов и, как следствие, величина коэффициента α топлива. Однако экспериментальные данные, приведенные на рис.3.30, не подтверждают это.

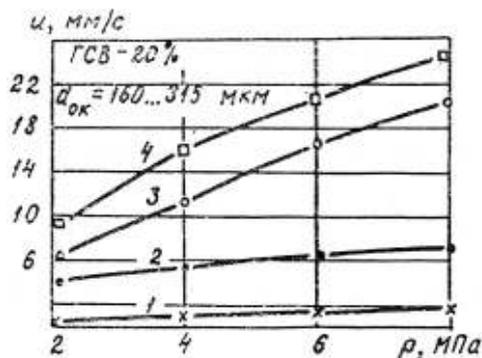


Рис. 3.29. Зависимость скорости горения СТТ от природы окислителя и давления:

1 - НА; 2 - ПХА; 3 - АДН; 4 - ПХК

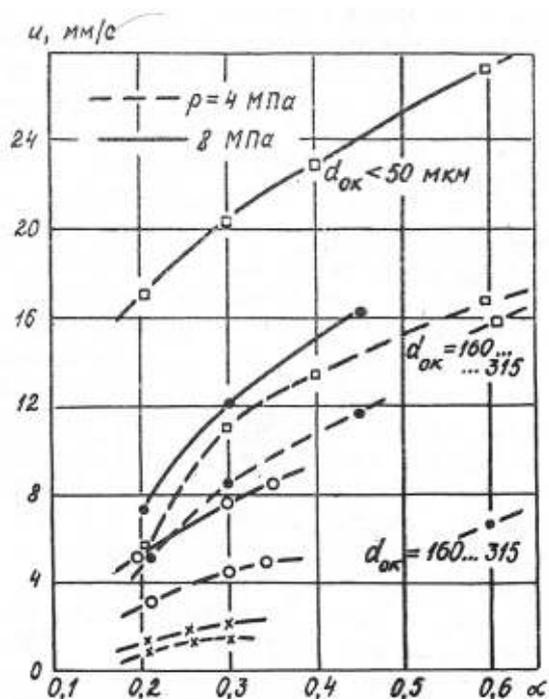


Рис.3.30. Зависимость скорости горения СТТ от природы окислителя и коэффициента α :
 -x- - НА; -o- - АДН; -●- - ПХА; -■- - ПХК.

Как при равной массовой доле окислителя, так и при равных значениях α в исследованном диапазоне значений скорости горения топлив с различными окислителями существенно различны. В соответствии с представлениями о механизме горения СТРТ наряду с $\alpha_{ок}$ существенное влияние на скорость тепловыделения в ведущих зонах (на границе между 2-й и 3-й) оказывают термические, термодинамические, кинетические и другие характеристики окислителей. Так, более высокая скорость горения топлива с ПХК по сравнению с ПХА может быть объяснена тем, что поверхность горения составов с ПХК - "мокрая" (что связано с плавлением продукта разложения KCl при 1044K), а с ПХА - "сухая" для углеводородных ГСВ. В этой связи для топлив с плавящимися ПХК в жидкой фазе происходит предварительное перемешивание продуктов разложения окислителя ($t_{разл} = 800$ K) и связующего перед поступлением их в газовую фазу, а для топлив с неплавящимся ПХА перемешивание в основном происходит вне поверхности горения, в газовой фазе. Как следствие, в первом случае реализуется более высокая скорость тепловыделения и соответственно более высокая скорость горения топлива с ПХК.

Бесхлорные окислители - нитрат аммония, АДН, по сравнению с перхлоратами обладают общим свойством - низкой окислительной активностью продуктов разложения. Наряду с этим они существенно отличаются от перхлоратов и друг от друга термохимическими характеристиками и уровнем собственной скорости горения. Так, температура разложения NH_4NO_3 в отличие от перхлоратов значительно ниже температуры разложения типовых связующих. Образующиеся продукты разложения нитрата вступают во взаимодействие с ГСВ и продуктами его пиролиза только в поверхностном слое, что приводит к образованию теплоизолирующего пористого углеродного каркаса на поверхности горения топлива. Эти особенности NH_4NO_3 наряду с низкой собственной скоростью горения (при $p > 6$ МПа $u \sim 1...2$ мм/с, а при $p < 6$ МПа - не горит) и объясняют низкую скорость горения СТРТ на его основе.

Окислитель АДН в отличие от НА имеет высокую собственную скорость горения ($u_B \approx 20$ мм/с), что наряду с низкой температурой разложения по сравнению с ГСВ предопределяет эстафетный механизм горения и сравнительно высокую скорость горения топлива. В отличие от перхлоратов скорость горения АДН и топлив на его основе с увеличением размера частиц увеличивается. По этой причине при $d_{ок} < 50$ мкм скорость горения СТТ с ПХА больше скорости горения топлива с АДН, а при $d_{ок} \approx 160...315$ мкм наоборот.

В качестве окислителей СТРТ следует рассматривать и циклические нитрамыны, в частности октоген. Из-за низкого содержания окислительных элементов ($\alpha = 0,67$) октоген в количестве до 40% используют совместно с ПХА. С учетом более низкой окислительной активности продуктов разложения октогена по сравнению с ПХА и способности к самостоятельному горению ($u_4 \approx \text{мм/с}$) влияние его в сочетании с ПХА на скорость горения СТРТ определяют вкладом в тепловой баланс базовой подсистемы ПХА+ГСВ, зависящим от дисперсности и содержания октогена в топливе, а также уровнем скорости горения базы. Так, например, введение полифракционного октогена (10...700 мкм) до 30% в топливо с медленногорящей базой практически не влияет или слабо снижает скорость горения, а мелкодисперсного (менее 15 мкм) - несколько ее увеличивает (до ~ 30%).

В случае быстрогорящей базы октоген с размером частиц - 160...315 мкм при низких давлениях уменьшает, а при повышенных - увеличивает скорость горения. Замена крупного (~600 мкм) на более мелкий (~100 мкм) продукт действует так же, как и на топливо с медленногорящей базой. Эти данные свидетельствуют о том, что частицы октогена в зависимости от их размера и условий горения, могут выступать как теплопоглощающими, так и быстрогорящими компонентами, влияющими на скорость горения топлива посредством совместного сгорания с базовой подсистемой.

Влияние природы окислителей на скорость горения СТРТ с "активными" ГСВ практически такое же, как и с "инертными". Положение их в ряду активностей зависит от собственной скорости горения АГСВ.

В заключение следует сказать, что существует гипотеза, согласно которой порядок скорости горения СТРТ, содержащих традиционные ГСВ и окислители, может быть найден, исходя из энергии активации реакции термического разложения окислителя. Данные, приведенные на рис.3.31, в основном подтверждают это предположение для безметалльных СТРТ и безметалльных перхлоратов. Однако скорость горения СТРТ на основе перхлоратов металлов не подчиняется общей закономерности. Предполагается, что это связано с повышенным тепловыделением у поверхности горения СТРТ с металлсодержащими окислителями, что вызывает увеличение скорости горения.

Влияние свойств горючего-связующего. Согласно представлениям о механизме горения СТРТ термостойкость и скорость разложения ГСВ определяют эффективную концентрацию окислителя в реакционных зонах и тем самым влияют на скорость горения топлива. Наряду с этим скорость горения в значительной мере зависит от химического и фазового состава продуктов разложения связующего, их реакционной активности.

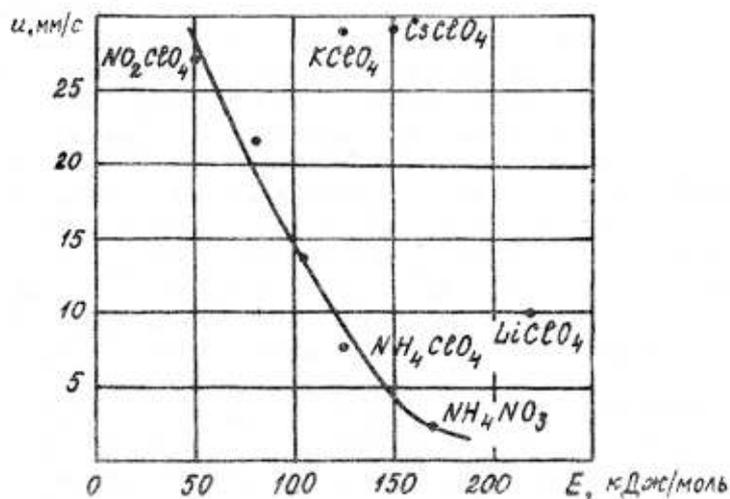


Рис.3.31. Зависимость скорости горения СТТ от энергии активации термического разложения окислителей ($p = 7 \text{ МПа}$)

В табл.3.10 приведены температуры начала интенсивного разложения $T_{\text{НИР}}$ некоторых полимеров и скорости горения топлив на их основе и ПХА. Они свидетельствуют об устойчивой тенденции к увеличению скорости горения СТРТ с уменьшением термостойкости связующего. "Аномальный" эффект с -NH- содержащим ГСВ объясняют экзотермическим характером его разложения.

Таблица 3.10

Зависимость скорости горения СТТ ($p = 7$ МПа) от температуры начала интенсивного разложения ГСВ

Полимер	Характеристика	
	$T_{\text{НИР}}, ^\circ\text{C}$	$u_0, \text{мм/с}$
Полиуретан	Более 350	5,6
Сополимер бутадиена и акриловой кислоты	300	7,6
Полисульфид	150	12,7
Нитраты целлюлозы	90	16,5
Силикон	75	
НН - содержащий	100...200	Более 25

Аналогичные зависимости получены в результате изучения кинетики и состава продуктов разложения традиционных полимерных связующих. Так, по величине константы скорости разложения ГСВ располагаются в следующий ряд: тиokol (НВТ) > полиэтиленимин (ПЭИ) > бутылкаучук (БК) > бутадиеновый каучук (СКД) > бутадиеннитрильный каучук (СКН-10) > полифурит (ПФ).

О реакционной способности продуктов разложения ГСВ можно косвенно судить по их воспламеняемости. Наибольшую температуру самовоспламенения ($400...600^\circ\text{C}$), узкие концентрационные пределы и высокие температуры вспышки имеют ароматические углеводороды, преобладающие в продуктах разложения бутадиеновых каучуков. Значительно ниже температура самовоспламенения нафтеновых и непредельных углеводородов ($260...380^\circ\text{C}$), а также -NH и -SH -содержащих соединений ($110...250^\circ\text{C}$), характерных для ПЭИ и НВТ.

Данные по скорости горения перхлоратных составов (рис.3.32) подтверждают тенденцию к увеличению скорости горения топлив с увеличением скорости газификации и реакционной способности продуктов разложения традиционных связующих.

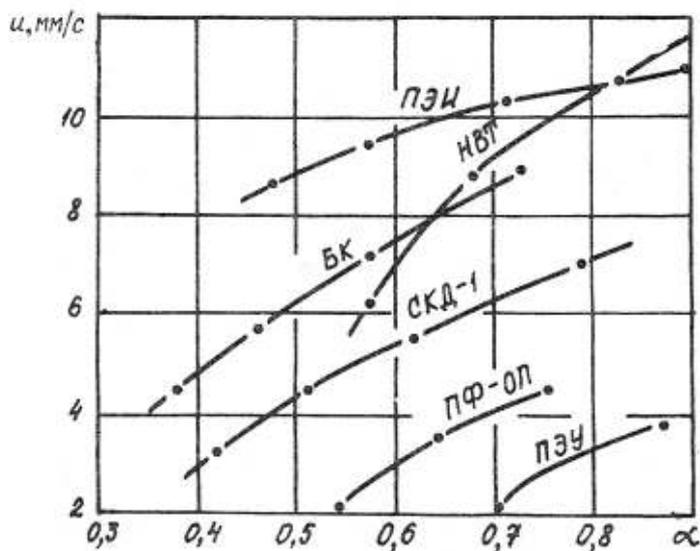


Рис.3.32. Зависимость скорости горения перхлоратных СТТ от коэффициента α и природы ГСВ ($p = 4$ МПа)

В отличие от других связующих для полиуретановых составов с ПХА без металла наблюдается уменьшение скорости горения с ростом давления ($p > 2$ МПа) вплоть до прекращения горения. В связи с тем, что при разложении полиуретанов образуется углекислый газ, предполагается, что при некотором критическом давлении могут создаваться огнегасительные концентрации CO_2 . По мнению других авторов, погасание топлива при $p > p_{\text{кр}}$ обусловлено чисто физическими процессами. Если связующее разлагается при низких температурах с образованием жидких продуктов ("плавится"), то они могут "залить" горящую поверхность и привести к временному затуханию окислителя и топлива в целом, особенно если окислитель высокодисперсный.

При введении в состав полиуретановых СТРТ алюминия и катализатора Fe_2O_3 уменьшение скорости горения и погасание при $p > 2$ МПа не наблюдаются.

Установление количественной взаимосвязи термостойкости ГСВ и скорости горения СТРТ на их основе, а также выяснение причин отсутствия в некоторых случаях указанной корреляции может быть осуществлено при использовании модели горения С. Германса. Модель учитывает не только кинетику разложения отдельных компонентов, но и кинетику гетерогенных реакций на поверхности топлива между газообразными продуктами разложения окислителя и еще не разложившимся полностью ГСВ. Исследования уравнения Германса для скорости горения показывают, что при различных значениях энергии активации гетерогенной реакции E_p , температуры поверхности $T_{п}$, характеристик окислителя, скорости термического разложения связующего лишь для низких значений $T_{п}$ и высоких E_p наблюдается некоторое повышение скорости горения при снижении термостойкости ГСВ.

При фиксированных значениях диаметра частиц окислителя и параметра его воспламеняемости K_0 скорость горения топлива зависит главным образом от температуры поверхности и реакционной способности связующего в среде газообразных продуктов разложения окислителя. В случае крупного ($d = 500$ мкм) окислителя высокий уровень скорости горения топлива можно достигнуть при использовании компонентов, обеспечивающих различный уровень $T_{п}$ если E_p невелика. Однако при низких $T_{п}$ высокую скорость горения обеспечивают лишь топливные пары с низкой E_p . При высокой $T_{п}$ высокая скорость горения достигается с помощью компонентов, имеющих низкую реакционную активность (высокую E_p). С уменьшением размера частиц окислителя влияние $T_{п}$ на скорость горения топлива возрастает.

Характеристики ГСВ, определяющие скорость горения СТРТ, существенным образом зависят не только от свойств полимерной основы, но и свойств пластификатора. В наибольшей степени эта зависимость характерна для связующих с высокомолекулярной основой (БК, СКД и др.), в которых содержание пластификатора достигает 85%. Так, инертные углеводородные соединения (ДБС, ДБФ, ДОС, ТМ), отличающиеся сравнительно низкой активностью в окислительных процессах и высокой термостойкостью, предопределяют и пониженный уровень скорости горения СТРТ. Наличие в молекуле пластификатора энергоемких и каталитически активных группировок (атомов, например, Fe и др.) приводит к повышению скорости горения. Так, например, при введении в топливо в качестве пластификатора до 8% жидких производных ферроцена (диэтилферроцен или др.) взамен инертного углеводорода можно увеличить скорость горения в 3...3,5 раза. Замена "инертного" пластификатора на "активный", способный к самостоятельному горению, например нитроэфир, также приводит к повышению скорости горения топлива.

Влияние свойств металлического горючего. Согласно тепловой теории влияние металла на скорость горения СТТ объясняется воздействием его преимущественно на температуру в зонах горения. В зависимости от свойств металла и параметров процесса горения базовой композиции (температура, давление, состав продуктов сгорания) он может выступать или как тепловыделяющая, или как теплопоглощающая добавка. Этим и обусловлено в общем случае неоднозначное влияние металла на скорость горения топлива.

Для конкретного вида металла скорость горения топлива в большей степени зависит от его дисперсности и в меньшей степени - от его содержания, коэффициента обеспеченности топлива окислительными элементами, дисперсности окислителя и других факторов.

На рис.3.33 представлены данные по скорости горения тройной смеси, состоящей из двух газифицирующихся (окислитель $KClO_4$ и битум-связующее) и третьего нелетучего высокоэнергетического компонента - металлического горючего - вольфрама. В этом случае в ведущей зоне горения одновременно протекает гомогенная реакция в смеси продуктов газификации и гетерогенная реакция на частицах металла. График иллюстрирует зависимость относительной скорости горения этой системы от дисперсности металла:

$$z = \frac{u}{u_0},$$

где u_0 - скорость горения смеси без металла;

u - скорость горения с металлом; качественный характер зависимости z (d_M) для NH_4ClO_4 , Al и других компонентов сохраняется.

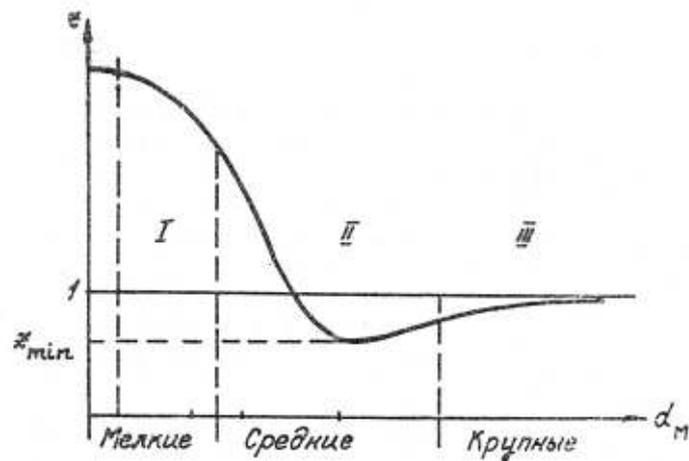


Рис. 3.33. Влияние размера частиц металла на относительную скорость горения смеси газифицирующегося окислителя и горючего.

Объяснение ее состоит в следующем. При достаточно крупных частицах металла (область III) $z \leq 1$, потому что они могут сгорать лишь далеко за фронтом горения продуктов газификации окислителя и связующего (вне зоны влияния) и не могут передавать исходной смеси сколько-нибудь значительную часть тепла. Из-за больших размеров частиц затраты тепла на их прогрев и фазовые превращения до окончания взаимодействия газифицирующихся компонентов такие будут невелики. В результате скорость горения тройной смеси будет несколько ниже, чем скорость горения двойной смеси (окислителя и связующего). Она соответствует скорости объемного тепловыделения при взаимодействии продуктов газификации горючего и связующего в условиях несколько пониженной температуры по сравнению с двойной смесью ($z \leq 1$).

Если частицы металла достаточно мелкие (область I) и могут сгорать между поверхностью конденсированной фазы и фронтом горения двойной смеси (в зоне влияния), то взаимодействие компонентов будет идти в две пространственно раздельные стадии: сначала частицы реагируют с продуктами газификации окислителя, а затем происходит реакция между продуктами газификации связующего и оставшейся частью продуктов газификации окислителя. Последняя реакция по-прежнему остается ведущей, но происходит уже при более высокой температуре (в результате сгорания частиц металла) и при ином составе газов. Поэтому скорость горения состава с металлом выше, чем без него ($z > 1$).

При некотором среднем размере частиц металла (область II), когда зона горения продуктов газификации и зона горения частиц металла пространственно не разделяется, скорость горения топлива будет зависеть от скорости объемного тепловыделения в результате протекания как гомогенной, так и гетерогенной реакции. При этом если снижение температуры в ведущей зоне за счет теплопоглощения частицами металла будет превосходить повышение температуры за счет частичного сгорания этих частиц и суммарная скорость тепловыделения будет меньше, чем в отсутствие частиц, то z может стать меньше единицы. Наличие минимума на кривой $z(d_m)$ проверено косвенным путем: при постоянном размере частиц повышалось давление в камере сгорания. При этом z уменьшалось, по-видимому, в связи с тем, что частицы становились как бы "крупнее" по отношению к толщине зоны горения двойной смеси (уменьшается с ростом давления).

Некоторое повышение скорости горения при увеличении диаметра частиц металла (от z_{\min} до $z \approx 1$) и последующее ее постоянство могут быть обусловлены также тем, что при достаточно больших размерах частиц помимо молекулярной диффузии начинает играть существенную роль конвективное перемешивание. В этом случае коэффициенты массо- и теплообмена растут с увеличением диаметра, следовательно, увеличивается объемная скорость тепловыделения и компенсируются тепловые потери на нагрев частиц металла.

Специальные экспериментальные исследования механизма горения СТТ в основном подтверждают положения тепловой теории о влиянии свойств металлического горючего на скорость горения топлив. Так, например, при беспламенном горении СТТ в вакууме металл начинает реагировать в реакционном слое конденсированной фазы с положительным тепловым эффектом. В результате

гетерогенных реакций в этих условиях окисляется около 3...4% алюминия и 5...7% магния (от всего металла в топливе) в зависимости от размера частиц металла, это приводит к росту температуры поверхности, а следовательно, и скорости реакций между продуктами разложения окислителя и связующего. При прочих равных условиях, по-видимому, чем больше металла реагирует в конденсированной фазе и вблизи поверхности горения, тем больше будет скорость горения топлива.

Количество прореагировавшего металла определяется его химической природой, размером и формой частиц и соответственно такими характеристиками, как энергия активации и температура воспламенения (вспышки), скорость горения, способность к агломерации и др.

По теории горения металлов эти характеристики определяются прежде всего соотношением температур плавления и кипения металлов и их оксидов, а также соотношением объемов их частиц.

Величины энергии активации и температуры вспышки для некоторых металлов приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Энергия активации и температура вспышки некоторых металлов

Металл	Характеристика		
	$t^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$E, \text{кДж/моль}$	$t_{\text{всп}}, ^{\circ}\text{C}$
Al	350...475	95,3	1600
Be	350...950	210,3	2300
Mg	-	67,7	650
B	-	-	1700
Zr	200...425	76,5	-
Ti	350...600	108,7	-

По данным табл.3.11 можно заключить, что при прочих равных условиях влияние Mg и Zr на скорость горения СТТ по сравнению с Al и Al по сравнению с Be и Ti может быть более существенным. Экспериментальные данные в некоторых случаях подтверждают этот вывод. В табл.3.12 приведены относительные изменения скорости горения модельного СТТ на основе битума при введении 13,1% различных металлов и бора. Из них следует, что при примерно равном диаметре частиц скорость горения состава с Mg независимо от вида окислителя выше скорости горения состава с Al.

Однозначный вывод о степени влияния других металлов и бора сделать трудно из-за значительного различия размеров частиц. В то же время, несмотря на то, что частицы Zn примерно в 2 раза меньше, чем частицы Mg и Al, скорость горения топлива при введении Zn в общем случае практически не изменяется. Влияние бора, несмотря на десятикратное уменьшение размера частиц по сравнению с Mg, менее существенно, чем влияние Mg.

Таблица 3.12

Влияние металлов на скорость горения СТТ

Металл	$d_m, \text{мкм}$	СТТ с ПХА при $p, \text{МПа}$		СТТ с ПХК при $p, \text{МПа}$	
		1	5	1	5
Mg	10	1,58	1,30	1,72	1,13
Al	12	1,29	1,14	1,20	1,06
Ti	16	1,0	1,05	1,07	0,95
Zn	6	0,88	0,92	1,08	1,08
B	1	1,20	1,27	1,84	1,20

Отсутствие ощутимого влияния, Ti на скорость горения обусловлено, по-видимому, не сравнительно большим размером частиц, а высокой (по сравнению с Mg и Al) энергией активации воспламенения (см. табл.3.11).

Влияние дисперсности и других характеристик металлического горючего, а также его количества на скорость горения перхлоратаммониевых СТТ в наибольшей степени изучено для алюминия. Для бутилкаучуковых СТТ (состав 85/15) установлено, что с увеличением содержания алюминия АД-1 взамен ПХА скорость горения и ее зависимость от давления монотонно снижаются. Если АД-1 вводить взамен ГСВ (состав 70/30), скорость горения топлива увеличивается. Такой характер действия Al обусловлен влиянием его на коэффициент обеспеченности

топлива окислительными элементами α : в первом случае α уменьшается, во втором - возрастает.

При сохранении α или соотношения ПХА/ГСВ постоянными влияние содержания Al на скорость горения также может быть неоднозначным, так как зависит от дисперсности Al, состава топлива (величины α , наличия модификаторов горения) и других Факторов.

Влияние размера частиц Al (18%) на скорость горения полубутадиенового топлива типового состава приведено в табл.3.13.

Из данных табл.3.13 следует, что с уменьшением размера частиц Al (в исследованном диапазоне) скорость горения увеличивается. Замена стандартных порошков с $d \approx 5...35$ мкм на ультрадисперсные с $d \approx 0,1...0,2$ мкм приводит к повышению скорости горения в 2...3 раза.

Таблица 3.13

Зависимость скорости горения полибутадиенового СТТ от диаметра частиц алюминия и давления

d, мкм	u, мм/с, при p, МПа				$\Delta u/u \cdot 100$, %, при p, МПа			
	2	4	6	8	2	4	6	8
15...35	5,2	6,8	8,2	9,5	-	-	-	-
5...25	8,3	10,6	12,4	13,6	60	55	51	43
0,20...0,57	12,7	17,6	22,1	26,0	144	158	170	174
0,10...0,22	14,7	19,4	23,7	28,5	178	186	189	200

Наличие модификаторов горения в составе СТТ, как было отмечено ранее, приводит к изменению состава продуктов и скорости превращения основных компонентов, а в результате - и скорости горения топлива. Эти факторы обуславливают также изменение характера и степени влияния Al на скорость горения. Так, скорость горения топлива без катализатора при введении до 7% Al ($d=15...35$ мкм) несколько уменьшается, а при более 7% - возрастает. В присутствии катализатора скорость горения увеличивается во всем диапазоне изменения, содержания Al. При этом эффективность действия Al в катализированном топливе на 10...20% выше, чем в топливе без катализатора.

Аналогичный характер влияния Al на скорость горения наблюдается и для других составов СТТ. Специальные экспериментальные исследования процесса горения СТТ с Al подтверждают гипотезу о механизме действия металлов на скорость горения. Так, с помощью метода "горячего блока" определена энергия активации воспламенения топлив с различной дисперсностью в диапазоне температур 400...600°C. Установлено, что с уменьшением размера частиц Al время задержки воспламенения и энергия активации уменьшаются.

Одна из особенностей горения металлизированных СТТ - укрупнение частиц металла в результате слипания и слияния на поверхности горения (агломерация). На степень агломерации металла оказывают влияние многие факторы: природа окислителя, ГСВ и их соотношение, дисперсность металла и окислителя, давление в камере сгорания и др. При прочих равных условиях одним из определяющих факторов является скорость горения топлива.

Степень агломерации влияет также на скорость и полноту сгорания металла и скорость горения топлива в целом. Этим, по-видимому, и обусловлено более эффективное воздействие Al на скорость горения СТТ с катализаторами. Так, например, в результате определения оптическим методом максимальной температуры пламени T_{MAX} ($p = 0,1$ МПа) при горении СТТ с Al установлено, что в присутствии катализатора (Fe_2O_3 , $CuO \cdot Cr_2O_3$) она возрастает. Для составов с ингибитором LiF T_{MAX} уменьшается. Кинематографирование пламени показало, что в присутствии катализаторов, в частности $CuO \cdot Cr_2O_3$, резко уменьшается количество треков горящих частиц Al. Для топлив с ингибитором горения LiF, наоборот, количество треков увеличивается.

Зависимость, скорости горения от внешних факторов

Влияние скорости потока продуктов сгорания. Практика разработки первых реактивных снарядов в 30-е годы выявила некоторые особенности внутренней баллистики полужамкнутого пространства (реактивной камеры). Одна из особенностей состояла в том, что фактическое давление в камере сгорания в отдельных случаях превосходило в два раза давление, рассчитанное по формуле Бори (см. п. 3.3.2). Эта формула получена в предположении стационарности процесса, т.е. равновесия между приходом газа из поверхности горения заряда S

и расходом через критическое сечение сопла $F_{кр}$. Считалось, что скорость горения топлива зависит только от его физико-химических свойств, давление по длине камеры не изменяется, а потери (материальные, тепловые, химические) отсутствуют. На практике оказалось, что, кроме отношения $F_{кр}/S$, существенное влияние на давление оказывает способ укладки пороховых шашек в камере сгорания (геометрические условия заряжания). Малое проходное сечение для продуктов сгорания в камере приводит к повышенному давлению по сравнению с давлением при более свободной укладке.

Ю.А. Победоносцев предположил, что влияние способа укладки шашек на давление есть влияние скорости движения, продуктов сгорания, и предложил критерий α , учитывающий это влияние ($\alpha = S/F$, где F - площадь проходного сечения).

Зависимость $p(\alpha)$ объяснялась, исходя из теории гидравлического сопротивления путей, по которым газ проходит от поверхности горения к соплу.

Я.Б. Зельдович доказал несостоятельность этой теории. Гидравлическое сопротивление является второстепенным фактором, влияющим на давление в камере сгорания, и не может объяснить зависимость давления от скорости движения продуктов сгорания. Согласно теории "раздувания" (турбулизации), предложенной Я.Б. Зельдовичем, увеличение давления с ростом α при $F_{кр}/S = \text{const}$ происходит из-за увеличения скорости горения топлива.

Справедливость теории "раздувания" подтверждается изменением формы цилиндрического заряда (пороховой трубки) в процессе горения. Часть трубки, расположенная у сопла и подвергающаяся наиболее интенсивному обдуву, благодаря "раздуванию" выгорает больше, чем задняя часть, выгоревшая в отсутствие обдува. В результате этого трубка становится конической, а вершина конуса (наружного) обращена к соплу.

Физическая сущность "раздувания" по Зельдовичу состоит в следующем. При небольших скоростях потока (малые α), когда зона прогрева помещается внутри ламинарного слоя, а турбулентный слой потока в зону реакций не проникает, условия протекания химических реакций существенно не изменяются. При быстром движении продуктов сгорания (большие α) турбулентный слой проникает в зону реакции. Турбулизация реакционного слоя газа увеличивает его эффективную теплопроводность, что приводит к увеличению теплопередачи к поверхности топлива и, как следствие, увеличению скорости горения.

Теория Зельдовича не исключает также дополнительную возможность возникновения "раздувания" вследствие увеличения скорости химических реакций газообразных продуктов в объеме реакционной зоны, приближения ее к поверхности горения и тем самым увеличения теплопередачи и скорости горения топлива.

В целом теория "раздувания" дает принципиальную физическую картину явления и правильный порядок величины прироста скорости горения топлива вследствие "раздувания". Применительно к заряду нитроцеллюлозных ТРТ было показано, что турбулентность проникает в реакционную зону при $\alpha > 100$. Для учета влияния скорости продуктов сгорания на скорость горения ТРТ был введен коэффициент "раздувания"

$$\varepsilon = \frac{u_w}{u_0},$$

где u_w и u_0 - скорость горения с учетом и без учета эффекта "раздувания" соответственно.

Наряду с теорией "раздувания" не исключена точка зрения, согласно которой уменьшение толщины свода заряда в потоке продуктов сгорания обусловлено механическим воздействием потока - эрозией. И.П. Граве и другие предполагали, что вихри турбулентного потока вырывают частицы пороха из поверхности заряда.

За рубежом для учета влияния скорости газового потока на скорость горения использовался термин "эрозионное горение", а для практических целей введен коэффициент эрозии, отличающийся только наименованием от коэффициента "раздувания".

Последующие исследования показали, что повышение давления в камере сгорания (увеличение скорости горения топлива) по причине эрозионного действия потока мало вероятно. Эрозия жидковязкого теплового слоя топлива высокоскоростным потоком не исключается, но она не является определяющей. По этой причине термин "турбулентное" горение более правильный, так как он в

большой степени отражает сущность физического явления, чем термин "эрозийное" горение.

Во многих экспериментальных исследованиях указывается на наличие пороговой скорости потока (W_{Π}), выше которой наблюдается турбулентное горение. Единого мнения о количественном значении и механизме ее возникновения не существует. В общем случае принято считать, что пороговая скорость турбулентного горения соответствует моменту проникновения турбулентных вихрей в пародымогазовую (смешанную) зону горения и зависит от состава топлива, а также от условий входа (степени возмущения) потока в канал заряда. При этом влияние второго фактора более существенно. В зависимости от условий входа потока пороговая скорость, например для баллистического топлива марки Н, может изменяться в диапазоне 140...200 м/с для канального заряда с бронированным передним торцом и до 10...20 м/с - для канального заряда с компенсатором в передней части.

Для медленногорящих топлив турбулентное горение проявляется в большей степени, чем у быстрогорящих (рис. 3.34), а для быстрогорящих пороговая скорость имеет более четко выраженное значение и зависит от давления. При высоких давлениях изменение состава и кислородного баланса СТТ оказывает сравнительно небольшое влияние на турбулентное горение, а при средних и низких - достаточно сильное.

Для расчета коэффициента турбулентности используют следующие эмпирические зависимости:

$$\varepsilon(\varpi) = \begin{cases} 1 + K_{\text{ж}}(\text{ж} - \text{ж}_{\Pi})\delta; \\ 1 + K_{\varpi}\sqrt{(\varpi - \varpi_{\Pi})}\delta; \\ 1 + K_I(I - I_{\Pi})\delta \end{cases}$$

где $K_{\text{ж}}$, K_{ϖ} , K_I - эмпирические коэффициенты;

ж_{Π} , ϖ_{Π} , I_{Π} - пороговые значения параметра Победоносцева, скорости продуктов сгорания и параметра:

$$I = I \left(\frac{\rho_T u_T}{\rho_G \varpi_G} \right)$$

δ - функция, принимающая следующие значения:

$$\delta = \begin{cases} 0, & \text{если } \text{ж} \leq \text{ж}_{\Pi} (\varpi \leq \varpi_{\Pi}), I \leq I_{\Pi} \\ 1 - & \text{иначе} \end{cases}$$

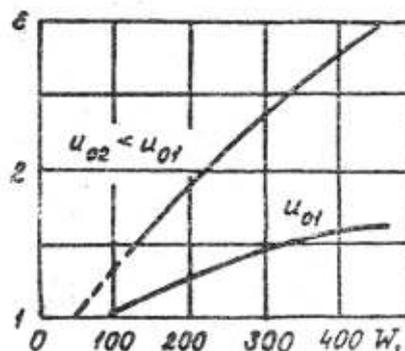


Рис. 3.34. Зависимость коэффициента турбулентности от скорости потока продуктов сгорания и скорости горения топлива (u_{01})

В связи с тем, что интенсивность конвективного теплообмена зависит от массовой скорости $\rho\varpi$, расчет $\varepsilon(\varpi)$ с помощью параметра I представляется физически более обоснованным. На рис. 3.35 представлена зависимость

$$\varepsilon = f \left[\frac{\rho\varpi}{(\rho\varpi)_{\text{кр}}} \right],$$

где $(\rho w)_{кр}$ - критическое значение массовой скорости потока, которое может быть достигнуто при числе Маха $M=1$.

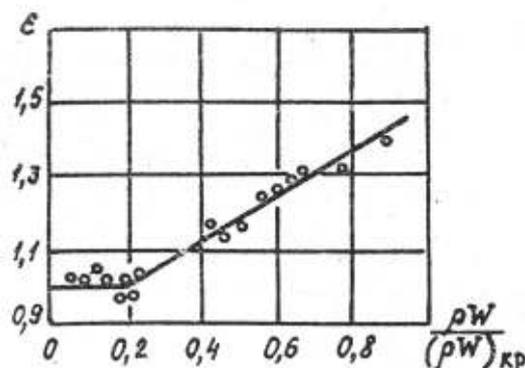


Рис.3.35. Зависимость коэффициента турбулентности от приведенной массовой скорости потока

Однако при выполнении проектных расчетов удобнее пользоваться параметром Победоносцева κ , который связан лишь с геометрическими размерами заряда РТТ. Для проведения проверочных расчетов истинное значение коэффициента турбулентности следует определять по моделям, адекватно отображающим физическую сущность увеличения скорости горения топлива.

Влияние перегрузок. Для стабилизации ракет применяют их закрутку, обеспечивающую создание гироскопических моментов, препятствующих увеличению угла атаки. При вращении составляющая вектора ускорения, направленная по нормали к оси вращения ракеты, достигает примерно $2000g$ и более. Вектор ускорения (перегрузка) может достигать значительной величины и в двигателях, используемых для маневра ракет. Практика отработки таких РДТТ показывает, что скорость горения топлива в поле ускорений может существенно отличаться от скорости горения в отсутствие перегрузок. При этом скорость горения зависит от уровня перегрузки и ориентации поверхности горения заряда по отношению к вектору силы инерции θ (рис. 3.36).

Если вектор направлен параллельно поверхности горения или по нормали от нее, то скорость горения практически не изменяется. Состав топлива также влияет на уровень изменения скорости горения. Основное влияние на увеличение

относительной скорости горения топлива $z = \frac{u_g}{u_0}$, где u_g и u_0 - скорости горения

под действием перегрузок и в их отсутствие соответственно) оказывают содержание в топливе алюминия и других твердых частиц (модификаторов, стабилизаторов горения, антислеживателей), их дисперсность, состав ГСВ и дисперсность окислителя в СТТ, а также уровень давления в камере сгорания. На рис. 3.37, 3.38 представлены данные о влиянии некоторых факторов на зависимость z от уровня нормальных перегрузок для металлизированных и безметаллических СТТ.

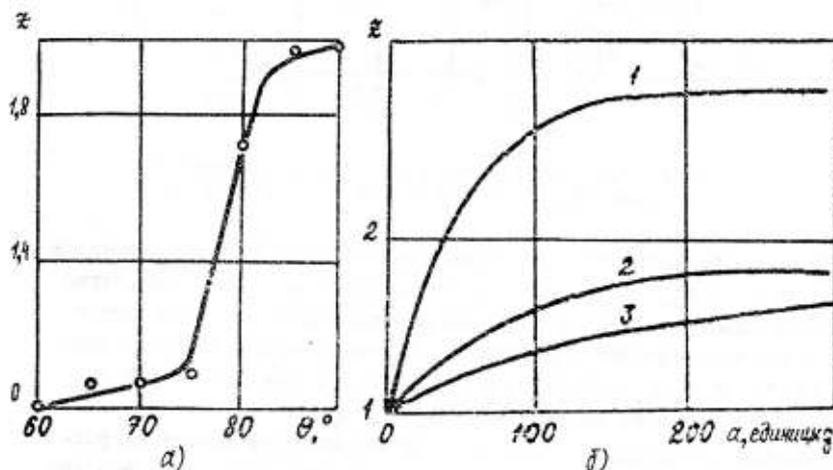


Рис.3.36. Зависимость относительного изменения скорости

горения СТТ от ориентации вектора силы инерции (а),
 нормальной перегрузки и состава топлива (б):
 а) полибутадиенового с 16% Al, а = 200г ; б) $\theta = 90^\circ$: $p = 3,5$ МПа; 1-18% Al ; 2-3% Al и $\sim 3\%$ PbO₂ ; 3-16% Al.

Горение ТРТ в поле ускорений имеет специфические особенности по сравнению со стационарным горением, так как массовые силы вносят изменения в структуру поверхности горения и параметры процессов, протекающих на этой поверхности.

При горении металлизированных топлив в поле ускорения, вектор которого направлен по нормам к поверхности горения, раскаленные частицы алюминия и агломераты удерживаются инерционными силами у поверхности, в результате увеличивается тепловой поток в конденсированную фазу, что и вызывает локальное увеличение скорости горения топлива. На поверхности горения под действием раскаленных частиц образуются кратеры, что приводит к увеличению площади эффективной поверхности горения и, следовательно, давления в камере сгорания РДТТ.

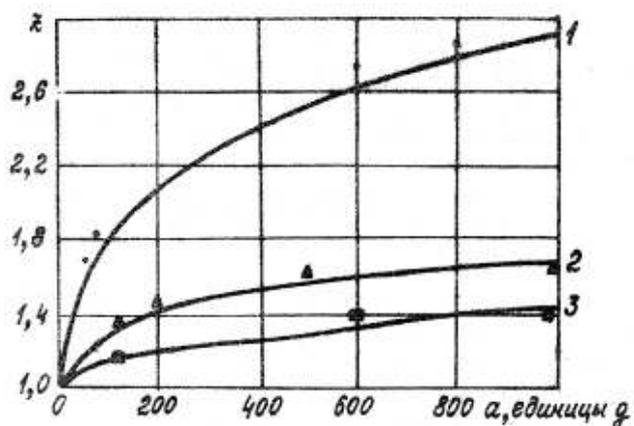


Рис. 3.37. Зависимость относительного увеличения скорости горения СТТ с Al (15...18%) от перегрузки:
 1 - полиуретановое; 2 - полибутадиеновое; 3 - бутилкаучуковое

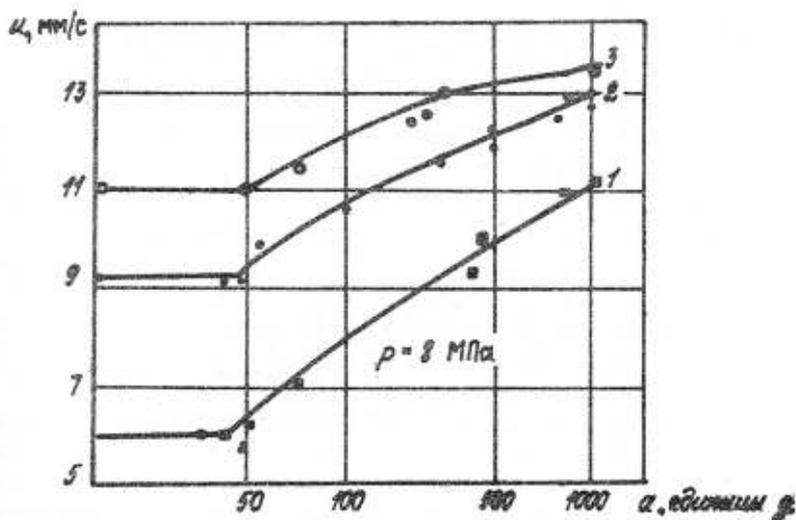


Рис. 3.38. Зависимость скорости горения безметалльных СТТ от перегрузки:
 1 - полиуретановое; 2 - полибутадиеновое; 3 - бутилкаучуковое

В ИХФ РАН построена модель горения ТРТ с алюминием в поле перегрузок и получено выражение, связывающее относительное увеличение скорости горения Z с величиной перегрузки α , давлением p , содержанием алюминия в топливе ω и другими характеристиками:

$$z^2(z^2 - 1) = K_1 \frac{\alpha p}{u_0(1 - \omega)^3},$$

где K_1 - коэффициент, включающий такие параметры, как теплопроводность, теплоемкость, плотность топлива, температура поверхности горения и продуктов сгорания и др.

Анализ этого выражения и экспериментальных результатов показывает, что одним из наиболее важных параметров, определяющих эффективность влияния перегрузок на скорость горения, является базовая скорость горения топлива u_0 . При этом чем меньше базовая скорость, тем сильнее влияние перегрузок (рис.3.39). Влияние состава и структуры топлива, следовательно, проявляется через базовую скорость горения.

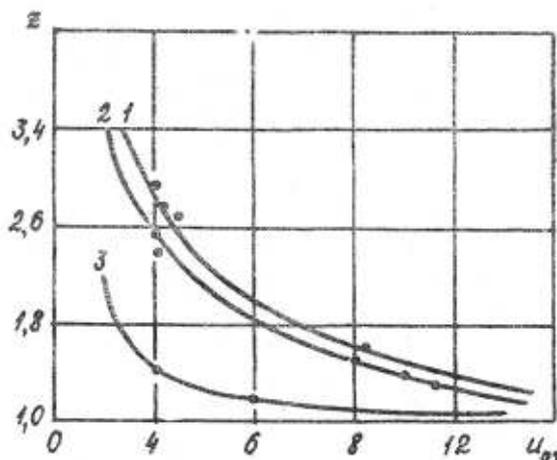


Рис. 3.39. Зависимость скорости горения безметаллических СТТ от перегрузки и базовой скорости:

1 - $p = 8$ МПа; $\alpha = 1000$; 2 - $p = 5$ МПа, $\alpha = 1000$; 3 - $p = 5$ МПа, $\alpha = 100$

Пределы изменения Z определяются, с одной стороны, минимальным размером частиц, который получается из условия равенства вязких сил Стокса и инерциальных сил. Частицы меньшего размера будут уноситься продуктами сгорания. С другой - максимальный размер частиц определяется из условия равенства массы поступающего алюминия от сгорающего топлива и его расхода в результате распыла большой капли обтекающими ее продуктами сгорания.

Для алюминийсодержащих топлив скорость горения в поле перегрузок можно оценить по зависимости

$$u_g = u_0 + \frac{1}{1 - (\omega \theta_{Al} / Q_{II}) f_1},$$

где ω - массовое содержание Al в топливе;

Q_{Al} - теплота сгорания Al;

Q_{II} - теплота пиролиза топлива;

f_1 - коэффициент, страдающий влиянием отношения минимального размера частицы к ее среднемассовому радиусу, а также влиянием среднеквадратичного отклонения размеров частиц на скорость горения.

Эта зависимость получена в предположении неизменности формы частиц и отсутствия агломерации.

Увеличение скорости горения безметаллических составов в поле перегрузок происходит вследствие удерживания у поверхности горения каких-либо частиц с $r \gg r_{MIN}$. Такими частицами могут быть модификаторы и стабилизаторы горения, антислеживатели и другие специальные добавки, содержащиеся в топливе. Оценки дают величину $r_{MIN} \approx 10$ мкм.

Расчеты показывают, что при больших перегрузках скорость горения безметаллических ТРТ стремится к постоянной величине, не зависящей от базовой скорости горения (см. рис. 3.39).

Влияние напряженно-деформированного состояния (НДС) заряда и других факторов. На скорость горения ТРТ влияет напряженное состояние прочноскрепленного с корпусом двигателя заряда, обусловленное деформациями от сил давления и перепада температур (термическими напряжениями). Напряжения и последующие деформации могут создаваться при формовании заряда. Напряженное

состояние приводит к изменению локальных скоростей горения топлива, как следствие, - внутрибаллистических параметров РДТТ.

Предполагается, что влияние НДС может быть обусловлено следующими факторами:

возникновением микротрещин на поверхности заряда, что приводит к увеличению эффективной площади поверхности горения;

локальным разогревом топлива, вследствие чего увеличится скорость горения;

изменением термохимических констант реакций, протекающих в конденсированной фазе топлива при горении.

При учете влияния НДС на скорость горения принято считать, что она зависит от относительной тангенциальной деформации ε_τ , т.е.

$$u = u_{\varepsilon_\tau=0} (1 + C\varepsilon_\tau),$$

где C - постоянный коэффициент.

Максимальное увеличение скорости горения под действием НДС обычно не превышает 10%.

Наряду с рассмотренными ранее внутренними и внешними факторами скорость горения ТРТ зависит и от других факторов: пространственных координат заряда, его массогабаритных характеристик, технологических и других параметров. В большинстве случаев влияние этих факторов обусловлено локальными изменениями состава и структуры топлива. Так, например, отмечается зависимость скорости горения от отношения r/R , где r - радиус, на котором размещается рассматриваемая точка; R - наружный радиус заряда. Эта зависимость обусловлена массопереносом вблизи границы "топливо-корпус РДТТ (ЗКС). В процессе хранения зарядов наблюдается диффузия пластификатора (катализатора-пластификатора) из топлива в материал корпуса. В результате поверхностный слой топлива обедняется горючим (или катализатором), что и приводит к изменению его скорости горения по сравнению с глубинными слоями топлива в отдельных случаях до 10...20%.

Скорость горения зависит от последовательности ввода компонентов при смешении и сливе порций топливной массы при формировании заряда, реологических характеристик массы, а также от колебания параметров технологических процессов смешения, формирования и отверждения зарядов СТТ. Учет влияния этих факторов на скорость горения (прогнозирование) осуществляют с использованием экспериментальных моделей для конкретных типов зарядов, представляющих собой уравнения регрессии зависимости скорости горения от технологических и других факторов.

Влияние масштабного фактора заключается в том, что скорость горения ТРТ, как правило, возрастает с увеличением размера двигателя, что обусловлено увеличением радиационного нагрева заряда продуктами сгорания и уменьшением теплопотерь в окружающую среду.

В общем случае функциональную зависимость для скорости горения заряда в РДТТ можно записать в следующем виде:

$$u = u_0 f_1(p) f_2(T_0) f_3(\omega) f_4(\alpha) f_5(\varepsilon) f_6 f_7$$

где u_0 - эмпирический коэффициент, имеющий размерность скорости горения;

f_i - функция, учитывающая влияние i -го фактора ($f_1...f_5$)

f_6, f_7 - коэффициенты, учитывающие зависимость скорости горения от пространственных координат и технологических факторов соответственно.

В большинстве случаев при проектировании зарядов на начальных стадиях оказывается достаточным учитывать лишь $f_1(p)$ и $f_2(T_0)$. Учет других факторов осуществляют на последующих этапах.

Способы регулирования баллистических характеристик

Под регулированием баллистических характеристик топлив понимают комплекс мероприятий, проводимых в процессе их разработки в целях обеспечения заданного уровня скорости горения и ее зависимости от различных факторов при сохранении приемлемыми других свойств топлив. Все известные способы регулирования баллистических характеристик твердых топлив разделяются на физические и химические.

Физические способы основаны на изменении локальной (местной) скорости тепловыделения в ведущей реакционной зоне и в результате – изменении местной скорости горения, площади горячей поверхности и ее макрорельефа.

Химические способы основаны на изменении скорости тепловыделения во всем объеме соответствующих зон волны горения в результате воздействия на кинетику и механизм физико-химических процессов. Это достигается изменением состава и структуры топлива, варьированием соотношением и дисперсностью компонентов, введением различных катализирующих и ингибирующих добавок.

Деление на физические и химические способы в известной мере является условным, так как и в первой и во второй группе имеются способы, влияющие как на химические, так и на физические процессы при горении топлив. Рассмотрим основные физические способы.

Сущность способа, армирования состоит в том, что в заряд торцевого горения параллельно его оси вводится несколько металлических проволочек (стержней). Физическая картина процесса горения армированного заряда может быть представлена в следующем виде. При горении над поверхностью заряда выступает часть стержня. В результате поступления тепла из газовой фазы по нему перемещается температурная волна, осуществляющая нагрев и воспламенение соприкасающегося топлива. Вследствие дополнительного теплоприхода в конденсированную фазу увеличивается скорость горения слоев топлива, прилегающих к нагретому стержню, т.е. местная скорость горения. В результате вокруг стержней образуются конические углубления – "кратеры", увеличивается общая поверхность горения и, как следствие, скорость сгорания заряда. Относительное увеличение скорости сгорания пропорционально величине угла раствора конуса:

$$\frac{u_M}{u_0} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}},$$

где u_0 – скорость горения топлива без армирования;

u_M – местная скорость горения;

α – угол раствора конуса.

Скорость перемещения температурной волны или конуса выгорания (местная скорость горения топлива) зависит от интенсивности притока тепла на выступающую часть стержня из газовой фазы расхода этого тепла на нагрев стержня от начальной температуры T_0 до температуры плавления $T_{пл}$ и нагрев топлива. Следовательно, скорость горения должна зависеть от теплофизических свойств стержня, топлива и продуктов горения, а также от геометрических размеров стержня.

Основное влияние на скорость горения заряда ТРТ оказывает природа материала стержня (в частности его теплопроводность), а также его геометрические размеры. Для топлив на основе полиуретанового и полибутадиенового каучуков наиболее эффективными являются стержни из меди и серебра. Уровень скорости горения при $p = 4$ МПа повышается с 6...8 до 50...60 мм/с.

На рис.3.40 приведена типичная зависимость прироста скорости армированного заряда от диаметра стержня. Характер данной зависимости объясняется тем, что при увеличении d скорость расхода тепла на нагрев стержня, пропорциональная d^2 , превосходит теплоприход из газовой фазы, пропорциональный d . Это приводит к снижению скорости перемещения температурной волны по стержню и снижению u . При уменьшении d выступающая часть стержня становится короче, так как тонкий стержень быстрее расплавляется в одних и тех же условиях. Это приводит к уменьшению теплового потока в конденсированную фазу и местной скорости горения ТРТ.

Следует отметить, что величина оптимального диаметра $d_{опт}$ стержня зависит от его теплофизических характеристик.

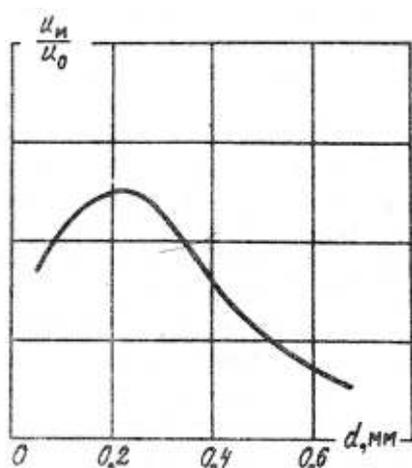


Рис. 3.40. Типовая зависимость относительной скорости горения от диаметра стержня

Заметное влияние на относительное увеличение скорости горения заряда оказывает исходный уровень скорости горения ТРТ. С увеличением u_0 относительное изменение скорости горения топлива уменьшается. Однако существует оптимальный диапазон u_0 , дающий возможность получить наилучшие характеристики армированного заряда. При больших значениях u_0 уменьшается α конуса, но высота увеличивается, вследствие чего возрастает время догорания клиновидных остатков.

На практике отработаны реальные армированные заряды из СТРТ. Так, заряд массой около 500 кг, диаметром 200 мм и длиной 800 мм содержал 37 медных посеребренных проволочек диаметром 0,2 мм. Скорость горения его при $p = 4$ МПа составляла ~ 50 мм/с. Таким образом, армированием можно увеличить скорость горения СТТ в 5 и более раз.

Один из недостатков данного способа состоит в том, что для успешной реализации его требуется топливо, обладающее не только оптимальной скоростью горения, но и хорошими литьевыми свойствами. Последнее ограничение частично снимается, если в качестве теплопроводных элементов используются не длинные стержни, а короткие теплопроводящие элементы (ТЭ). В случае ориентирования их перпендикулярно горячей поверхности заряда скорость горения топлива такие увеличивается. С короткими ТЭ можно изготавливать заряды не только торцевого горения, но и других форм. Наибольший эффект в увеличении скорости горения перхлоратаммониевых топлив достигается при использовании серебряных, медных и алюминиевых иголок. Поскольку медь и серебро мало эффективны в термодинамическом отношении, на практике используются лишь алюминиевые иголки. Оптимальный диаметр их составляет 0,1...0,2 мм, а длина – 2...6 мм.

Определенный интерес представляет использование коротких ТЭ в топливах с быстрогорящими окислителями (БГО), которые горят по "эстафетному" механизму. В таких топливах ТЭ, наряду с ускорением теплопередачи из высокотемпературной газовой фазы в зону к-фазных физико-химических реакций, увеличивают скорость распространения тепловой волны от одной гранулы БГО к другой через прослойку связующего. При этом очевидно, что при одинаковом содержании ТЭ в топливе эффект увеличения скорости горения зависит как от длины, так и от теплофизических свойств теплопроводящих элементов. На рис.3.41 представлена типовая зависимость скорости горения от длины и температуропроводности ТЭ. При этом длина $l_{ТЭ}$ всегда больше ширины прослойки связующего с другими наполнителями между гранулами БГО. Такой характер зависимости объясняется тем, что при $l_{ТЭ} \ll l_{опт}$ теплопроводящие элементы практически не ускоряют распространение тепловой волны между гранулами БГО, но увеличивают ширину зоны прогрева к-фазы и соответственно количество тепла, затрачиваемого на ее прогрев. А при $l_{ТЭ} > l_{опт}$ резко уменьшается количество теплопроводящих мостиков между гранулами БГО, содержащимися в единице объема топлива.

Дальнейшее повышение скорости горения можно осуществить путем изменения формы армирующих элементов. Так, при замене стержней на пластины (ленты) такой же длины (при толщине, равной диаметру стержней) скорость горения топлива можно дополнительно увеличить в 1,5...2 раза. Для значительного уменьшения времени сгорания заряда и придания ему большей механической

прочности в него вводят многоячеистые сотовые конструкции из алюминиевой фольги.

Для регулирования скорости горения армированных топлив металлические элементы покрываются специальными составами. Повышение скорости горения может быть достигнуто благодаря нанесению пленок из веществ, имеющих более высокую скорость горения, чем топливо (например, смесь горючего с перхлоратом калия). Таким образом, введение теплопроводных элементов в топливо – один из эффективных способов регулирования скорости горения ТРТ. Однако использование его сопряжено в некоторых случаях с техническими трудностями, а также с неполнотой реализации потенциальной энергии топлива.

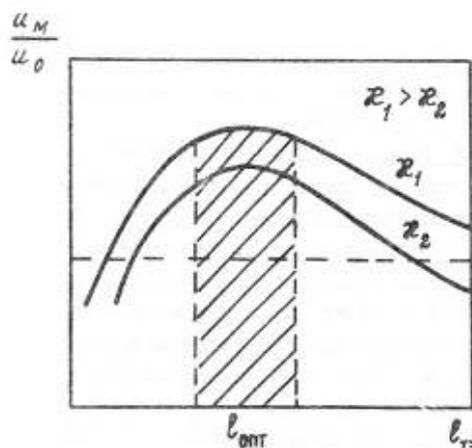


Рис. 3.41. Типовая зависимость скорости горения топлива с БГО от длины и температуропроводности (α) теплопроводящих элементов

Сущность электрических способов регулирования скорости горения ТРТ заключается в преобразовании электрической энергии, подводимой к заряду от внешнего источника, в тепловую. При этом происходит общий и локальный дополнительный прогрев конденсированной фазы топлива, в результате чего изменяется скорость горения заряда.

В отличие от способа армирования теплопроводными элементами электрические способы являются оперативными, т.е. позволяют изменять скорость горения заряда по определенной программе в процессе работы двигателя.

Наиболее простым из электрических является способ, заключающийся в том, что электрический ток пропускается через зону реакций в конденсированной фазе топлива. Экспериментальные исследования показали, что проводимость этой зоны для топлив на основе перхлората аммония незначительна. Поэтому данный способ может быть эффективно применен для СТТ на плавящихся окислителях либо при введении в состав топлив плавящихся добавок.

Другая разновидность электрического способа – электроэрозионный способ. Сущность его состоит в следующем. К поверхности заряда торцевого горения подводят электроды. При подключении источника тока между электродами возникает разряд. Он сопровождается мгновенным местным увеличением давления и температуры, в результате чего возникает эрозионный эффект. Под влиянием этого эффекта на поверхности топлива образуется выемка, угол раствора которой зависит от интенсивности разрядов и свойств топлива. С помощью данного метода скорость сгорания заряда в модельном двигателе удалось увеличить в 10...15 раз.

Электроискровой способ представляет собой разновидность способа армирования. Возможности последнего ограничены количеством тепла, которое может быть передано из газовой фазы в конденсированную. Дальнейшее увеличение теплопередачи в реакционный слой конденсированной фазы может быть обеспечено электроискровым способом. Сущность его состоит в следующем. В заряд твердого топлива заделывается теплопроводная металлическая нить. Над ней со стороны газовой фазы расположен подвижный электрод. При подаче напряжения возникает искра между теплопроводником и электродом. При этом теплопроводнику, а следовательно, и прилегающим к нему слоям топлива сообщается тепло $Q = jU$, где j – плотность тока в электродном пятне; U – падение напряжения в приэлектродном слое.

Этим способом скорость горения заряда можно увеличить в 10...12 раз.

Наиболее отработанным из электрических способов является электродуговой способ. Он состоит в том, что в заряд вдоль распространения фронта горения вводятся "фитили", представляющие собой две параллельные близкорасположенные проволоочки, скрепленные специальной пастой. При подаче напряжения на "фитиль" на концах проволоочек возникает электрическая дуга, сжигающая их. В местах расположения "фитиля" под влиянием дуги увеличивается скорость горения топлива. Скорость горения "фитиля" зависит от многих факторов и прежде всего от теплофизических и геометрических характеристик проволоочек. Чем меньше их радиус, тем меньшую электрическую мощность необходимо подводить к "фитилю" для достижения одной и той же скорости сгорания заряда. Однако на практике использование "фитиля" с диаметром проволоки менее 0,2 мм весьма затруднительно. Поэтому обычно применяют несимметричный "фитиль", состоящий из проволок различных диаметров. Например, один из электродов – медный или алюминиевый с $d=0,3\text{--}0,5$ мм, а другой – медный с $d=0,2\text{--}0,05$ мм. При этом скорость перемещения дуги определяется диаметром и материалом тонкого электрода.

С использованием электродугового способа скорость горения топлива может быть увеличена до нескольких сотен миллиметров в секунду. При этом регулирование скорости горения ТРТ и тяги РДТТ осуществляется программными счетно-решающими устройствами, которые могут быть установлены как на борту ракеты, так и наземных пунктах управления.

Гидравлический способ основан на способности пламени проникать в узкие каналы, воспламеняя их, и заключается в следующем. В заряде ТРТ вдоль направления горения просверливаются или готовятся другими методами узкие цилиндрические каналы диаметром 0,1...5 мм. Концы каналов у негорящего торца соединены через регулировочный клапан с дополнительной камерой или атмосферой. Каналы заполнены жидкостью (спиртом, керосином, водой с глицерином и др.), которая под влиянием давления в камере сгорания вытесняется в дополнительную камеру. Продукты горения проникают в освободившиеся отверстия и поджигают топливо, в результате чего на горячей поверхности заряда образуются конуса. Скорость сгорания заряда определяется скоростью выдавливания жидкости из канала. Жидкость подбирают в соответствии с необходимой скоростью горения топлива и конструкцией заряда. Диаметр канала выбирают из технологических условий, не менее некоторого критического значения, чтобы горение проникло в канал.

Одной из разновидностей гидравлического способа является сочетание его с армированием. В качестве теплопроводных элементов используются металлические (медные, алюминиевые и др.) трубки. Они связаны с системой регулирования, подключающей резервуар с жидкостью (диэтиленгликоль, дибутилфталат, этанол и др.), баллон со сжатым газом и клапаны. Для увеличения местной скорости горения в трубки подается нагретая жидкость, а для уменьшения – сжатый газ.

Возможности гидравлического способа изучены еще недостаточно. Предварительные результаты показывают, что с его помощью может быть достигнута скорость горения ТРТ 200...300 мм/с.

Способ ускорения горения пористого твердого топлива основан на том, что при создании в заряде соответствующего вида пор или каналов обеспечивается существенное увеличение горячей поверхности (одновременно участвующей в процессе горения) в связи с более быстрым прохождением пламени через поры или каналы. Высокие скорости горения пористых топлив вызваны главным образом просачиванием нагретых продуктов сгорания в негоревшую зону. Интенсивный теплоприток от сгоревших продуктов к негоревшей среде вызывает ускоренное распространение фронта пламени.

Одним из возможных способов получения в топливе пор является вспенивание горючего-связующего, которое может быть получено до или в процессе полимеризации. Так, скорость горения зарядов до 250 мм/с получают у СТТ, состоящих из пористой смеси бутилкаучука и полиэтилена, пропитанной жидким или загущенным гелеобразным окислителем. Для создания быстрогорящего двухосновного топлива применяют нитраты целлюлозы в виде пористых гранул. Например, топливо, содержащее 45,5% НЦ в виде гранул размером 1,8x1,8 мм, 41% нитроглицерина и 13,5% триацетина, горит при давлении 1,0 МПа со скоростью 80 мм/с.

При рассмотрении способа увеличения скорости горений необходимо учитывать, что в зависимости от состава топлива, его пористости и градиента давления возможен переход от конвективного горения к детонации.

Применение тепловых ножей основано на создании местных повышенных скоростей горения и предназначено для регулирования газоприхода от заряда (торцевого горения). Тепловой нож представляет собой пластинчатую или игольчатую конструкцию, выполненную из жаропрочных материалов (молибдена, вольфрама), прижимаемую к горячей поверхности с помощью сервопривода. Тепловой нож омывается продуктами сгорания, нагревается ими в местах соприкосновения с топливом, увеличивает тепловой поток в него и, следовательно, скорость горения. Изменением усилия прижатия ножа к поверхности горения можно менять в довольно широких пределах тягу двигателя. В экспериментах получены скорости горения до 350 мм/с. К недостаткам этого способа относится сложность отработки конструкции ножа, позволяющего осуществлять регулирование при высоких температурах продуктов сгорания.

Сущность способа применения быстрогорящих взрывчатых веществ (БГВВ) состоит в том, что для получения высоких скоростей горения топлив (~100 мм/с) в их состав вводят более 10% взрывчатых веществ (БГВВ) типа никон, купрон и т.п., собственная скорость горения которых составляет более 200 мм/с. В результате относительно низкой температуры воспламенения БГВВ и высокой скорости их выгорания из топливной матрицы они развивают горящую поверхность, т.е. увеличивают ее площадь, и ускоряют процесс диспергирования из конденсированной в газовую фазу. Эти процессы и приводят к существенному увеличению скорости горения топлив. Однако практическое применение БГВВ затруднено тем, что они являются очень чувствительными к различным видам воздействий и их использование приводит к существенному повышению взрывоопасности технологии изготовления топлив и зарядов.

Наряду с рассмотренными ранее можно использовать и другие физические способы регулирования скорости горения ТРТ. Большинство из них не имеют принципиальных отличий от изложенных. Исследованы некоторые способы интенсификации процессов в газовой фазе при горении СТТ, например воздействие акустических колебаний и электромагнитного поля. В целом физические способы регулирования скорости горения ТРТ не получили широкого распространения.

В практику вошли и не исчерпали своих возможностей химические способы регулирования баллистических характеристик (рис.3.42). Модификация состава топлива путем изменения химической природы основных компонентов, их соотношения, а также некоторые способы модификации свойств основных компонентов связаны с существенным изменением практически всех характеристик композиций, необходимостью организации промышленного производства модифицированных компонентов. Эти способы реализуются при разработке базовых составов (см. п. "Зависимость скорости горения от внутренних факторов").

Регулирование скорости горения базовых составов для обеспечения требуемого уровня баллистических характеристик зарядов РДТТ осуществляют преимущественно изменением дисперсности и фракционного состава наполнителей (окислителя, металлического горючего и др.) и введением катализаторов и ингибиторов горения.

Наиболее исследованным способом регулирования баллистических характеристик СТРТ является, изменение дисперсности ПХА. В большинстве случаев при уменьшении размера частиц окислителя скорость горения топлив увеличивается (рис.3.43). Однако в настоящее время нет однозначной трактовки S-образной зависимости скорости горения топлива от размера частиц, а также единого мнения о причинах неоднозначного влияния дисперсности ПХА на зависимость $u(p)$. Влияние дисперсности ПХА на скорость горения и ее зависимость от давления определяется многими факторами: соотношением между горючим и окислителем, термостойкостью связующего, соотношением между отдельными монофракциями окислителя и др. Применительно к СТРТ ($\alpha < 1$), как правило, увеличение дисперсности ПХА способствует снижению K_p . Однако в некоторых случаях, например для полифракционного ПХА, изменение дисперсности оказывает неоднозначное влияние на зависимость $u(p)$.

В физико-химических моделях закономерности влияния дисперсности ПХА объясняют следующим образом. С увеличением дисперсности уменьшается время разложения частиц окислителя, увеличивается площадь контактного взаимодействия с ГСВ, интенсифицируется тепловыделение в конденсированной фазе и, как следствие, увеличивается составляющая скорости горения u_k . В то же время из-за снижения гетерогенности поверхности горения уменьшаются размеры зоны диффузионного смешения и увеличивается составляющая за счет газовой фазы u_r . Следовательно, с увеличением дисперсности ПХА рост скорости горения

топлива будет сопровождаться интенсификацией как к-фазных процессов, слабо зависящих от давления, так и к-фазных процессов, имеющих сильную зависимость от давления. Результирующее влияние на K_p будет определяться соотношением темпов роста составляющих u_k и u_r .



Рис. 3.42. Химические способы регулирования баллистических характеристик

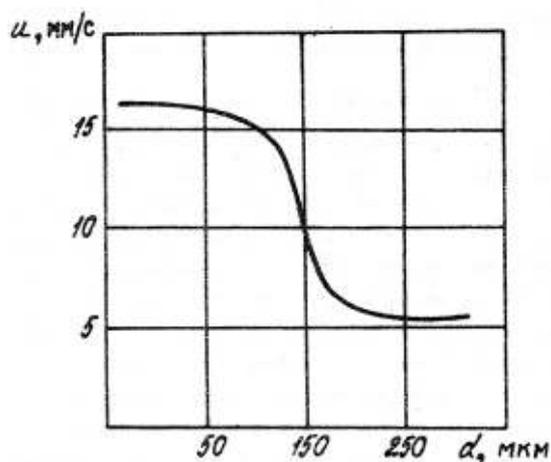


Рис. 3.43. Зависимость скорости горения
бутилкаучукового СТТ от дисперсности ПХА

На практике изменение скорости горения топлив достигается варьированием соотношения между крупной (160...315 мкм), мелкой (менее 50 мкм), высокодисперсной (менее 10 мкм) и ультрадисперсной (менее 1 мкм) фракциями окислителя. При этом S-образный характер зависимости скорости горения СТТ от фракционного состава ПХА сохраняется. Пределы изменения скорости горения топлив за счет фракционного состава окислителя зависят от природы ГСВ, и, например, при замене 75% крупной фракции ПХА на мелкую прирост скорости горения составляет от 25 до 45%.

Для топлив с быстрогорящим окислителем АДН на основе "пассивных" связующих, горящих по "эстафетному" механизму, наблюдается обратный характер зависимости скорости горения от размера частиц окислителя по сравнению с топливами на основе ПХА. Такой характер объясняется тем, что в топливах с "пассивными" ГСВ в качестве ведущего процесса можно рассматривать выгорание быстрогорящих частиц окислителя из полимерной матрицы, играющей роль теплопоглотителя. При горении таких топлив скорость тепловыделения в к-фазе \dot{Q}_k пропорциональна объему частиц окислителя, т.е. d^3 , а скорость теплоотдачи от частиц в полимерную матрицу \dot{Q}_T пропорциональна площади частиц окислителя, т.е. d^2 . Поэтому при уменьшении диаметра частиц окислителя уменьшается скорость горения топлив, так как ее значение пропорционально изменению

соотношения $U \sim \frac{\dot{Q}_k}{\dot{Q}_T}$. Для таких топлив отмечается наличие минимального

критического диаметра окислителя $d_{кр}$, меньше которого невозможно горение ТТ при определенных внешних условиях. Это объясняется тем, что при $d < d_{кр}$ из-за больших теплотерь частицы не способны к самостоятельному выгоранию из полимерной матрицы с полным энерговыделением. В частности, для топливной композиции на основе СКД-К и АДН (30:70) значение $d_{кр} \approx 10$ мкм.

В общем случае скорость горения СТТ зависит от дисперсности не только окислителей, но и металлических горючих, в частности алюминия. В практике используют алюминиевые порошки, размер частиц которых изменяется от 0,1 до 30 мкм, а удельная поверхность – от 0,2 до 20 м²/г. При этом скорость горения СТТ изменяется в 1,5...2 раза (рис.3.44). Следует иметь в виду, что с повышением $S_{уд}$ порошка резко увеличивается его окисляемость и уменьшается доля активного металла. Тем не менее этот метод регулирования скорости горения используется при отработке СТТ со скоростями горения выше 50 мм/с. Для регулирования баллистических характеристик СТТ, а том числе на основе ПХА, преимущественно применяют каталитические и ингибирующие добавки. Катализ (ускорение) и ингибирование (замедление) процесса горения перхлоратаммониевых СТРТ достаточно хорошо изучены, и в основу выбора модифицирующих добавок положено их влияние на термическое разложение окислителя и связующего, а также на взаимодействие продуктов их разложения. Модификаторы должны направлять процесс разложения компонентов и взаимодействия их продуктов распада по такому пути, в результате которого изменяется кинетика и химизм реакции, определяющие скорость тепловыделения.

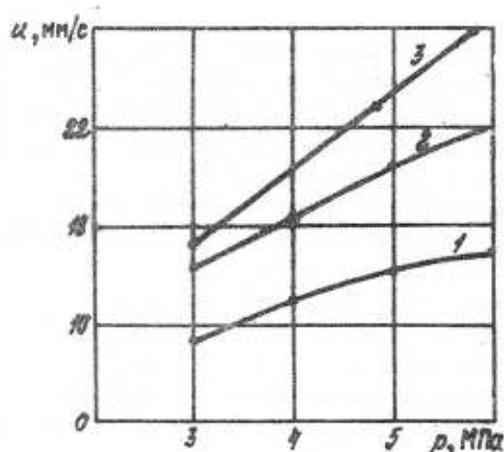


Рис. 3.44. Зависимость скорости горения полиуретанового топлива от удельной поверхности ($S_{уд}$) алюминия:
 1 - $S_{уд} = 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$; 2 - $S_{уд} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$; 3 - $S_{уд} = 17 \text{ м}^2/\text{г}$

Для перхлоратаммониевых топлив накоплен большой теоретический и экспериментальный материал о влиянии различных соединений на закономерности горения СТТ, свидетельствующий о наличии корреляции между положением катиона соединения в Периодической системе Д.И. Менделеева и его активностью в процессе горения топлив с ПХА на основе углеводородных связующих.

Так, соединения металлов главных подгрупп 1-й и 2-й групп независимо от состава аниона наиболее эффективны как ингибиторы. Соединения металлов, расположенных в начале и в конце периода 1-й и 2-й декад элементов дополнительных подгрупп (ЭДП), обладают слабым ингибирующим эффектом, а в некоторых случаях - и катализирующим. Соединения ЭДП 1-й декады являются катализаторами горения. Эти результаты позволили сформулировать положение о том, что независимо от природы ГСВ при горении перхлоратаммониевых топлив проявляется определенная зависимость активности химического соединения от величины заряда атомного ядра металла, являющегося катионной составляющей вещества. Роль анионной составляющей сводится к созданию определенной "среды", оказывающей влияние на скорость электронного обмена. При этом как каталитический, так и ингибирующий эффекты соединения определяются концентрацией активного металла или катиона.

Соединения переходных металлов (Fe, Ni, Cu и др.) известны как эффективные катализаторы различных химических процессов. При выборе катализирующих добавок на основе переходных металлов исходят из накопленного опыта по их использованию в процессах:

- глубокого окисления аммиака;
- разложения оксидов хлора и хлорной кислоты;
- окисления, дегидрирования и дегидратации различных органических соединений;
- разложения перекисных соединений и др.

В качестве катализаторов процесса распада ПХА известны:

- переходные металлы;
- простые и смешанные оксиды (Co_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 и др.), металлоорганические соединения на основе ферроцена и его производных;
- комплексные соединения, металлоорганические полупроводники и др.

Эти соединения являются и катализаторами горения перхлоратных СТТ.

Особый интерес представляют металлоорганические соединения переходных металлов: ацетилацетонаты, фталоцианины и ценовые соединения. Исследованиями ферроцена $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ типичного представителя дициклопентадиенильных комплексов железа, и его производных открыта новая страница в теории и практике катализа процесса горения СТТ. Закономерности превращения ферроценосодержащих катализаторов и их способность при распаде выделять металл в свободном состоянии обуславливают важные особенности разложения ПХА. Характерно, что со всеми твердыми ферроценосодержащими катализаторами разложение ПХА протекает в две стадии с увеличением тепловыделения по мере его разложения. С жидкими

производными ферроцена реакция проходят практически в одну стадию, но в существенно более широком диапазоне, чем с оксидами.

В качестве катализаторов горения СТРТ практически применены найдены преимущественно жидкие производные ферроцена (ПФ): диэтилферроцен $(C_2H_5)_2Fe(C_5H_4)_2$ (ДЭФ); ферроценовое масло – смесь моно-, ди-, тритрибутилферроценов (ФМ); 1,1-бис(диметилэтоксисилил)ферроцен (ОСФ), метилэтенферроцен (МЭФ) и др.

В настоящее время не вызывает сомнений то, что одним из основных параметров, определяющих эффективность ферроцена и его производных как катализаторов горения, является содержание в них железа (рис.3.45).

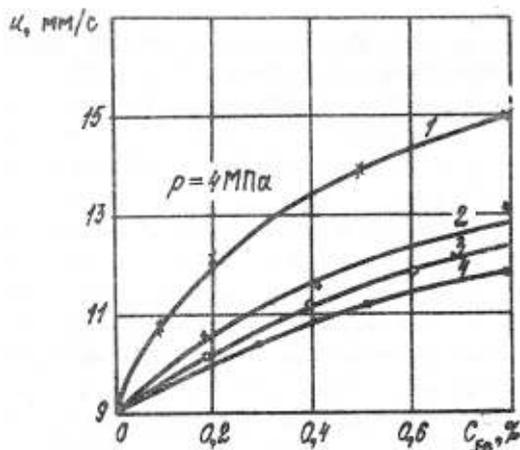


Рис. 3.45. Зависимость скорости горения полибутадиенового СТТ с Al от массовой доли железа в нем, вводимого с катализаторами:
1 – МЭФ; 2 – ДЭФ; 3 – ФМ; 4 – ОСФ

Наряду с концентрацией металла на эффективность ферроценовых соединений влияет строение органической части, определяющее способность их к окислению. В этом обнаруживается двойственная природа ПФ как каталитических добавок и органических горючих. Сочетание этих двух факторов является причиной высокой эффективности указанных соединений при горении топлив. При этом усиление электроннодонорных свойств функциональных группировок приводит к повышению эффективности ПФ. Для выявления роли химической структуры органической части ферроценовых соединений проводят сравнительную оценку эффективности ПФ по относительному приросту скорости горения на единицу массы железа в топливе f :

$$f = \frac{\Delta u / u_0}{[Fe]C_K},$$

где $\Delta u / u_0$ – относительный прирост скорости горения;

$[Fe]$ – массовая доля железа в катализаторе;

C_K – массовая доля катализатора в топливе.

На рис.3.46 приведена типичная зависимость коэффициента f от структурных фрагментов в органической части ПФ, полученная на топливной модели (ПХА – 85%, БК – 15%, ПФ – 5%). Из представленной зависимости видно, что ненасыщенные связи в молекуле способствуют повышению эффективности катализаторов. Коэффициент f для самого ферроцена в указанной топливе имеет значение всего 0,12, что объясняется в основном его плохой растворимостью в компонентах ГСВ. Кроме того, известно, что и другие нерастворимые ПФ обладают более низкой эффективностью, чем растворимые. Поэтому в настоящее время ПФ применяют в основном в виде катализаторов-пластификаторов, растворяемых в компонентах ГСВ. Следует отметить, что катализатор-пластификатор распределяется в структурах топлив в виде капель, расположенных в межсеточных карманах полимера, имеющих характерные размеры порядка единиц микрон, зависящие от природы полимера. В соответствии с этим при использовании катализаторов-пластификаторов (ДЭФ, ЭМ, ОСФ) обеспечивается только макромолекулярное их распределение в топливе.

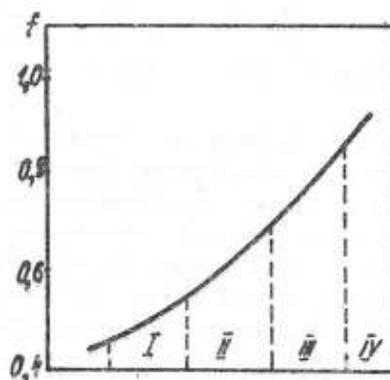


Рис. 3.46. Зависимость коэффициента f от состава и структуры фрагментов в органической части молекул производных ферроцена для полибутадиенового СТТ:

I - CO; -CN; -OH; II - Фульвен; III -CH; IV - CH₂

В целях обеспечения молекулярного распределения ПФ в структуре топлив и предложено осуществить их сополимеризацию с полимерной основой ГСВ или до смешения топливной массы, или в процессе вулканизации топлив. Первый вариант можно осуществить использованием ферроценосодержащих каучуков, а второй - реакционноспособных производных ферроцена (РПФ), которые из-за наличия ненасыщенных связей или реакционноспособных функциональных групп вступают в химическое взаимодействие с полимерной основой ГСВ в процессе отверждения топлив. При введении в различные составы топлив ПФ, химически связанных с каучуком, обнаружено существенное повышение их эффективности и возрастание коэффициента f . Этим объясняется и более высокий прирост скорости горения топлива от единицы массы железа, введенного в виде реакционноспособного катализатора МЭФ, по сравнению с катализаторами-пластификаторами (см. рис.3.43). Так, коэффициент f возрастает почти на порядок ($f=7,5$) при введении в топливо (ПХА - 85%; БК - 15%; ПФ - 5% сверх 100%) вместо ферроценовых производных 5%-го ферроценосодержащего каучука. Этим объясняется более высокий прирост скорости горения СТТ при введении реакционноспособного катализатора МЭФ по сравнению с катализатором-пластификатором ДЭФ при одном и том же количестве железа. Однако использование РПФ в количестве более 1% и особенно ферроценосодержащих каучуков приводит к существенному ухудшению механических характеристик топлив.

Определенный резерв увеличения эффективности известных каталитических добавок заключается в модификации их характеристик: дисперсности, формы частиц, характера локализации в топливе и зонах его горения.

С точки зрения использования коллоидных оксидов металлов в качестве катализаторов горения СТРТ представляют интерес добавки, диспергированные в маслах, являющихся пластификаторами высокомолекулярной основы ГСВ. Стабилизация коллоидных растворов достигается введением в их состав поверхностно-активных веществ.

Данные по каталитической активности добавок представлены на рис.3.47 в виде относительного изменения уровня скорости горения $Z = \frac{u}{u_0}$ топлив в

зависимости от содержания в их составе коллоидного оксида железа, порошкообразного Fe₃O₄ и диэтилферроцена. Наиболее активным является коллоидный оксид железа, диспергированный в трансформаторном масле. Он позволяет при содержании Fe₃O₄ 0,5...3% увеличивать уровень скорости горения безметалльных топлив в 1,30...1,75 раза и металлизированных топлив - в 1,65...2,25 раза и превосходит по каталитической эффективности штатный катализатор СТРТ - диэтилферроцен.

Определенный интерес в качестве катализаторов горения перхлоратаммониевых топлив представляют углеродные композиционные материалы, содержащие субдисперсные частицы различных металлов (УКМ-Ме). Технология изготовления таких композитов позволяет получить их в виде микроволокон пиролитического углерода с длиной 3...7 мкм и диаметром 0,03...1 мкм, на конце которых находятся частицы металлов переходной валентности (Fe, Ni, Cr). При введении в металлизированное изопреновое топливо УКМ-Fe и УКМ-Ni получен существенный

прирост скорости горения (до 60%) и заметное снижение значения K_p (до 25%). При этом с 1% УКМ-Fe (31% металла) скорость горения рассматриваемого топлива на 9% выше, чем при введении аналогичного количества диэтилферроцена.

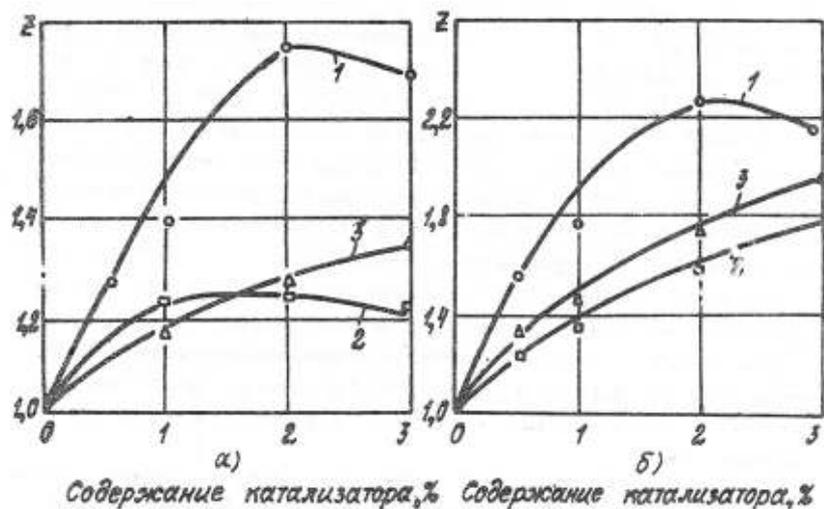


Рис. 3.47. Эффективность катализаторов в безметальном (а) и металлизированном (б) СТТ:
1 - коллоидный Fe_3O_4 ; 2 - порошок Fe_3O_4 ; 3 - ДЭФ

Результаты сравнительной оценки эффективности различных классов модификаторов горения показали, что реакционноспособные производные ферроцена по сравнению с диэтилферроценом обеспечивают увеличение каталитического эффекта более чем в два раза, а использование коллоидных дисперсий неорганических катализаторов повышает их эффективность в 1,4...1,8 раза по сравнению с введением их в виде порошка.

Наибольший эффект в повышении скорости горения перхлоратаммониевых СТРТ обеспечивается при совместном использовании нескольких способов: ультрадисперсных порошков перхлората аммония, алюминия и производных ферроцена. Так, при частичной замене в топливе крупной фракции ПХА на УДП, алюминия АС-1 на УДА и полной замене трансформаторного масла на катализатор-пластификатор ОСФ получен прирост скорости горения более чем в 5 раз (рис.3.48).

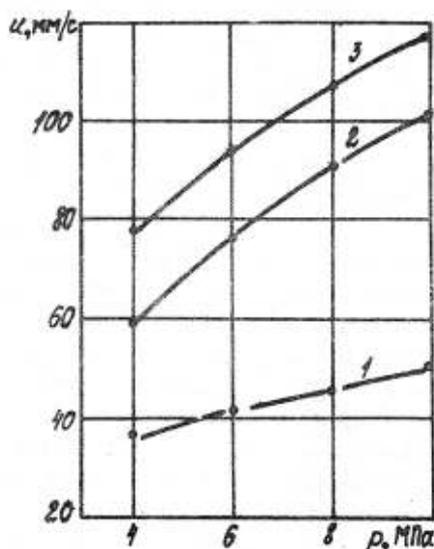


Рис. 3.48. Зависимость скорости горения СТТ при использовании:
1 - ОСФ; 2 - ОСФ+УДА; 3 - ОСФ+УДА+УДП

В основе выбора ингибиторов горения СТРТ на основе перхлората аммония лежат закономерности их влияния на химическое разложение окислителя.

Процесс распада ПХА с добавками солей щелочных металлов носит, как правило, двухстадийный характер и протекает с большим индукционным периодом и

малым тепловыделением в области низких температур. Большинство солей щелочных металлов (галогениды, нитраты, сульфаты, фосфаты и др.) вызывают ослабление первого эффекта реакции распада ПХА и смещение его в область высоких температур.

Непременным условием разложения ПХА с солями щелочных металлов является прохождение низкотемпературных эндотермических ионообменных реакций с образованием на поверхности контакта жидкой фазы. Следствием этого является изменение тепловыделения в низкотемпературной области разложения ПХА, состава продуктов распада и существенное уменьшение кинетических параметров реакции.

Наиболее эффективными ингибиторами являются неорганические соединения щелочных и щелочно-земельных металлов. Механизм их действия различные исследователи объясняют по-разному, однако эффективность их однозначно связывают с природой и содержанием катиона металла (рис.3.49), дисперсностью частиц и распределением их в структуре СТТ. Кроме того, показано, что их эффективность в значительной степени определяется теплотой газификации (рис.3.50). На основании достигнутых результатов снижения скорости горения перхлоратаммониевых топлив эмпирически найдены наиболее эффективные ингибиторы (LiF , CaO , CrCO_3 и др.), действующие по различным механизмам в процессе горения топлив. Поэтому в настоящее время более важно установить, в каких топливах и каким образом использовать известные ингибиторы, чтобы реализовать их возможности наиболее полно. В частности, в топливах со смешанным окислителем ПХА и АДН в качестве эффективного ингибитора горения можно использовать оксид кальция, закапсулированный в инертную оболочку. Это необходимо для того, чтобы исключить в процессе производства и хранения зарядов контакт между химически несовместимыми CaO и АДН. Существенного повышения эффекта снижения скорости горения можно добиться переводом ингибиторов в коллоидное состояние. Так, например, в металлизированном изопреновом топливе эффект снижения скорости горения от коллоидного карбоната стронция на 18% больше, чем при его использовании в виде порошка обычной дисперсности.

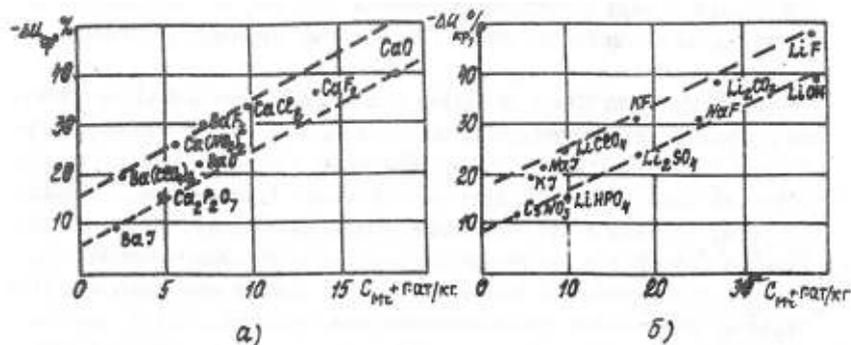


Рис. 3.49. Зависимость ингибирующей активности соединений от содержания катиона в молекуле (полибутадиеновое СТТ без металла):
а) щелочно-земельных металлов; б) щелочных металлов

Следует отметить, что изложенные основы катализа и ингибирования процесса горения в полной мере справедливы только для топлив на основе окислителей, имеющих высокую реакционную активность продуктов разложения - типа ПХА. Однако для топлив с бесхлорными окислителями (из-за снижения роли процессов химического взаимодействия окислителя и связующего) известные способы регулирования баллистических характеристик оказались неэффективными, что потребовало разработки новых подходов к управлению процессом их горения на основе изучения особенностей механизма превращения компонентов в волне горения.

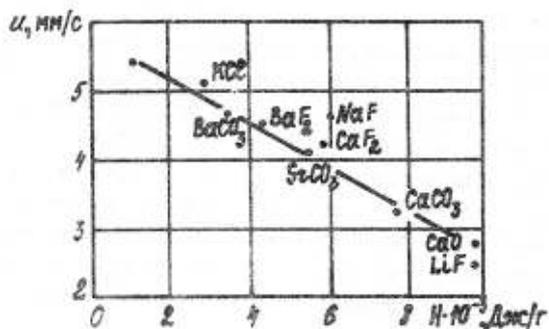


Рис. 3.50. Зависимость скорости горения полибутадиенового безметалльного СТТ от теплоты газификации ингибиторов (2% > 100)

Так, в топливах с быстрогорящим окислителем, для которых установлен немонотонный характер зависимости скорости горения от температуропроводности полимерной матрицы, предложено экспериментально подбирать модификаторы горения по их влиянию на теплофизические характеристики вулканизатов. При этом добавки, в наибольшей степени увеличивающие тепло- и температуропроводность полимерной матрицы, являются наиболее эффективными модификаторами горения топлив на ее основе.

Для гомогенных БТРТ регулирование баллистических характеристик практически осуществляется преимущественно введением в их состав катализирующих добавок. Наиболее эффективными являются свинецсодержащие соединения. Решающим фактором в катализе горения баллититных топлив при относительно небольшом (1...5%) количестве катализатора является возможность образования и существования на поверхности горений сажистого каркаса. На этом каркасе накапливаются частицы катализатора без их агломерации, в результате чего увеличивается эффективная площадь поверхности частиц катализатора, на которых происходит интенсивное тепловыделение, приводящее к росту скорости горения. Этот каркас формируется из компонентов БТРТ, если в его составе содержится достаточно большое количество дополнительных пластификаторов - динитротолуол (ДНТ), дибутилфталат (ДБФ) и др.

Увеличение скорости горения БТРТ при введении соединений свинца происходит в результате ускорения взаимодействия NO_2 с промежуточными продуктами с выделением CO_2 , обладающего высокой энтальпией образования, и N_2O - активного окислителя. При этом соединения свинца способствуют образованию сажистого каркаса.

Убедительным экспериментальным подтверждением повышения эффективности и избирательности действия модификаторов горения является данные по влиянию на суммарный процесс комбинированных свинцово-медных, свинцово-кобальтовых и свинцово-никелевых добавок, используемых как в чистой виде, так и в сочетании с компонентами, способствующими формированию в волне горения (преимущественно на поверхности горения) углеродного каркаса, увеличивающего поверхность контактного взаимодействия основных компонентов и их продуктов превращения. На рис.3.51 представлены данные о влиянии тройного модификатора горения на зависимость скорости горения от давления.

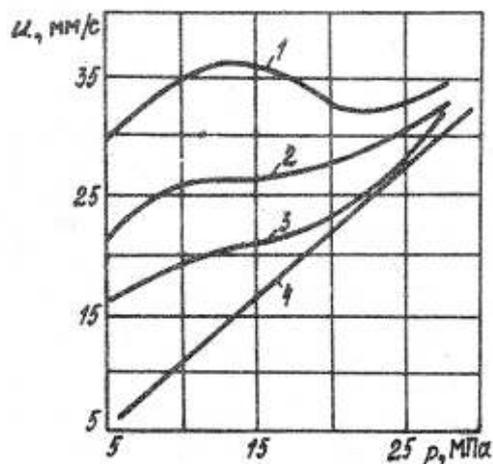


Рис. 3.51. Влияние состава тройного модификатора на скорость горения БТРТ:

- 1 - 1,5% PbO₂ + 1,5% CuO + 1,5% сажи;
 2 - 1,0% PbO₂ + 2,0% CuO + 1,0% сажи;
 3 - 0,5% PbO₂ + 0,5% CuO + 0,5% сажи; 4 - без модификатора

Для составов, содержащих нитроглицерин и значительное (не менее 6...8%) количество дополнительных пластификаторов, используют свинцово-медные катализаторы. Роль оксида меди заключается в ускорении окислений газообразных продуктов (H₂, CO) с участием N₂O и NO. Свинцовосодержащий катализатор создает комплекс благоприятных условий (повышение концентрации N₂O, H₂) для проявления оксидом меди высокой каталитической активности.

В БТРТ без дополнительных пластификаторов или при малом (менее 3%) их содержании свинцово-медные катализаторы используют в сочетании с сажей. В низкокалорийных (низкотемпературных) топливах с повышенным содержанием дополнительных пластификаторов (более 8%) наиболее эффективными катализаторами являются оксиды и карбонаты железа, кобальта и никеля в сочетании с сажей. Действие катализаторов обусловлено их влиянием на окисление сажи оксидом азота.

Характеристики типовых составов ТРТ

В производстве и эксплуатации находится широкая номенклатура баллиститных топлив. Разнообразие рецептур обусловлено широким использованием баллиститов в двигателях и энергосиловых установках различного назначения и соответственно широким диапазоном требований к основным характеристикам, в том числе и баллистическим. Так, например, скорость горения низкотемпературных топлив для газогенераторов составляет несколько единиц миллиметров в секунду, а топлив для гранатометов - несколько десятков миллиметров в секунду.

Зависимость скорости горения БТРТ от давления в справочной литературе принято выражать степенной функцией $u = br^v$ (или u, r^v) в интервале давлений до 12...13 МПа или линейной $u = a + br$ при $r > 13$ МПа.

Зависимость скорости горения топлива от начальной температуры заряда характеризуют с помощью термохимической константы T_0 :

$$T_0 = \frac{u_{t1}(t_1 - 20^\circ) - u_{t2}(t_2 - 20^\circ)}{u_{t1} - u_{t2}}$$

Как правило, скорость горения определяют в диапазоне температур +50°C, а в отдельных случаях - и в более широком диапазоне. Для большинства серийных баллиститов уровень скорости горения при $r = 4$ МПа находится в пределах 2...15 мм/с и при $r = 10$ МПа - 8...20 мм/с, а с азидными пластификаторами достигает 30 и 50 мм/с соответственно. Величина показателя степени v составляет 0,2...0,8, а в отдельных случаях для узкого диапазона давлений $v \leq 0$. Уровень T_0 находится в пределах 250...650°C.

Применительно к рассмотренным в п.3.2.1 классам топлив уровень их баллистических характеристик находится в более узких пределах. Скорость горения топлив, не содержащих энергетических добавок (мощных взрывчатых веществ и металлического горючего), составляет при $r = 4$ МПа 2...10 мм/с, а при $r = 10$ МПа - 12...18 мм/с (рис.3.52). Зависимость скорости горения от давления характеризуется показателем $v \approx 0,1...0,6$, а от температуры - термохимической константой $T_0 = 250...650^\circ\text{C}$ в диапазоне температур +50°C. Нижний предел диапазона скорости горения характерен для низкотемпературных составов и достигается повышенным содержанием в них низкокалорийных пластификаторов (динитротолуола, дибутилфталата), термостойких полимеров, антипиренов (например, полиоксиметилена) и ингибиторов горения. Верхний уровень скорости горения обусловлен увеличением теплопроизводительности отдельных составов в результате повышенного содержания нитроглицерина (состав 1), использования азидных пластификаторов и катализаторов горения.

Уменьшение зависимости скорости горения от давления достигнуто с помощью комбинированных катализаторов: оксидов и солей Pb в сочетании с оксидом Co, фталатов и салицилатов Cu и Pb (составы 2, 3, 4).

Обобщенные данные по скорости горения высокоэнергетических составов, содержащих МВВ и металлическое горючее, приведены на рис.3.53. Из них

следует, что повышение теплопроизводительности, удельного импульса баллиститов этого класса существенным образом не отразилось на их баллистических характеристиках. Заметна тенденция к увеличению зависимости скорости горения от давления ($\nu = 0,6...0,7$) и уменьшению температурной чувствительности ($T_0 = 300...350^\circ\text{C}$) для составов типа 1 и 3, содержащих ~10% металлического горючего.

Уменьшение зависимости $u(p)$ для топлив типа 2, 4 ($\nu = 0,2...0,4$) обусловлено введением в их состав эффективных катализирующих систем: неорганических или органических соединений Рв с Со или Рв с Си соответственно.

Составы, содержащие 20% взрывчатых веществ (гексоген и др.), имеют более низкие скорости горения топлив такого на энергетического уровня без БВ. Зависимость скорости горения от температуры характеризуется $T_0 = 400...550^\circ\text{C}$.

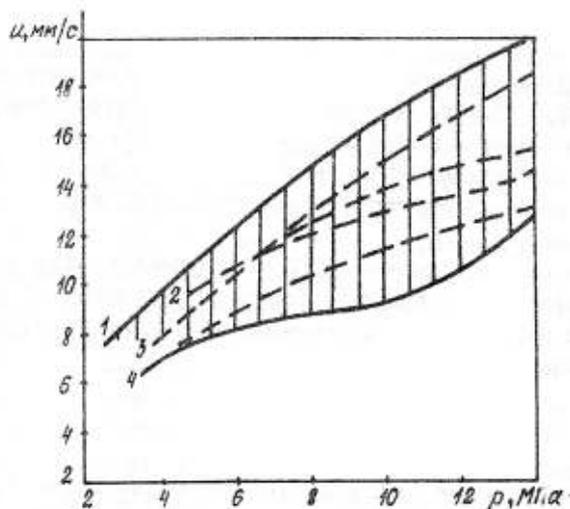


Рис. 3.52. Уровень скорости горения типовых баллиститных ТРТ без энергетических добавок

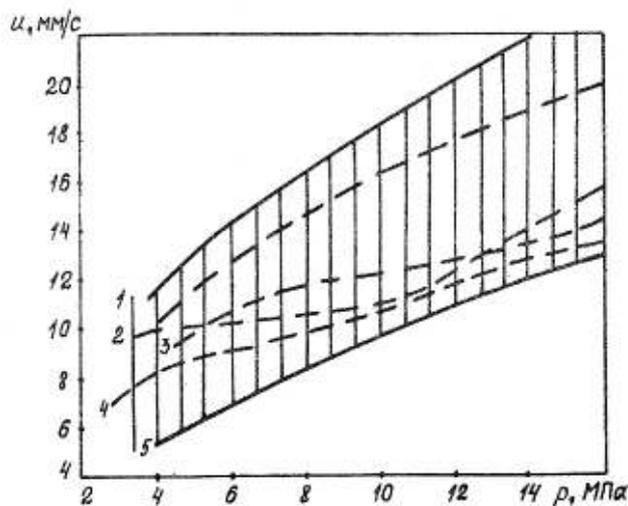


Рис. 3.53. Уровень скорости горения типовых баллиститных ТРТ с энергетическими добавками

Смесевые ТРТ. как и баллиститные, представлены широкой номенклатурой рецептур. Уровень баллистических характеристик типовых топлив в соответствии с разнообразием энергосиловых установок, для которых они предназначены, находится в широких пределах. Так, диапазон скорости горения составляет 2...150 мм/с при стандартных условиях.

Зависимость скорости горения СТРТ от давления в справочной литературе выражают, как правило, степенной функцией $u = bp^\nu$, а зависимость от температуры характеризуют коэффициентом температурной чувствительности

$$\beta_t = \frac{\Delta u}{\Delta t} \cdot \frac{1}{u} \cdot 100$$

Для всей совокупности СТРТ величина показателя ν находится в пределах 0,1...0,7, а коэффициент $\beta_t = 0,1...0,3\%/град$. При этом следует иметь в виду, что величина ν и β_t зависит не только от состава и структуры топлива, но и от диапазона давлений и температур, для которых они экспериментально определяются, а также от других условий испытаний.

Усредненные характеристики типовых низкоэнергетических составов, не содержащих металлического горючего, приведены на рис. 3.54.

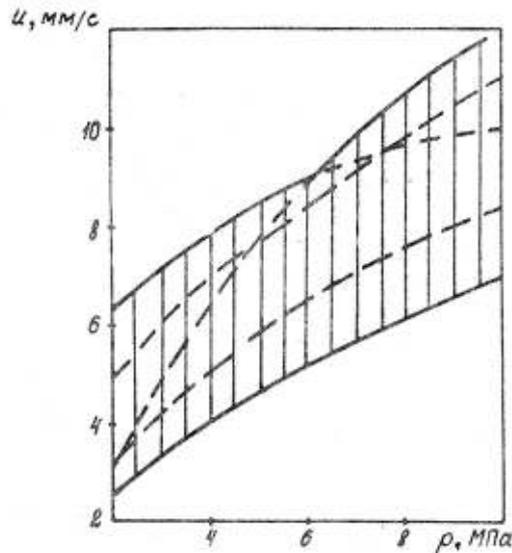


Рис. 3.54. Уровень скорости горения типовых СТРТ без энергетических добавок

Довольно широкий диапазон скорости горения некоторых составов обусловлен разнообразием установок, в которых их используют. Регулирование скорости горения и ее зависимости от давления достигают с помощью ингибиторов (фторид лития и др.) и катализаторов (ферроцен, диэтилферроцен, медь-хром оксид и др.) горения.

Анализ баллистических характеристик металлсодержащих перхлоратных СТРТ без МВБ показывает, что их уровень (за исключением быстрогорящих для ПРО) несущественно отличается от уровня безметалльных топлив. Лишь скорость горения некоторых составов с металлом при низких давлениях в 1...2,0 раза выше, чем безметалльных. Это, вероятно, обусловлено тем, что введение алюминиевых порошков типа АС не оказывает существенного влияния на скорость горения СТРТ. Уровень баллистических характеристик рассматриваемых топлив по существу отражает уровень требований, в соответствии с которыми они разрабатывались.

На рис. 3.55, 3.56 приведены обобщенные характеристики СТРТ, используемых преимущественно в двигателях РСД и МКР, а также быстрогорящих составов.

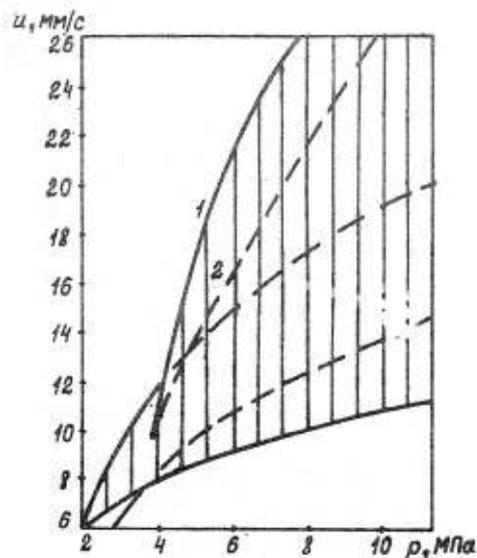


Рис. 3.55. Уровень скорости горения типовых СТРТ с Al

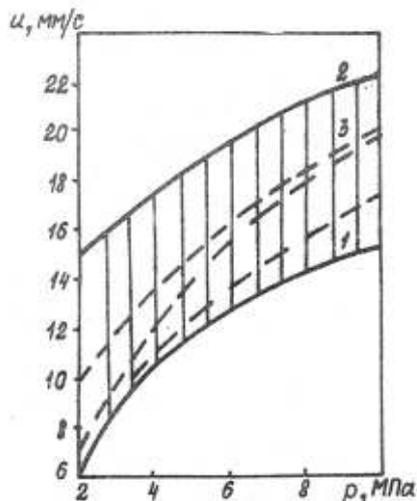


Рис. 3.56. Уровень скорости горения типовых СТРТ с Al и октогеном

Перхлоратные топлива, как правило, при $p = 4$ МПа имеют скорость горения $8 \dots 10$ мм/с, $\nu = 0,25 \dots 0,40$, $\beta_t = 0,12 \dots 0,25\%$ /град. При этой тип ГСВ не оказывает заметного влияния. Составы, предназначенные для двигателей ПВО и ПРО (тип 1), характеризуются высокой скоростью горения в соответствии с требованиями и повышенной чувствительностью ее к давлению и температуре ($\nu = 0,3 \dots 0,5$; $\beta_t = 0,17 \dots 0,32\%$ /град). Больших скоростей горения (более 50 мм/с) достигают введением в состав значительного количества (до 10%) жидких катализаторов-пластификаторов: ферроценового масла, отоксисилилферроцена, диэтилферроцена в сочетании с ультрадисперсным ПХА или быстрогорящим ВВ.

Топлива на основе окислителя АДН и активных ГСВ. (тип 2) по сравнению с перхлоратными имеют более высокую скорость горения и ее зависимость от давления и температуры ($\nu = 0,4 \dots 0,6$; $\beta_t = 0,2 \dots 0,3\%$ /град). Эти особенности СТРТ с АДН обусловлены прежде всего высокой скоростью горения самого окислителя, способностью к самостоятельному горению связующего, а такие наличием в их составе быстрогазифицирующегося гидрида алюминия.

Баллистические характеристики перхлоратных топлив с октогеном (см. рис.3.56) находятся примерно на том же уровне, что и характеристики аналогичных топлив без октогена. В отдельных случаях наблюдается уменьшение скорости горения СТРТ при замене части ПХА на октоген (тип 1). Эти данные в общем случае подтверждают представления о роли октогена в формировании уровня скорости твердых топлив.

Октогенсодержащие составы с активным ГСВ характеризуются повышенной зависимостью скорости горения от давления и температуры (тип 3). Замена части ПХА на АДН также приводит к увеличению скорости горения (тип 2).

3.5.3. Механические характеристики

При воздействии на твердое ракетное топливо различного рода нагрузок в нем возникает напряженно-деформированное состояние, т.е. возникают напряжения и деформации, взаимосвязанные друг с другом. Взаимосвязь, между напряжениями и деформациями определяется природой материала. Когда говорят о механических свойствах любого материала, то подразумевают именно характер взаимосвязи между напряжениями и деформациями. Существует достаточно широкий набор зависимостей как функционального вида, так и графических, описывающих эту связь.

Наиболее полно механические свойства ТРТ характеризуются диаграммами растяжения, предельными прочностными и деформационными характеристиками.

Диаграмма растяжения характеризует связь между напряжением и деформацией образца ТРТ при одноосном растяжении с постоянной скоростью деформирования. Вид типичных диаграмм растяжения приведен на рис.3.57. При испытании на одноосное растяжение образцов ТРТ получают другие важные механические характеристики: предел прочности σ_p , предел деформативности ε_p , модуль упругости E . Способ получения σ_p и ε_p ясен из рис.3.57.

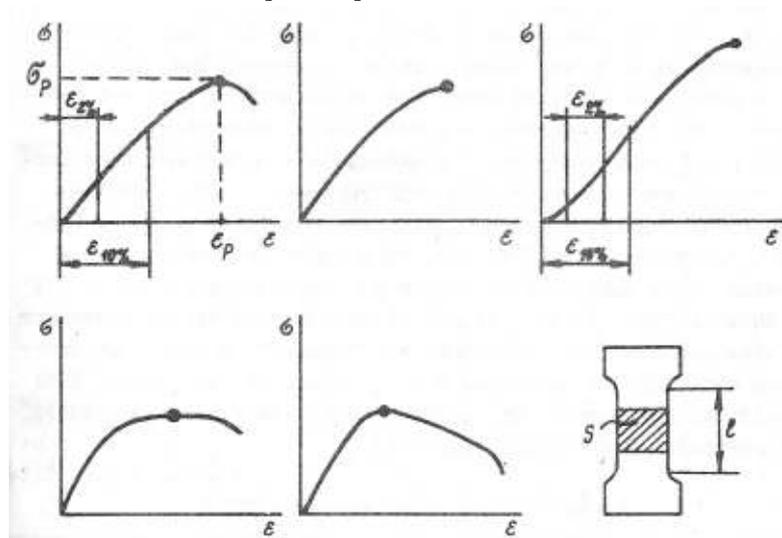


Рис. 3.57. Виды диаграмм растяжения и форма образца для испытания

Некоторая неопределенность имеется в нахождении модуля упругости. В принципе модуль упругости равен тангенсу угла наклона касательной к диаграмме растяжения в начале координат. Однако выполнить такие построения сложно. Поэтому на практике определяют так называемые секущие модули упругости: двух- и десятипроцентные ($E_{2\%}$, $E_{10\%}$). Модули упругости определяют как отношение величины напряжения в образце, соответствующего достижения 2 или 10% деформации:

$$E_{2\%} = \frac{\sigma}{0,02} \text{ или } E_{10\%} = \frac{\sigma}{0,10}$$

Механические характеристики определяются составом и строением ТРТ.

Механические характеристики СТТ очень сильно зависят от условий нагружения: температуры, скорости нагружения, внешнего давления. Знание этих особенностей важно, поскольку в процессе эксплуатации РДТТ в заряде возникают нагрузки самого широкого спектра. Так, например, основной вид нагрузки при вертикальном или горизонтальном хранении РДТТ - статическая гравитационная нагрузка. При транспортировке РДТТ дополнительно накладываются нестационарные нагрузки динамического характера. При запуске РДТТ в заряде за короткое время

(не превышающее 0,1 с) под действием внутреннего давления возникают самые высокие нагрузки. При этом действие внутреннего давления величиной 6 МПа способствует увеличению деформационных характеристик на 30...100%, а прочностных характеристик – в несколько раз. Явление это наблюдается практически для всех СТТ. Учет этого явления необходим особенно, если речь идет об оценке работоспособности заряда СТТ при запуске РДТТ, когда в заряде на поверхности канала возникают значительные окружные деформации и напряжения. Основные механические свойства СТТ приведены в табл.3.14. На рис. 3.58 – 3.61 демонстрируется зависимость основных механических характеристик от температуры и скорости нагружения.

Таблица 3.14

Механические характеристики СТТ

Тип топлива	Характеристика						
	T, °C	$\dot{\epsilon}$, с ⁻¹	P, МПа	$\sigma_{ис}$, МПа	ϵ_C , %	$E_{2\%}$, МПа	$E_{10\%}$, МПа
СТТ без энергетических добавок (№ 1)	0	10 ⁻³	0,1	0,99	96	-	5,8
	20	10 ⁻³	0,1	0,95	110	-	4,3
	35	10 ⁻³	0,1	0,93	106	-	3,5
	20	10 ⁻⁵	0,1	0,90	73	-	3,1
	20	10 ⁻¹	0,1	0,99	120	-	5,3
	20	10 ⁻⁰	0,1	1,28	130	-	6,2
	20	10 ⁻⁰	4,0	3,40	169	-	6,7
СТТ с металлом (№ 2)	-50	10 ⁻³	0,1	1,51	30	-	9,7
	-20	10 ⁻³	0,1	0,88	31	-	5,1
	0	10 ⁻³	0,1	0,79	32	-	3,6
	20	10 ⁻³	0,1	0,59	37	-	2,1
	50	10 ⁻³	0,1	0,57	45	-	1,7
	20	10 ⁻⁵	0,1	0,50	30	-	1,6
	20	10 ⁻¹	0,1	0,87	49	-	3,1
	20	10 ⁻⁰	0,1	1,17	69	-	3,6
СТТ с металлом и MBV (№3)	0	10 ⁻³	0,1	0,39	34	3,7	2,9
	20	10 ⁻³	0,1	0,35	45	2,3	2,0
	35	10 ⁻³	0,1	0,32	42	2,0	1,7
	20	10 ⁻⁵	0,1	0,29	30	1,7	1,5
	20	10 ⁻¹	0,1	0,41	49	3,5	2,6
	20	10 ⁻⁰	0,1	0,47	54	3,5	3,0
	20	10 ⁻⁰	4,0	1,26	71	3,5	3,3
СТТ с металлом для вкладных зарядов (№4)	-50	10 ⁻³	0,1	8,1	7	204	-
	20	10 ⁻³	0,1	1,6	31	7,5	-
	50	10 ⁻³	0,1	1,0	33	4,1	-
	20	10 ⁻¹	0,1	2,1	38	11,4	-
	20	10 ⁻⁰	0,1	2,8	39	25,5	-
	20	10 ⁻³	4,0	3,0	47	7,8	-

Механические характеристики БТТ также зависят от температуры и скорости нагружения. Зависимость от внешнего давления (в диапазоне давлений, характерных для РДТТ) для них не проявляется. Основные механические свойства БТТ приведены в табл.3.15, а на рис.3.62 и 3.63 показаны графики, характеризующие зависимость прочностных и деформационных свойств БТТ от температуры. Поскольку из БТТ (и из некоторых СТТ) изготавливают вкладные заряды, то особое значение для этих топлив имеют такие характеристики механических свойств, которые характеризуют поведение материалов в условиях действий сжимающих напряжений и высокоскоростных ударных нагрузок: предельное (разрушающее) напряжение и деформация при сжатии, удельная ударная вязкость (см. п.3.3.3).

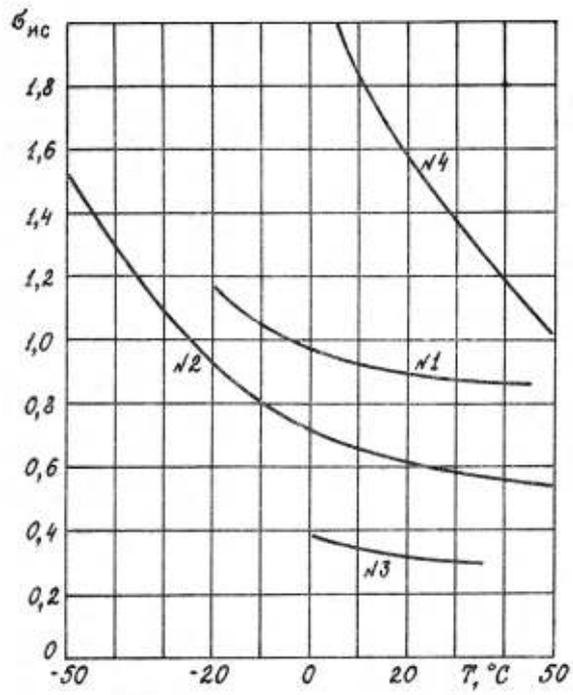


Рис. 3.58. Зависимость прочности СТТ от температуры

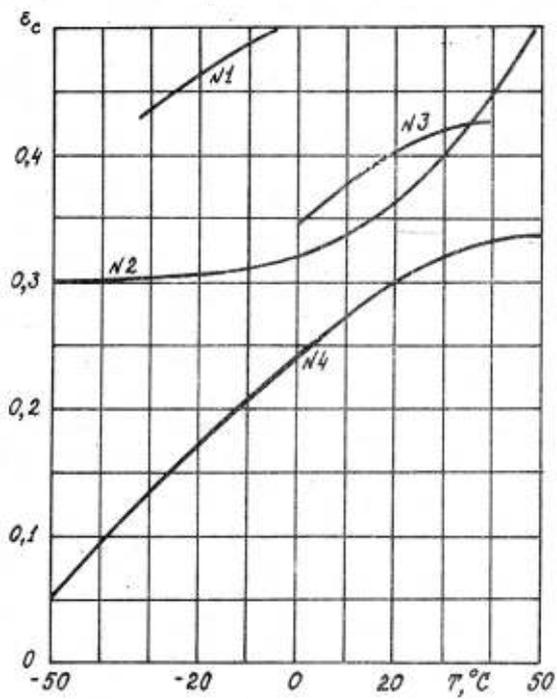


Рис. 3.59. Зависимость деформативности СТТ от температуры

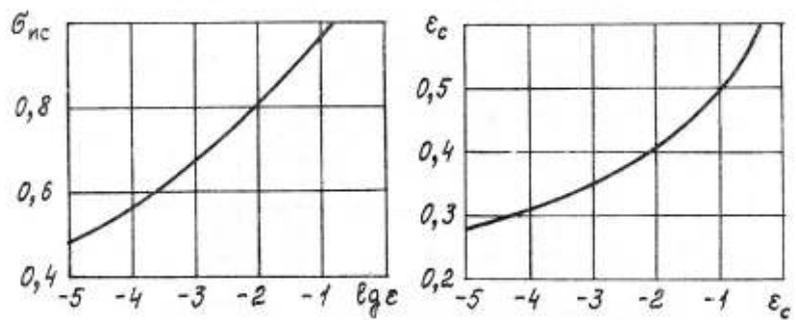


Рис. 3.60. Зависимость прочностных и деформационных характеристик СТТ, содержащих металл, от скорости деформирования

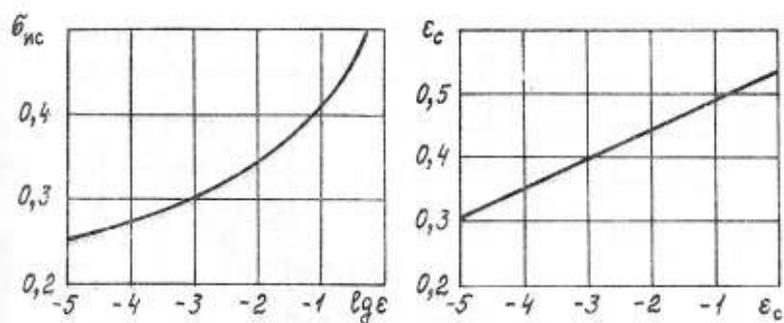


Рис. 3.61. Зависимость прочностных и деформационных характеристик СТТ, содержащих металл и МВВ, от скорости деформирования

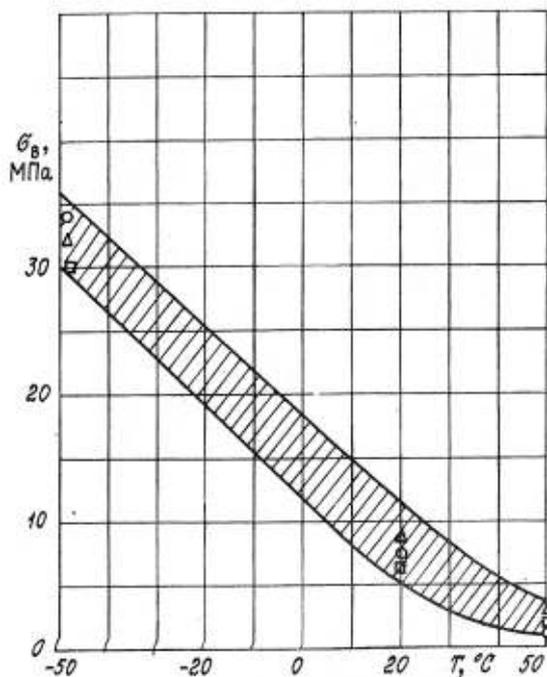


Рис. 3.62. Зависимость прочности БТТ от температуры

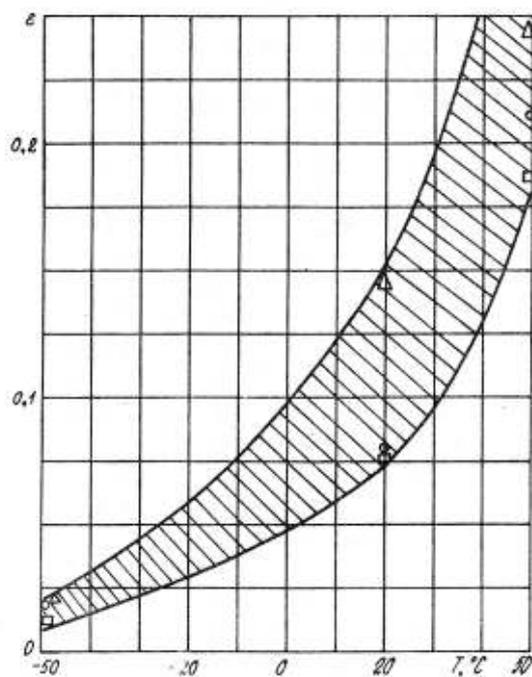


Рис. 3.63. Зависимость деформативности БТТ от температуры

Таблица 3.15

Механические характеристики БТТ

Тип топлива	T, °C	При растяжении			При сжатии				a ₁ , кДж/м ²
		σ _B , МПа	ε, %	E, МПа	σ _T , МПа	σ _B , МПа	ε _B , %	E, МПа	
Без энергетических добавок	50	1,0	21	16	9,1	-	-	-	-
	20	7,4	15	106	11,8	16,7	-	-	23,6
	-20	34,0	2	232	16,4	15,8	-	-	3,1
То же	50	3,5	16	89	3,1	-	-	134	-
	20	13,6	14	360	18,8	19,5	44	826	20,2
	-50	48,3	1	530	181,0	174,0	-	-	4,7
То же	50	1,7	29	20	1,0	-	-	-	-
	20	8,6	14	317	12,0	16,4	-	-	25,8
	-50	-	-	-	164	158	-	-	2,4
С металлом и МВВ	50	1,6	24	27	1,3	-	-	-	-
	20	6,6	14	238	12,2	24,5	-	-	22,6
	-50	34,3	1	3250	148	138,0	-	-	3,3
То же	50	2,1	15	61	2,3	-	-	95	17,5
	20	8,5	7	360	13,2	16,8	36	512	17,5
	-50	29,1	2	1800	133	133	11	112	3,9
То же	50	1,7	13	2	1,7	6	45	-	-
	20	5,0	10	30	9,0	20	-	530	14,2
	-50	-	-	-	-	-	-	-	3,0

Физический смысл предельного (разрушающего) напряжения и деформации очевиден. Нахождение характеристик аналогично определению пределов прочности и деформативности ТРТ при растяжении. Различие состоит в том, что характеристики определяются из опытов на одноосное сжатие образцов.

Удельная ударная вязкость характеризует прочность ТРТ при действии динамической нагрузки (см. п.3.3.3) и численно равна отношению работы, затраченной на разрушение, к площади образца в плоскости удара. Значения ударной вязкости для БТТ приведены в табл. 3.15.

Составными частями ТРТ являются различные высокомолекулярные соединения: растворы нитратов целлюлозы в нитратах многоатомных спиртов в баллистических (гомогенных) твердых топливах, пластифицированные каучуки в смесевых твердых топливах. Эти высокомолекулярные соединения оказывают заметное влияние на деформативность твердых топлив.

Как известно, все виды деформации полимеров (а следовательно, и твердых топлив) связаны с изменениями молекулярных композиций и межмолекулярных сил взаимодействия:

обратимое растяжение химических связей и деформация валентных углов определяет упругость;

обратимое изменение конформаций макромолекул обуславливает высокоэластичность и вынужденную эластичность;

необратимое скольжение макромолекул относительно друг друга приводит к вязкому течению и придает этим материалам свойства вязких жидкостей.

Поэтому ТРТ по своим механическим свойствам занимают промежуточное положение между идеально упругими материалами и вязкими жидкостями; возникающие в них напряжения зависят как от уровня деформаций, так и от скоростей деформирования, температуры и т.д.:

$$\sigma = \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T, \dots)$$

Таким образом, твердые ракетные топлива могут быть отнесены к типичным вязкоупругим материалам.

Вязкоупругим материалам присущи такие наблюдаемые на практике свойства, как ползучесть и релаксация.

Ползучестью называется процесс увеличения во времени линейных размеров образца при действии постоянного напряжения. Если образец ТРТ достаточно быстро (в пределе - мгновенно) нагрузить некоторым напряжением $\sigma_0 = \text{const}$, то сначала появится "мгновенная" деформация ε_0 , а затем начнется процесс ползучести, т.е. рост деформации $\varepsilon(t)$ во времени. Ползучесть ТРТ оценивается условным модулем ползучести

$$E_{\text{п}}(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)},$$

или обратной величиной - податливостью, определяемой как

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

На рис.3.64 приведены типичные графики ползучести смесевых и баллиститных твердых топлив. Баллиститные твердые топлива обладают более низкими свойствами ползучести, вкладные заряды из них способны выдерживать длительное воздействие нагрузок в условиях вертикального хранения и действие значительных перегрузок при старте и полете ракеты (см. рис.3.9).

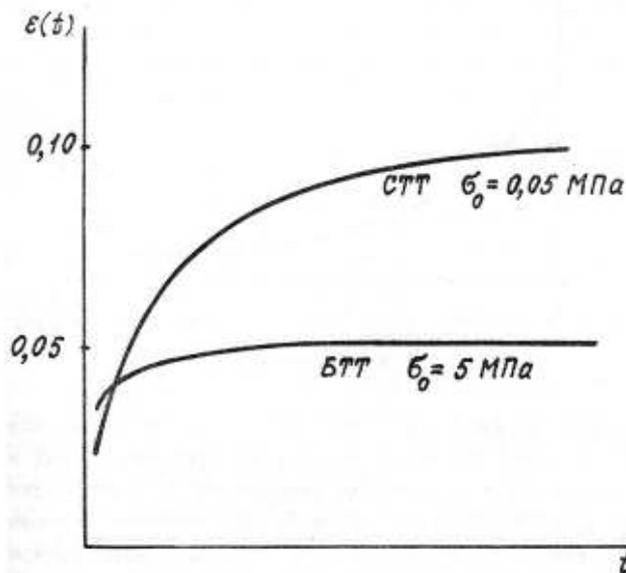


Рис. 3.64. Ползучесть СТТ и БТТ

Другим проявлением свойств ТРТ является релаксация в них напряжений. Релаксацией называется процесс возвращения параметров возмущенной системы в исходное или новое равновесное состояние. Если при этом состоянии системы характеризуют напряжением, то говорят о релаксации напряжения.

Если образец ТРТ достаточно быстро (в пределе - мгновенно) растянуть до деформации ε_0 и затем сохранить величину деформации неизменной, то в образце с течением времени будет наблюдаться уменьшение напряжения $\sigma(t)$ (рис.3.65). Релаксация напряжения оценивается релаксационным модулем, определяемым по зависимости

$$E_p(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

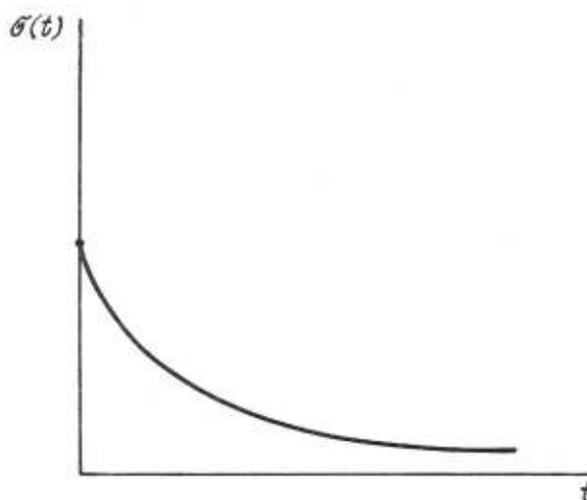


Рис. 3.65. Релаксация ТРТ

Релаксация напряжений и ползучесть - это два тесно взаимосвязанных свойства ТРТ как вязкоупругих материалов. Как и свойство ползучести, релаксация напряжений в большей степени характерна для СТТ. Вследствие этого при действии внутреннего давления в камере РДТТ в заряде СТТ возникает напряженное состояние (см. рис.3.10,в), которое через некоторое время приходит к состоянию всестороннего сжатия (см. рис.3.10,е).

Таким образом, необходимость точных представлений о характере связи между напряжениями и деформациями приводит к необходимости иметь достаточно широкий набор зависимостей как функционального вида, так и в виде графиков, описывающих эту связь. Весь комплекс такого рода зависимостей во всем их многообразии характеризует механические свойства ТРТ. Следует отметить, что вся логика развития твердых ракетных топлив требует уточнения существующих и разработки новых показателей, характеризующих механические свойства ТРТ.

3.5.4. Взрывчатые характеристики

Твердые ракетные топлива и пороха - один из классов взрывчатых материалов, служебным видом взрывчатых превращений (ВП) которых является послыное горение. Однако в определенных условиях они способны и к другим видам ВП, в том числе и детонации. Поэтому взрывчатые свойства ТРТ рассматривают преимущественно с позиций взрывоопасности топлив, а также изделий, снаряженных ими.

В некоторых случаях отдельные показатели взрывоопасности используют для характеристики других свойств топлив. Так, чувствительность к тепловому импульсу, излучению оптического диапазона характеризует воспламеняемость. Детонационно-способные ТРТ маршевых ступеней, примыкающих к головной части ракеты, могут быть использованы для усиления могущества головной части с обычным снаряжением.

В соответствии с понятием взрывоопасности, ее аспектами совокупность показателей взрывоопасности ТРТ подразделяют на три группы. К первой группе относятся показатели, характеризующие чувствительность к начальным импульсам (низкоскоростному удару, трению, ударному сдвигу, тепловому, световому и

электрическому импульсам), определяющим возможность возбуждения взрывчатого превращения.

Вторая группа показателей характеризует возможность возбуждения ВП при воздействии мощных импульсов (ударная волна, высокоскоростной удар осколка или пули, кумулятивная струя, лазерный импульс), удара при падении с больших высот и др.

Третья группа показателей отражает способность ТРТ к распространению тех или иных видов взрывчатых превращений, создающих в совокупности с массой заряда ТРТ параметры поля взрыва, определяющие масштабы аварийных последствий.

В условиях производства и хранения зарядов ТРТ взрывоопасность определяется в основном первой группой показателей. В условиях эксплуатации ракет и боеприпасов – в основном второй группой. Третья группа показателей характеризует степень опасности аварийных последствий на любом этапе жизненного цикла твердотопливных ракет.

Взрывчатые характеристики ТРТ, отражающие взрывоопасность, являются общими для других классов взрывчатых материалов, в том числе ВВ. Однако их уровень для ТРТ и ВВ может быть существенно различным. Это объясняется прежде всего различным назначением классов взрывчатых материалов. Для ВВ взрывчатые характеристики, такие, как критический диаметр, скорость детонации и др., определяют их эффективность, являются основными, служебными. Для ТРТ эти характеристики не являются служебными, они важны лишь с точки зрения взрывобезопасности топлив. Так, например, многие смесевые ТРТ по сравнению с ВВ обладают меньшей чувствительностью к механическим и тепловым воздействиям, меньшей скоростью детонации и детонационной способностью, а также более высокой стойкостью к инициированию детонации.

Характерным отличием ТРТ, особенно смесевого типа, от ВВ является широкий спектр взрывчатых превращений, вид которых определяется уровнем внешнего воздействия, условиями инициирования. Так, при высокоскоростном ударном воздействии (пулей, осколком, кумулятивной струей) в зарядах бризантных ВВ либо не возбуждается ВП, либо происходит в форме детонации, а горение возбуждается редко. При тех же условиях в зависимости от скорости и размеров быстролетающих тел в ТРТ могут реализоваться все формы и режимы ВП, от послонного горения до нормальной детонации.

Чувствительность к начальным импульсам

Из этой группы показателей наиболее важной с точки зрения оценки взрывоопасности ТРТ является чувствительность к механическим и тепловым воздействиям.

Под чувствительностью к механическим воздействиям (МВ) понимают способность топлив претерпевать взрывчатые превращения при механическом нагружении (низкоскоростной удар, трение и др.). Объективные данные по чувствительности необходимы для решения важных практических задач, связанных с формулированием требований к технологическому процессу, обеспечению безопасного производства и эксплуатации зарядов ТРТ и твердотопливных ракет. Уровень чувствительности зависит от вида воздействия, его интенсивности, состава топлива (прежде всего чувствительности к МВ основных компонентов), механических свойств ТРТ и условий, при которых возникает механическое воздействие.

Согласно общепринятой гипотезе в результате удара во взрывчатом материале в локальных очагах ("горячих точках") происходит разогрев, распространяющийся на весь объем заряда. Основными причинами возникновения "горячих точек" являются:

- адиабатический разогрев газовых включений, капсулированных в топливе;
- трение частиц повышенной твердости о соприкасающуюся дисперсионную среду или частицы компонентов топлив;
- вязкий разогрев при быстром течении (для жидких и пластичных композиций);
- схлопывание кавитационных микрополостей с превращением жидкостей в мелкие капли, а твердых частиц – в тонкую пыль.

Зависимость чувствительности ТРТ от различных факторов обусловлена влиянием их на характеристики формирующегося очага разогрева и его распространение на последующие слои топлива. Начальный очаг разогрева при ударе возникает из-за хрупкого разрушения заряда (из баллиститов и

высокопрочных СТТ), вязкого течения ГСВ между кристаллами наполнителя (СТТ с ПХА без МВВ), а также вследствие совместного действия этих факторов (высоконаполненные СТТ, содержащие МВВ). Показателем чувствительности ТРТ к низкоскоростному удару согласно стандартной методике является максимальная высота падения груза (H_{MAX}^0) 10 или 2 кг (нижний предел) на образец топлива, при которой получаются все отказы или не более одного взрыва из 25 определений. Дополнительной характеристикой является частота взрыва, выраженная в процентах.

Баллистические ТРТ характеризуются H_{MAX}^0 при грузе 10 кг в пределах 50...150 мм. Верхний предел $H_{MAX}^0 = 100...150$ мм характерен для составов с пониженным содержанием основного пластификатора - нитроглицерина, без металлического горючего и МВВ (энергетических добавок). С увеличением содержания нитроглицерина, введением энергетических добавок и катализаторов горения чувствительность повышается и составляет $H_{MAX}^0 = 50...75$ мм. Частота взрыва баллиститов в общем случае составляет 40...80%.

Чувствительность СТТ к удару более высокая, чем баллиститов: $H_{MAX}^0 = 25...60$ мм. Частота взрывов составляет 68...96%. Наиболее чувствительны составы с высокой скоростью горения, содержащие ультрадисперсные компоненты (ПХА, алюминий) и значительное количество катализаторов горения, а также МВВ более 30%: $H_{MAX}^0 = 25...40$ мм. Катализаторы могут снижать температуру начала разложения компонентов СТТ, увеличивать скорость тепловыделения в очаге, что и обуславливает повышение чувствительности топлив. При наличии в составе ТРТ бризантных ВВ (гексоген, октоген) очаги возбуждения ВП образуются на их кристаллах. Если содержание ВВ составляет $\geq 30\%$, то чувствительность ТРТ приближается к чувствительности ВВ и достигает 80%.

Чувствительность ТРТ к трению определяют на специальных приборах, в которых трение создают неударным или ударным сдвигом. Показатель чувствительности - нижний предел максимального давления поджатия образца топлива P_{MAX}^0 , при котором не происходит взрывчатое превращение в 10 или 25 (при ударном сдвиге) последовательных испытаниях.

Чувствительность ТРТ большинства типовых составов, определенная по стандартным методикам, находится в пределах $P_{MAX}^0 = 100...250$ МПа при ударном сдвиге и $P_{MAX}^0 \geq 300$ МПа - при трении неударного характера. Чувствительность ТРТ к трению в общем случае зависит от тех же факторов, что и чувствительность к удару. Так, введение в топливо металлического горючего и МВВ повышает ее. Наибольшее влияние оказывает гидрид алюминия, понижающий P_{MAX}^0 СТТ при ударном сдвиге до 40...140 МПа.

Чувствительность к тепловому импульсу, как и к механическому воздействию, важна с точки зрения прогнозирования взрывоопасности производства и эксплуатации зарядов ТРТ. Из стационарной теории самовоспламенения известно, что для воспламенения ВМ при нагреве необходимо достижение некоторой критической температуры. Однако эта температура не может служить показателем чувствительности, так как не дает ответа на важный для практики вопрос, через какое время после начала нагрева произойдет воспламенение. Согласно нестационарной теории теплового самовоспламенения и экспериментальным данным период задержки воспламенения описывается зависимостью

$$\tau_3 = B e^{\frac{E}{RT}}$$

где В - предэкспоненциальный множитель;
 Е - энергия активации;
 R - универсальная газовая постоянная;
 Т - температура.

Таким образом, для конкретного состава топлива, условий эксперимента ($E = \text{const}$, $B = \text{const}$) определенной температуре воспламенения (Т) соответствует определенный период задержки (τ_3). По стандартной методике для фиксированной массы ВМ определяют температуру вспышки при 5-минутной и 5-секундной

задержках. В экспериментах измеряют зависимость $\tau_3(T)$ – 8...10 опытов в широком диапазоне температур (рис.3.66). По этим данным строят график в координатах $(\ln \tau_3, 1/T)$, по которому определяют кинетические параметры B и E . Температуру воспламенения при заданном τ_3 , определяют расчетным путем по зависимости

$\tau_3 = B e^{\frac{E}{RT}}$ либо графически (см. рис.3.66). Кинетические параметры для баллиститных ТРТ составляют: $E = 100...170$ кДж/моль; $B = 10^{-10}...10^{-12}$ с; $T_{S'} = 180...220^\circ\text{C}$; $T_{S''} = 230...270^\circ\text{C}$. Для СТТ на основе ПХА и инертных ГСВ $E = 50...150$ кДж/моль; $B = 10^{-4}...10^{-9}$ с; $T_{S'} = 200...300^\circ\text{C}$; $T_{S''} = 250...350^\circ\text{C}$. Как правило, чувствительность топлив к тепловому импульсу с введением катализаторов, МВВ, "активных" пластификаторов в СТТ возрастает.

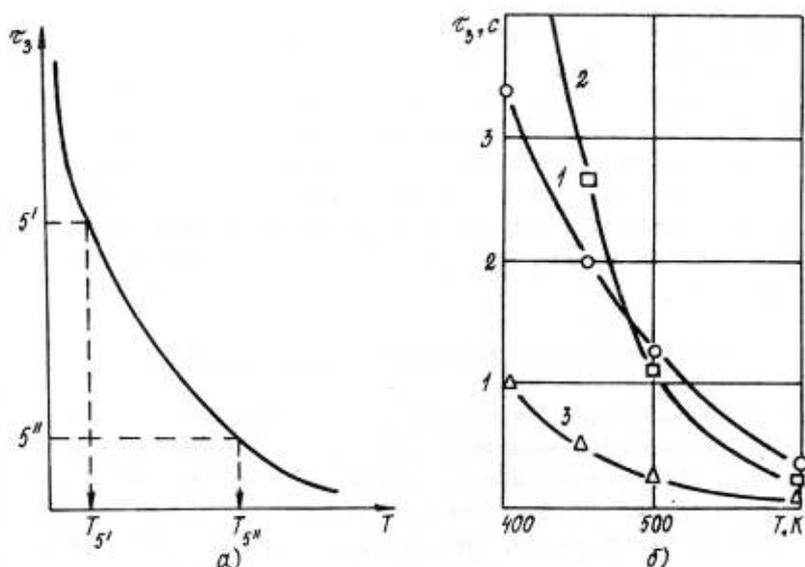


Рис.3.66. Зависимость периода задержки воспламенения от температуры:
 а) принципиальная; б) экспериментальная для СТТ:
 1 - типового тиокольного; 2 - тиокольного с ингибитором;
 3 - типового полибутadiensенового с октогеном

Характеристикой взрывоопасности ТРТ, прежде всего в условиях производства зарядов, является чувствительность к электрическому разряду. Как баллиститные, так и смесевые составы имеют достаточно высокое удельное объемное сопротивление ($10^7...10^{10}$ Ом·м), что обуславливает их возможность накапливать статическое электричество. При взаимодействии топливных масс и зарядов с технологическими аппаратами возможен электрический разряд, способный при определенном уровне энергии возбудить взрывчатое превращение. Показателем чувствительности является минимальная энергия зажигания (E_{MIN}), воздействующая согласно стандартной методике на топливо при разряде конденсатора.

В зависимости от уровня E_{MIN} ТРТ подразделяют на четыре класса чувствительности, Дж:

- 1) менее 0,0001 – очень высокая;
- 2) от 0,0001 до 0,005 – высокая;
- 3) от 0,005 до 0,1 – средняя;
- 4) более 0,1 – низкая.

Наиболее высокой чувствительностью обладают быстрогорящие СТРТ с БГВВ ($E_{\text{MIN}} \approx 0,001$ Дж) и ультрадисперсным ПХА ($E_{\text{MIN}} = 0,6...0,7$ Дж). Топлива других типовых классов имеют низкую чувствительность. Наименее чувствительны составы без металла и МВВ ($E_{\text{MIN}} = 100...200$ Дж). Введение энергетических добавок повышает чувствительность: с металлом $E_{\text{MIN}} = 10...60$ Дж, с МВВ $E_{\text{MIN}} = 1...2$ Дж.

Чувствительность к воздействию мощных импульсов

При непосредственном воздействии ударной волны (УВ) по заряду ТРТ в нем возникает вторичная УВ, распространяющаяся по объему заряда. Ударная волна может разрушить заряд или инициировать в нем ВП: горение, детонацию или

промежуточный вид ВП. Детонация может возбуждаться в заряде, диаметр которого больше критического ($d_{кр}$). При $d > d_{кр}$ условие возбуждения детонации состоит в том, что УВ, созданная в заряде, должна иметь амплитуду давления, превышающую некоторое критическое значение ($P_{кр}$), характерное для данного топлива. Уровень $P_{кр}$ определяет восприимчивость топлива к действию УВ и является первым условием возбуждения детонации. Величина $P_{кр}$ зависит от состава топлива, структуры заряда, формы профиля УВ, длительности ее действия, а также размеров и формы поверхности нагружения ударной волной. Связь $P_{кр}$ с размерами зоны нагружения определяет второе условие возбуждения детонации. При большей поверхности нагружения необходимо меньшее $P_{кр}$.

Экспериментально установлено, что в сопоставимых условиях для БТРТ $P_{кр} = 4...10$ ГПа (диаметр очага нагружения $d_{о.н.} = 20...60$ мм). Нижнее значение $P_{кр}$ характерно для металлсодержащих составов. В зарядах СТРТ без МВВ детонация не возбуждается до $d_{о.н.} = 2000$ мм. Для составов с МВВ в сопоставимых условиях $P_{кр} = 1,5...5,5$ ГПа и зависит от содержания МВВ (рис. 3.67).

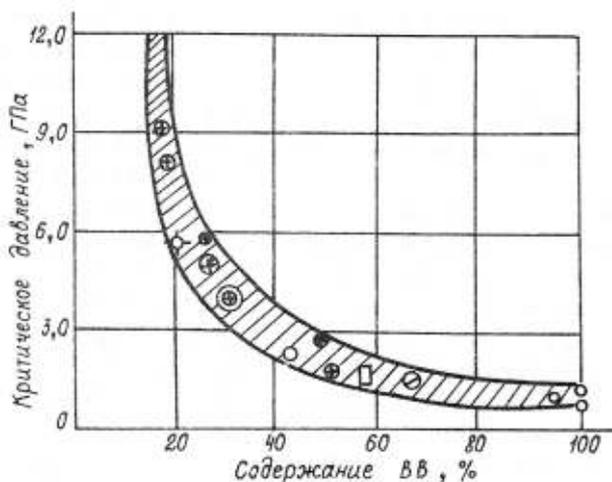


Рис. 3.67. Обобщенная зависимость критического давления возбуждения детонации от содержания МВВ в топливе

Ударные волны, способные инициировать ВП в зарядах ТРТ, могут быть созданы ударом быстролетающих тел (пуль, осколков). Возбуждение детонации при этой осуществляется по ударно-волновому механизму, а чувствительность топлива оценивают по $P_{кр}$ или скорости удара ($u_{кр}$). Горение возбуждается по механизму зажигания топлива поражающим элементом в процессе проникания его в топливо. Чувствительность топлива в этом случае оценивают критической скоростью удара, периодом задержки воспламенения, минимальной толщиной топлива, на которой возбуждается горение.

Экспериментально установлено, что критическая скорость удара пуль АКМ, возбуждающая процесс горения заряда, составляет 180...400 м/с для баллиститов и 300...600 м/с — для СТТ. В общем случае чувствительность зависит от содержания МВВ и механических свойств топлива: с увеличением уровня этих характеристик чувствительность повышается.

Время задержки воспламенения заряда (τ_B) СТРТ при ударе стальным осколком $d = 10$ мм, $m = 6$ г, $u = 850...860$ м/с составляет по порядку величины $10^{-4}...10^{-5}$ с. Влияние состава топлива на τ_B аналогично влиянию его на $u_{кр}$.

Третья группа показателей взрывоопасности ТРТ — детонационные характеристики, необходимые для прогнозирования и оценки степени максимальной опасности аварийных ситуаций, возможных в условиях эксплуатации и боевого применения твердотопливных ракетных комплексов.

Основными детонационными характеристиками являются:
 детонационная способность;
 скорость детонации;
 тротильный эквивалент и др.

Под детонационной способностью ТРТ понимают их способность под воздействием внешних факторов к распространению нормальной детонации по всему объему заряда. Уровень детонационной способности оценивают величиной минимального диаметра заряда (критического диаметра — $d_{кр}$), в котором еще возможно прохождение стационарной детонационной волны. Чем меньше $d_{кр}$ заряда, тем выше детонационная способность топлива.

Величина $d_{кр}$ заряда зависит от состава и структуры топлива. Смесевые ТРТ на основе ПХА, инертных ГСВ и алюминия имеют $d_{кр}$, измеряющийся метрами. Заряды таких топлив в габаритах современных РДТТ можно считать недетонационно-способными. Однако при изменении структуры, например повышении пористости, $d_{кр}$ может значительно уменьшиться. Так, например, литые заряды ВВ по сравнению с прессованными, а также баллиститы без добавок твердых компонентов менее детонационно-способны, чем с добавками.

Существенную роль в повышении детонационной способности ТРТ играет содержание бризантных МВВ: с повышением его до $\sim 20\%$ $d_{кр}$ резко уменьшается (рис. 3.68). При небольшом содержании МВВ ведущая роль в детонационном процессе принадлежит разложению окислителя в СТТ. По мере увеличения содержания МВВ эта роль переходит к нему, и при содержании более 20% параметры детонации топлива становятся близки к параметрам самого МВВ. Детонационная способность СТТ повышается с повышением дисперсности МВВ и зависит от формы и структуры его кристаллов. Так, топливо с октогеном, имеющим определенную форму и размер частиц, менее детонационно-способно, чем топливо с частицами октогена неправильной формы и структурными дефектами.

Критические диаметры типовых составов ТРТ приведены в табл. 3.16. Для сравнения приведены данные для отдельных компонентов топлив.

Скорость детонации (D) - важнейшая детонационная характеристика ТРТ, определяющая интенсивность выделения энергии и время формирования поля взрыва. Она, как и детонационная способность, зависит от состава и структуры топлива, диаметра заряда, наличия оболочки и др. Состав топлива оказывает влияние прежде всего своей энергетической характеристикой - теплотой взрыва. Это влияние качественно соответствует зависимости

$$D = \sqrt{2(k^2 - 1)Q_V}$$

где k - показатель адиабаты;

Q_V - теплота взрыва при постоянном объеме.

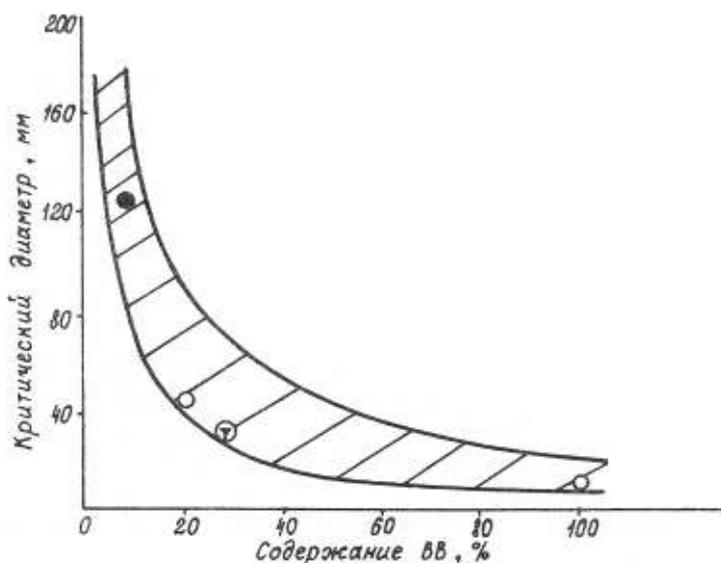


Рис. 3.68. Обобщенная зависимость критического диаметра детонации от содержания МВВ в топливе

Для типовых составов с МВВ скорость детонации несколько меньше, чем самих МВВ, а теплота взрыва - больше (см. табл. 3.16).

Тротильный эквивалент (α) характеризует сравнительную мощность механического воздействия ударной волны, возникшей в среде при детонации заряда ТРТ. Стандартный метод определения α предусматривает сравнение действия взрыва топлива со взрывом тринитротолуола или другого ВВ, имеющего надежное значение тротильного эквивалента. В идеальном случае истинное значение эквивалента рассчитывают следующим образом:

$$\alpha = \frac{Q_V^{ТРТ}}{Q_V^{ТНТ}}$$

Сравнительные данные по тротильным эквивалентам приведены в табл. 3.16.

Как следует из данных табл. 3.16, ТРТ обладают достаточно высокими детонационными характеристиками. Они уступают бризантным ВВ по детонационной способности ($d_{кр}$) и немного - по скорости детонации, а по теплоте взрыва и тротиловому эквиваленту - превосходят, за исключением составов без МВВ.

Таблица 3.16

Основные детонационные характеристики ТРТ типовых составов

Типы составов	$d_{кр}$, мм	D , м/с, при $d = 40$ мм	Q_v , кДж/кг	α
Баллиститные ТРТ:				
без металла и ВВ	20...30	7000...7200	3,75...5,0	1,0...1,2
с металлом и ВВ	2...20	7200...7500	5,4...5,9	1,3...1,4
Смесевые ТРТ:				
без МВВ	1000	Не детонирует	6,25 (расчет)	0,2 (конвективное горение стружки)
с МВВ	30...40	5400...5600	6,25...6,77	1,4...1,6
ПХА	30...90	3000	1,5	0,4
Тротил	5...10	7000	4,2	1,0
Гексоген	1...2	8800	5,5	1,3
Октоген	1...2	9000	5,5	1,3
АДН	4...8	3900	3,75	0,9

Вопросы к § 3.5

1. Каков уровень энергомассовых характеристик СТРТ? Объясните влияние на них свойств основных компонентов.
2. Каков уровень энергомассовых характеристик БТРТ? Объясните влияние на них свойств основных компонентов.
3. Сформулируйте основные направления совершенствования энергомассовых характеристик ТРТ.
4. На основе представлений о механизме горения объясните влияние свойств основных компонентов на скорость горения СТТ.
5. Объясните влияние внешних факторов на баллистические характеристики СТТ.
6. Назовите основные способы регулирования скорости горения ТРТ и их возможности.
7. Назовите основные характеристики механических свойств ТРТ.
8. Каков уровень механических характеристик ТРТ различных классов?
9. Охарактеризуйте принцип температурно-временной аналогии механических свойств ТРТ.
10. Каким образом влияют температура и скорость деформирования на прочностные свойства ТРТ?
11. Назовите основные группы показателей взрывоопасности ТРТ и области их использования.
12. Какие свойства топлив влияют на их чувствительность к механическим и тепловым воздействиям?
13. Назовите основные детонационные характеристики, охарактеризуйте их зависимость от состава, структуры топлива и параметров заряда.

ГЛАВА 4

БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ЗАРЯДЫ ТРТ

4.1. ПОНЯТИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ, ЕЕ КРИТЕРИИ И ПОКАЗАТЕЛИ

Эффективность технической системы (в том числе ракетной) – наиболее общее интегральное свойство, определяющее степень пригодности ее для использования по назначению и характеризующее соответствие достигнутого в процессе применения результата ожидаемому, требуемому.

В соответствии с общим определением эффективность ракетного топлива (заряда) как элемента ракетного комплекса есть обобщенное свойство топлива соответствовать своему назначению в качестве источника энергии и рабочего тела ракетного двигателя, обеспечивать требуемый уровень летно-технических характеристик ракеты и соответственно эффективность ее боевого применения.

Эффективность РТ как наиболее общее свойство, характеризующее степень пригодности топлива для использования в ракете, определяется (обуславливается) всей совокупностью его свойств (комплексом характеристик) в условиях применения ракеты.

В практике оценки эффективности РТ широко используют термин "баллистическая эффективность" (БЭ). Сущность этого понятия вытекает из следующих соображений. В общем комплексе летно-технических характеристик ракеты, определяющих эффективность ее боевого применения, выделяют группу характеристик, непосредственно влияющих на динамику полета ракеты: диапазон дальности полета (L_{MAX} и L_{MIN}) или соответствующую скорость полета в конце АУТ, запас характеристической скорости, относительную массу полезной нагрузки, размеры зоны разведения боевых блоков. Эти характеристики ракеты принято называть баллистическими.

Как было показано ранее, наибольшее влияние на внутрибаллистические и энергомассовые характеристики двигателя и, как следствие, на баллистические характеристики ракеты оказывают энергомассовые и баллистические – для РТ, а также дополнительно-механические характеристики твердого топлива.

Удельный импульс и плотность топлива в соответствии с формулой Циолковского непосредственно влияют на скорость ракеты в конце АУТ и соответственно на дальность полета, а также на массовые характеристики. Существенное влияние на баллистические характеристики ракеты оказывают скорость горения топлива и ее чувствительность к давлению в камере двигателя и начальной температуре заряда.

На массу топливного заряда, прочноскрепленного с корпусом, а также коэффициент массового совершенства РДТТ значительное влияние оказывают механические характеристики ТРТ. Оценочные расчеты показывают, что в отдельных случаях снижение относительной деформации топлива по абсолютной величине на 10% приводит к уменьшению массы заряда на 4...5%. Это, в свою очередь, снижает дальность полета или массу полезной нагрузки ракеты.

Влияние других характеристик топлива на характеристики ракеты менее существенно. Таким образом, под баллистической эффективностью ТРТ понимают обобщенное свойство топлива, обусловленное преимущественно совокупностью баллистических, энергомассовых и механических характеристик и определяющее его возможность обеспечить требуемый уровень соответствующих характеристик РДТТ, баллистических характеристик ракеты и, как следствие, эффективность ее боевого применения.

Эффективность, как и всякое свойство, обладает интенсивностью своего проявления. Меру интенсивности проявления эффективности называют показателем эффективности. Показатель эффективности – мера степени соответствия реального результата операции требуемому или мера достижения цели операции. Следовательно, показатель баллистической эффективности РТ – мера степени соответствия уровня реальных характеристик топлива (баллистических, энергомассовых, механических) требуемому уровню в соответствии с назначением и условиями боевого применения ракеты.

В практике исследования эффективности наряду с проблемой оценки эффективности выделяют проблему выбора рационального способа действий или способа использования активных средств (в том числе технических систем), называемого стратегией. Проблема выбора стратегии (рационального поведения) предполагает установление ведущего принципа поведения и формирование на его основе критерия эффективности, т.е. решающего правила, позволяющего

сопоставлять стратегии и осуществлять направленный выбор стратегий из множества допустимых.

Среди возможных концепций поведения системы для установления ведущего принципа и формирования критерия эффективности применительно к РТ выделяют концепции пригодности и оптимизации.

Согласно концепции пригодности в общем случае рациональна любая стратегия u , при которой выбранный показатель эффективности $W(u)$ принимает значение не ниже некоторого приемлемого уровня W_{TP} , т.е. $W(u) \geq W_{TP}$; $u \in U$, где u – множество допустимых стратегий.

Концепция оптимизации считает рациональными те стратегии $u \in U$, которые обеспечивают максимум эффективности в операции, т.е. $W(u^*) = \max_{u \in U} W(u)$.

Применительно к ракетному топливу в случае если показателем эффективности его применения является дальность полета ракеты L , то в рамках концепции пригодности топливо с уровнем характеристик $I_{уд}, p, K_p, u, \varepsilon, \sigma$ должно обеспечивать выполнение $L(I_{уд}, p, K_p, u, \varepsilon, \sigma) \geq L_{ТРЕБ}(I_{уд}^{TP}, p^{TP}, K_p^{TP}, u^{TP}, \varepsilon^{TP}, \sigma^{TP})$. Это условие и является критерием эффективности данного топлива.

В рамках концепции оптимизации критерий эффективности имеет вид $L(I_{уд}, p, K_p, u, \varepsilon, \sigma) = \max L(I_{уд}, p, K_p, u, \varepsilon, \sigma)$ т.е. оптимальным, имеющим наибольшую баллистическую эффективность, является топливо, характеристики которого обеспечивают максимальную дальность полета ракеты.

4.2. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Для оценки БЭ РТ на различных этапах разработки создан и используется ряд методов. В основе всех их лежит определение результата воздействия на баллистические характеристики ракеты замены одного топлива на другое при заданных условиях проектирования или модернизации ракеты.

При проектировании ракет принципиально возможна постановка следующих основных задач:

определение требуемых характеристик топлива, обеспечивающих максимальную эффективность разрабатываемой ракеты;

выбор оптимальных композиций из имеющихся компонентов топлив;

использование топлив из числа уже разработанных ранее составов с заданными характеристиками.

В практике проектирования ракет выбор топлива, как правило, сводится к решению второй или третьей задачи. В начале разработки в связи с отсутствием необходимых данных рассматривается случай использования топлив с известными характеристиками, выбор которых на этой стадии носит случайный характер. После определения в первом приближении области возможных значений основных параметров разрабатываемой ракеты выбор топлива может быть осуществлен более обоснованно с учетом конкретных особенностей ракеты или отдельной ступени.

В практике разработки топлив и их выбора при проектировании ракет чаще других применяют метод частных производных дальности полета ракеты по отдельным характеристикам топлива. В качестве показателя эффективности используют приращение дальности полета ракеты, вызываемое заменой РТ или заряда эталонного топлива на РТ или заряд такой же формы и размеров из исследуемого топлива. Расчет показателя эффективности осуществляют по зависимости

$$\Delta L = \sum_{j=1}^m \frac{\partial L}{\partial r_j} \Delta r_j,$$

где $\frac{\partial L}{\partial r_j}$ – частная производная дальности по r_j -й характеристике топлива;

Δr_j – разность значений r_j -й характеристики исследуемого и эталонного топлива;

m - число учитываемых характеристик топлива.

На практике, как правило, используют частные производные по удельному импульсу, плотности, массе топлива, а также коэффициенту относительной чувствительности скорости горения твердого топлива к давлению в камере двигателя K_p или ν . Косвенно, через производную по пассивной массе двигателя, учитывают также влияние температуры продуктов сгорания T_k на ΔL .

Частные производные рассчитывают по результатам проектирования ракет соответствующих классов. Они не являются неизменными для различных классов и компоновочных схем ракет. Их значения изменяются в зависимости от класса ракет, распределения массы топлива по ступеням и других характеристик. В табл. 4.1 приведены частные производные для некоторых классов ракет.

В качестве примера оценим с помощью частных производных эффективность замены эталонного топлива на исследуемые при постоянстве габаритов заряда ($V = \text{const}$) и по критерию $\Delta L(I_{уд}, \rho, K_p) = \Delta L_{\text{MAX}}(I_{уд}, \rho, K_p)$ выберем наиболее эффективные для каждой ступени 3-ступенчатой ракеты.

Характеристики топлив и результаты расчета с использованием частных производных для МБР $m_0 = 40$ т (см. табл. 4.1) приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.1

Частные производные дальности полета ракет по характеристикам топлив

Характеристики	Класс ракеты							
	Тактические		Оперативно-тактические			МБР, $m_0 = 40\text{т}/150\text{т}$		
	Дальность, км							
	15	70	400	1000		10000		
				Ступень ракеты		Ступень ракеты		
			I	II	I	II	III	
$\left(\frac{\partial L}{\partial I_{уд}}\right) \lambda_i^* \cdot 1, \text{ км/Н}\cdot\text{с}$	0,01	0,1	0,5	0,5	0,85	5,5/5,3	5,8/6,0	6,8/7,3
$\left(\frac{\partial L}{\partial \rho}\right) \lambda_i \cdot 1, \text{ км/кг/м}^3$	0,01	0,13	0,38	0,37	0,45	6,0/4,4	3,0/2,2	2,0/1,4
$\left(\frac{\partial L}{\partial m_T}\right) \lambda_i \cdot 1, \text{ км/кг}$	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4/0,1	0,7/0,1	1,0/0,2
$\left(\frac{\partial L}{\partial K_p}\right) \lambda_i \cdot 0,1, \text{ км}$	-0,5	-	-	-13	-1,4	-43/-51	-22/-24	-8/-19
$\left(\frac{\partial L}{\partial q_{ПАС}}\right) \lambda_i \cdot 1, \text{ км/кг}$	-0,2	-0,2	-0,5	-0,1	-0,8	-0,5/-0,1	-2,1/0,6	-9,4/-2,9

* λ_i - постоянные параметры при определении частных производных

Таблица 4.2

Результаты оценки баллистической эффективности РТТ

Характеристика	Эталонное топливо	Вариант топлива	
		1	2
$I_{уд}, \text{ Н}\cdot\text{с/кг}$			
$\left(\frac{p_k}{p_a} = \frac{4}{0,1}\right)$	2500	2550	2600
$\rho, \text{ кг/м}^3$	1850	1830	1750
ν	0,2	0,1	0,3
$\Delta I_{уд}, \text{ Н}\cdot\text{с/кг}$	0	50	100
$\Delta \rho, \text{ кг/м}^3$	0	-20	-100

Δv	0	-0,1			0,1		
Приращение дальности		Ступень ракеты					
		I	II	III	I	II	III
$\Delta L_{I_{уд}}$, км	0	275	290	340	550	580	680
ΔL_{ρ} , км	0	-120	-60	-40	-600	-300	-200
Δv , км		43	22	8	-43	-22	-8
$\sum \Delta L_i$, км	0	198	252	308	-93	258	472
$\sum \Delta L$ - по трем ступеням, км	0	758			637		

Из анализа полученных результатов, можно заключить, что в целом при замене на всех 3 ступенях ракеты эталонного топлива на топливо варианта 1 приращение дальности полета больше, чем при замене на топливо варианта 2. В то же время на 1 ступени эффективнее первое, а на III - второе топливо. На II ступени оба топлива по баллистической эффективности примерно равноценны в тех условиях, при которых проводилась их оценка.

В качестве показателя БЭ РТ используют также идеальную конечную скорость ракеты, зависящую от удельного импульса и плотности топлива:

$$V_{MAX} = I_{уд} \ln \left(1 + \frac{v_T \rho_T}{m_K} \right) = I_{уд} \ln(1 + \sigma_K \rho_T) = I_{уд} \ln \mu_K$$

При этом обычно рассматривают два варианта проектирования ракеты. В 1-м варианте считаются постоянными объем топлива (v_T) и конечная масса ракеты (m_K), а следовательно, коэффициент конструктивного совершенства $\sigma_K = \frac{v_T}{m_K}$. Во

2-м варианте принимаются постоянными начальная масса ракеты m_0 и масса топлива m_T .

Рассмотрим вариант $v_T = \text{const}$. Это условие характерно для ракет с шахтными пусковыми установками. Запишем выражение для V_{MAX} в дифференциальной форме:

$$dV_{MAX} = \ln \mu_K dI_{уд} + I_{уд} \frac{m_K}{m_0} \cdot \frac{v_T}{m_K} d\rho_T.$$

Максимум V_{MAX} отвечает условию $dV_{MAX}=0$. Из предыдущего выражения, используя значения $m_{T,ОТН} = \frac{m_T}{m_0}$ и $\mu_K = \frac{m_0}{m_K}$ получим

$$\frac{dI_{уд}}{I_{уд}} + \frac{m_{T,ОТН}}{\ln \left(\frac{1}{1 - m_{T,ОТН}} \right)} \cdot \frac{d\rho_T}{\rho_T} \approx 0 \text{ или } \frac{dI_{уд}}{I_{уд}} + c \frac{d\rho_T}{\rho_T} = 0$$

$$\text{где } c = \frac{m_{T,ОТН}}{\ln \left(\frac{1}{1 - m_{T,ОТН}} \right)}.$$

$$\text{Следовательно, } \frac{dV_{MAX}}{V_{MAX}} = \frac{dI_{уд}}{I_{уд}} + c \frac{d\rho_T}{\rho_T} = 0 \text{ или } d \ln V_{MAX} = d \ln I_{уд} + c d \ln \rho_T = 0$$

Величина c слабо изменяется при изменении плотности топлива. Если принять ее постоянной, равной некоторому среднему значению в рассматриваемом диапазоне, то в результате интегрирования последнего выражения получим

$$V_{MAX} = I_{уд} \rho_T^c = \text{const}$$

Таким образом, максимум V_{MAX} соответствует максимуму произведения $I_{уд} \rho_T^c$. Следовательно, это соотношение определяет уровень эффективности РТ и может быть принято в качестве показателя баллистической эффективности топлива.

Выражение $I_{уд}\rho_T^C$ с физической точки зрения показывает, как должна изменяться одна из характеристик ($I_{уд}$ и ρ_T^C) в зависимости от изменения другой, чтобы V_{MAX} сохранялась постоянной. Показатель C отражает относительную степень влияния удельного импульса и плотности и зависит от относительной массы топлива (см. рис.1.8). При $m_{T.OTN} \rightarrow 1$ $C \rightarrow 0$; при $m_{T.OTN} \rightarrow 0$ $C \rightarrow 1$. В последнем случае БЭ топлива следует оценивать по объемному удельному импульсу $I_{уд}\rho_T$.

Выражение для C получено для одноступенчатых ракет и первых ступеней многоступенчатых. При определении показателя БЭ топлив для верхних ступеней многоступенчатых ракет необходимо учитывать влияние изменения массы топлива i -й ступени на баллистические характеристики также нижней ступени. В этом случае увеличение плотности топлива, повышая БЭ верхней ступени, одновременно увеличивает массу пассивной нагрузки нижней ступени.

По аналогии с формулой для C 1 ступени может быть получена формула для C верхних ступеней

$$C_i = \frac{m_{T.OTN.i}}{\ln\left(\frac{1}{1-m_{T.OTN.i}}\right)} \left(1 - \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{m_{T.OTN.j}}{1-m_{T.OTN.j}} \cdot \frac{m_{0i}}{m_{0j}} \cdot \frac{I_{удj}}{I_{удi}} \right),$$

где i - индекс ступени, для которой проводится сравнение эффективности;
 j - индекс предыдущей ступени ракеты.

На рис. 4.1 представлены значения показателя C в зависимости от $m_{T.OTN}$, вычисленные по приведенным ранее формулам (кривые), и экспериментальные (точки), полученные по результатам проектно-конструкторских проработок с использованием частных производных.

Анализ зависимостей $C(m_{T.OTN})$ показывает, что для одноступенчатых ракет и первых ступеней многоступенчатых значение C , а следовательно, влияние плотности топлива на БЭ наибольшее. Особенно это относится к тактическим ракетам, для которых типовое значение $m_{T.OTN}$ находится в диапазоне 0,2...0,4 и величина C достигает значений 0,8...0,9. Из рис.4.1 следует, что для многоступенчатых ракет с повышением номера ступени величина C и степень влияния топлива на БЭ уменьшаются.

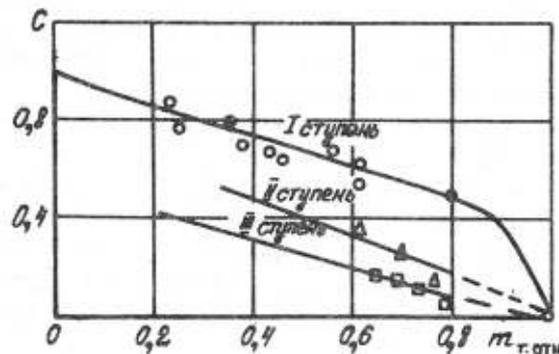


Рис. 4.1. Зависимость показателя C от относительной массы топлива и номера ступени ракеты

Выражение для показателя эффективности $I_{уд}\rho_T^C = \text{const}$ называют соотношением эквивалентности, так как оно показывает, какой уровень $I_{удi}$ и ρ_{Ti} должно иметь исследуемое топливо, чтобы замена им эталонного с $I_{уд0}$ и ρ_{T0} была эквивалентной, т.е. $I_{удi}\rho_{Ti}^C = I_{уд0}\rho_{T0}^C$ с точки зрения БЭ ракеты.

Для примера на рис. 4.2 нанесены линии равной эффективности для топлив применительно к РДТТ трехступенчатой ракеты с $m_{T.OTN1} = 0,55$; $m_{T.OTN2} = 0,64$; $m_{T.OTN3} = 0,70$ и $C_1 = 0,68$; $C_2 = 0,33$; $C_3 = 0,17$; $I_{уд0} = 2500$ Н·с/кг; $\rho_T = 1800$ кг/м³.

Если эталонное топливо заменить на топливо с более высокой плотностью, например $\rho_T = 2200$ кг/м³, то (см. рис. 4.2) для сохранения БЭ ступени новое

топливо должно на I ступени иметь удельный импульс 2180 Н·с/кг, на II ступени - 2340 Н·с/кг и на III - 2420 Н·с/кг.

При замене на более "легкое" ($\rho_T = 1400 \text{ кг/м}^3$) это топливо должно обеспечивать $I_{уд1} = 2970 \text{ Н·с/кг}$, $I_{уд2} = 2720 \text{ Н·с/кг}$ и $I_{уд3} = 2610 \text{ Н·с/кг}$.

Таким образом, эффективность "тяжелых" топлив существенно увеличивается на нижних ступенях ракет при сравнительно низких значениях относительной массы топлива. "Легкие" топлива становятся более эффективными на верхних ступенях с высокой $m_{T,отн}$.

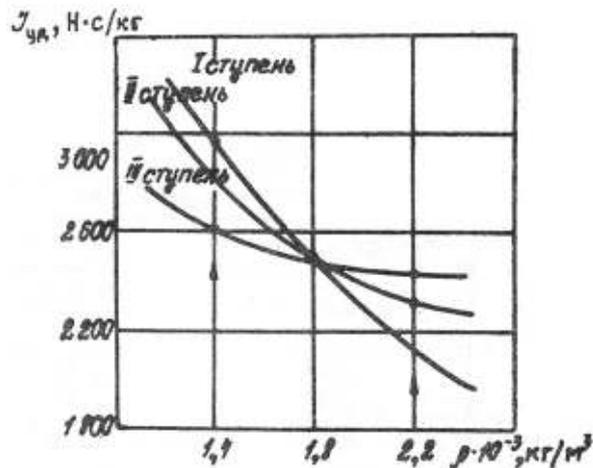


Рис. 4.2. Кривые равной эффективности ТРТ для различных ступеней ракеты

Для варианта модернизации ракет $m_T = \text{const}$ можно получить аналогичное варианту $v_T = \text{const}$ выражение для показателя баллистической эффективности $I_{уд} \rho_T^C$. В этом случае показатель C , зависящий от конструктивных параметров ступени, определяется по формуле

$$C_i = \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} \cdot \frac{m_{T,отн}}{(1 - m_{T,отн}) \ln \left(\frac{1}{1 + \mu_i} \right)}$$

где $\alpha_i = \frac{m_{K_i}}{m_{T_i}}$ - коэффициент массового совершенства i -й ступени.

Анализ показывает, что при $m_T = \text{const}$ практически для всех классов ракет величина показателя C существенно меньше, чем в случае $v_T = \text{const}$. Достаточно высокий уровень C характерен лишь для ракет с высоким значением коэффициента α , в частности для неуправляемых тактических ракет. При $\alpha = 0,8 \dots 1,0$ и $m_{T,отн} = 0,2 \dots 0,4$ $C = 0,5 \dots 0,7$ т.е. влияние плотности топлива на БЭ существенное. Для всех ступеней многоступенчатых МБР с низким α значение показателя C при условии $m_T = \text{const}$ соизмеримо с величиной C III ступени МБР при условии $v_T = \text{const}$. При этом для III ступени в случае $m_T = \text{const}$ величина C и влияние плотности топлива на эффективность наибольшие. Расчетные средние величины C для характерных значений параметров МБР и их отдельных ступеней приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Значения показателя C

Тип ракеты	Вариант модернизации	
	$v_T = \text{const}$	$m_T = \text{const}$
Одноступенчатая	0,85	0,5
Многоступенчатые:		
I ступень	0,64	0,10
II ступень	0,32	0,14
III ступень	0,24	0,15

Рассмотренные методы оценки БЭ РТ основаны на использовании частных производных дальности и скорости полета ракеты по характеристикам топлив. Эти

методы имеют два существенных недостатка. Во-первых, требуют знания частных производных по отдельным характеристикам топлива. Они не являются сугубо индивидуальными для различных ракет, их ступеней и той же ракеты. Во-вторых, значения частных производных определяются в предположении малых изменений аргументов. Поэтому применение этих методов, особенно при поисковых исследованиях, может привести к ошибочным оценкам.

Первый недостаток частично устраняется, если в качестве показателя БЭ РТ использовать эффективный удельный импульс ($I_{уд.эф}$). Суть метода заключается в переводе влияния изменений отдельных характеристик топлив на дальность полета ракеты в эквивалентное изменение удельного импульса топлива. Расчет показателя $I_{уд.эф}$ производят по зависимости

$$I_{уд.эф} = I_{уд} + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial I_{уд.эф}}{\partial r_j} \Delta r_j \right),$$

где
$$\frac{\partial I_{уд.эф}}{\partial r_j} = \frac{\partial L}{\partial r_j} / \frac{\partial L}{\partial I_{уд}};$$

$I_{уд}$ - удельный импульс исследуемого топлива.

Как показали исследования, диапазон изменения частных производных $I_{уд.эф}$ меньше, чем частных производных дальности. Поэтому получаемые с помощью показателя $I_{уд.эф}$ выводы и рекомендации по применению топлив в двигателях той или иной ступени конкретной ракеты во многих случаях являются приемлемыми и для других ракет этого класса.

Рассчитывают $I_{уд.эф}$ чаще всего лишь с учетом плотности топлива по зависимости

$$I_{уд.эф} = I_{уд} + \frac{\partial I_{уд.эф}}{\partial \rho_T} \Delta \rho_T.$$

Значения $\frac{\partial I_{уд.эф}}{\partial \rho_T}$ задаются или они принимаются средними по опыту проектных проработок. Для крупногабаритных МБР обычно рекомендуют в качестве типовых следующие значения $\frac{\partial I_{уд.эф}}{\partial \rho_T}$: для первых ступеней - 1,0; для вторых - 0,5 и для третьих - 0,25 Н·с/кг/(кг/м³).

Все рассмотренные показатели БЭ по существу характеризуют потенциальные возможности РТ, так как получены без учета потерь скорости ракеты, удельного импульса РД и др. Из практики разработки РД и ракет известно, что потенциальные возможности топлива в различных двигателях (ракетах) проявляются (реализуются) неоднозначно, прежде всего из-за различного уровня потерь V_{max} и $I_{уд}$. Рассмотренные показатели не учитывают влияния механических и других характеристик топлив на БЭ, а также стоимостных характеристик на боевую эффективность ракеты.

Применительно к конкретным РД в качестве показателя БЭ РТ предложено использовать коэффициент, определяемый по следующей зависимости:

$$K_{эф} = \frac{I_{уд} \xi \rho_T^m K_t^a (\epsilon E)^b}{v_{TK}^c B_m^n},$$

где ξ - потери $I_{уд}$; B_m - окислительный потенциал продуктов сгорания;

a, b, c, d, n, m - постоянные величины (примерно 0,1...0,5), учитывающие влияние характеристик топлив на БЭ применительно к данному двигателю.

Наиболее полно и объективно может характеризовать РТ комплексный многопараметрический показатель, используемый для тактико-техно-экономического анализа эффективности топлив и зарядов из них. Он позволяет свести к одному масштабу такие разнородные характеристики, как $I_{уд}$, ρ_T , m_T , $\alpha_{дв}$, стоимость заряда и др., а также соизмерить достигаемый ракетой боевой эффект с затратами на его достижение. Так, например, увеличение стоимости нового варианта топлива (заряда) может быть компенсировано его повышенной баллистической эффективностью, что позволит уменьшить наряд ракет для решения

боевой задачи, благодаря увеличению массы полезной нагрузки у каждой ракеты. Это позволит уменьшить суммарные затраты на решение боевой задачи.

4.3. ЗАРЯДЫ ТРТ

4.3.1. Основные требования к зарядам

Под зарядом твердого топлива принято понимать определенное по массе количество твердого топлива, имеющее заданную форму, размеры и начальную поверхность горения. Заряды твердого топлива характеризуются рядом показателей: масса - m_T ; длина - l ; диаметр наружный - D ; диаметр канала - d_K ; относительная длина - $\bar{l} = l/D$; площадь горячей поверхности - S_T ; толщина горящего свода - l_{CB} ; коэффициент заполнения камеры двигателя - $\Delta = V_3/V_K$, где V_3 - объем заряда; V_K - объем камеры сгорания.

Масса заряда в первом приближении может быть определена как отношение

$$m_T = P\tau / I_{уд},$$

где P - средняя по времени тяга РДТТ; τ - время работы двигателя; $I_{уд}$ - удельный импульс топлива при заданном давлении в камере двигателя.

Время работы определяется толщиной горящего свода заряда и скоростью горения топлива (U) при заданном давлении $\tau = l_{CB}/U$.

При постоянной скорости горения и плотности (ρ_T) топлива, а также неизменных параметрах двигательной установки тяга РДТТ соответствует зависимости изменения площади горячей поверхности заряда:

$$P = I_{уд} U S_T \rho_T$$

Таким образом, придавая топливному заряду определенную форму, можно программировать зависимость изменения тяги и время работы РДТТ.

Различают заряды с прогрессивной, нейтральной, дегрессивной и изменяющейся ступенчато поверхностью горения (рис.4.3). Требуемая зависимость изменения поверхности горения достигается приданием определенной формы заряду и нанесением на некоторые поверхности бронирующего покрытия, которое защищает часть поверхности заряда от воздействия продуктов сгорания топлива и воспламенителя. Рассчитать изменение площади горячей поверхности заряда любой формы можно, используя геометрический закон горения твердого топлива, предполагающий, что горение топлива идет параллельными слоями, т.е. каждый последующий момент времени горящая поверхность перемещается параллельно исходной.

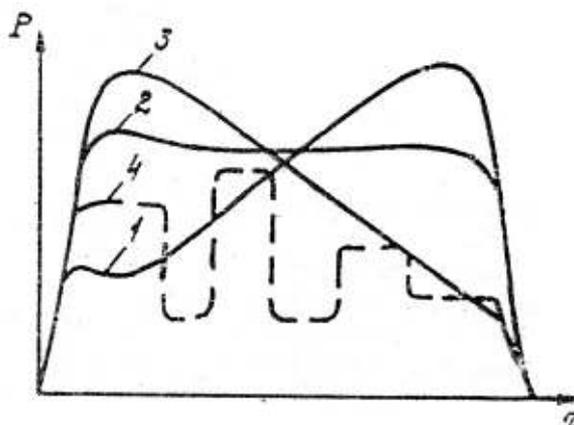


Рис. 4.3. Характер изменения поверхности горения зарядов: 1 - прогрессивный; 2 - нейтральный; 3 - дегрессивный; 4 - ступенчатый

В зависимости от способа снаряжения в РДТТ различают заряды вкладные, скрепленные и частично скрепленные с камерой двигателя. Вкладные заряды формируются отдельно от камеры двигателя, а затем крепятся в ней с помощью специальных конструктивных элементов. Скрепленными называются заряды,

образующие со стенками корпуса неразъемное клеевое соединение. Частично скрепленные заряды имеют определенную долю боковых поверхностей, не скрепленных с камерой двигателя.

Вкладной заряд (одна или несколько шашек) компактно устанавливается в камеру сгорания и удерживается от осевого смещения установленным со стороны соплового блока специальным устройством. Для зарядов ТТ всестороннего горения в качестве таких устройств используются диафрагмы (решетки), а для зарядов с бронированной внешней поверхностью – опорно-герметизирующий узел, служащий как для фиксации заряда ТТ в камере сгорания, так и для обеспечения застойной зоны.

Скрепленные или частично скрепленные заряды формируются заливкой топливной массы непосредственно в камеру сгорания или изготавливаются отдельно, а затем склеиваются с корпусом.

Использование вкладных зарядов позволяет упростить процесс снаряжения камеры топливом, снизить затраты на изготовление двигателя. Недостатки таких двигателей – это невысокий коэффициент заполнения камеры топливом, необходимость защиты внутренней поверхности камеры сгорания от горячих газов и увеличение массы конструкции за счет применения элементов для крепления заряда.

Прочноскрепленный заряд обеспечивает повышенный коэффициент объемного заполнения и тепловую защиту большей части внутренней поверхности камеры сгорания. Поэтому масса конструкции двигателя с таким зарядом меньше, чем при использовании вкладного заряда.

Вкладные и скрепленные заряды имеют различные области применения. Вкладные заряды, которые, как правило, изготавливаются из баллиститных топлив, применяются в двигателях относительно небольших размеров с малым временем работы, т.е. в РДТТ тактических ракет, двигателях вспомогательного назначения (разведения, закрутки, увода и т.п.), а также для газогенераторов различного типа. Скрепленные заряды применяются для крупногабаритных РДТТ маршевых ступеней баллистических ракет и ускорителей мощных ракетносителей.

В зависимости от назначения к заряду твердого топлива предъявляются ряд основных и специальных требований. В частности, в соответствии с основными требованиями заряд должен обеспечить:

- требуемый характер изменения давления в камере сгорания;
- максимальный коэффициент объемного заполнения камеры сгорания топливом;
- нормальное функционирование при запуске и стабильное горение на основном режиме работы двигателя;
- заданное время работы двигателя на основном режиме и на участке спада давления;
- допустимые отклонения площади горячей поверхности и времени работы двигателя от номинальных значений;
- максимальную защиту корпуса двигателя от воздействия продуктов сгорания;
- минимальное количество остатков топлив, догорающих на нерасчетном режиме.

Заряд должен быть технологичным в изготовлении и иметь достаточную механическую прочность в течение всего гарантийного срока. Большинство из таких требований противоречиво. Из всех возможных вариантов конструктивного решения выбирается такой, который бы наиболее полно отвечал требованиям технического задания. Ввиду неоднозначности решения задача проектирования заряда осуществляется в два этапа.

На первом этапе в соответствии с обликом РДТТ устанавливается допустимая масса заряда, время работы двигателя, давление в камере сгорания и накладываются ограничения на его основные габаритные размеры. Учитывая перечисленные условия, задаваясь формой заряда и свойствами ТТ, можно определить в первом приближении основные размеры заряда: максимальный горящий свод, наружный диаметр, длину и диаметр канала.

После определения основных геометрических характеристик, задаваясь марками ТТ, варьируя параметрами l , D , d , $l_{св}$ и величиной скорости горения, подбирают такую комбинацию параметров, которая удовлетворяет условию максимального заполнения камеры сгорания.

Получив несколько вариантов зарядов с разными марками ТТ, на втором этапе проводят их сравнительный технико-экономический анализ и отбирают те конструктивные решения, которые обеспечивают требуемый закон изменения тяги, допустимые габаритные размеры, необходимое время работы, заданную надежность

в установленных условиях эксплуатации и простоту изготовления при минимальной стоимости.

4.3.2. Анализ основных конструктивных форм зарядов

Перечисленным ранее требованиям могут удовлетворять несколько конструктивных форм зарядов ТТ, которые делятся: на моноблочные, многосашечные, секционные и составные.

По форме горячей поверхности и периметра могут быть заряды: без канала (торцевого горения); с одним каналом; многоканальные; цилиндрические; конические; цилиндроконические; овальные; сферические; тороидальные и др.

Каналы у зарядов ТТ по форме могут быть: звездообразные; цилиндрические, щелевые, цилиндрические с кольцевой проточкой и комбинированные.

Рассмотрим основные особенности некоторых из указанных типов зарядов ТТ, часто применяемых на практике. Наиболее простой формой обладает заряд торцевого горения (рис.4.4, а). Они бывают как вкладными, так и прочноскрепленными со стенками камеры сгорания. Наружная поверхность и один из торцов вкладного заряда бронируются специальным составом. Торцевой заряд обеспечивает максимальное заполнение камеры сгорания топливом ($\Delta \rightarrow 1$).

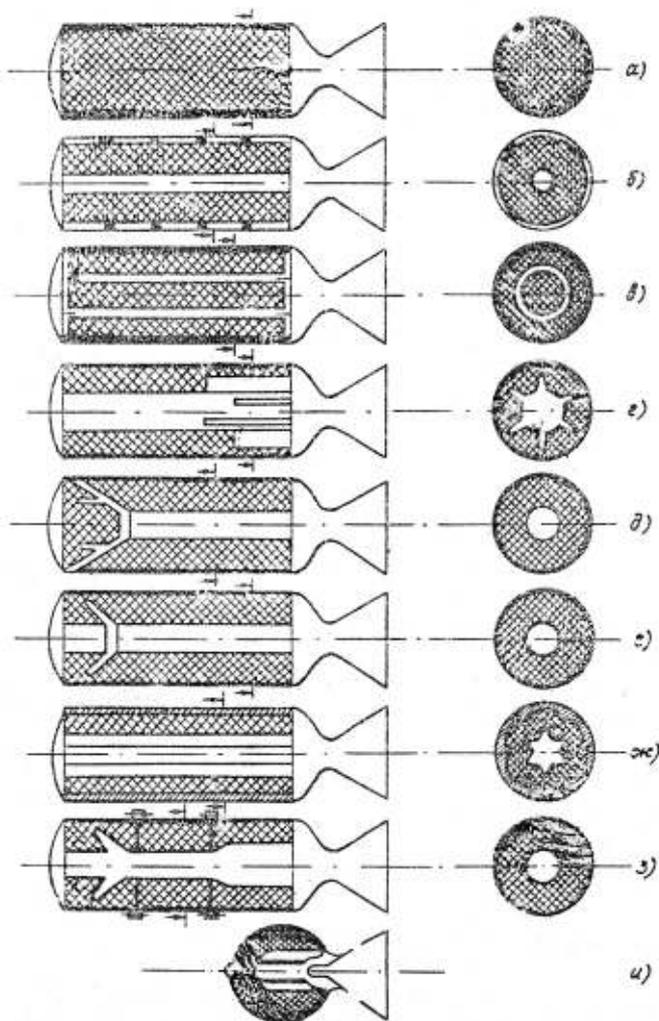


Рис. 4.4. Формы зарядов:

- а) - торцевого горения, скрепленный с корпусом; б) - с цилиндрическим каналом (трубчатый), вкладной; в) - телескопический; г) - канално-щелевой; д) - цилиндроконический; е) - с цилиндрическим каналом и наклонной кольцевой проточкой, моноблочный; и) - со звездообразным каналом; з) - секционный; и) - сферический

Торцевой заряд позволяет получить любой из известных законов изменения поверхности. Для получения увеличивающейся или уменьшающейся поверхности

горения достаточно изготовить заряды конической формы и нанести бронирующее покрытие по наружной поверхности и одному из торцов.

Ступенчатое горение можно достигнуть двумя способами: изготовлением двухступенчатого заряда (с двумя различными диаметрами) или заряда из двух последовательно расположенных топлив с разными скоростями горения.

Недостаток торцевого заряда состоит в том, что небольшая величина площади горячей поверхности не позволяет создавать с ним РДТТ большой тяги. Поэтому их используют в газогенераторах и двигателях с малой тягой. Кроме того, использование торцевого заряда требует нанесения на стенки камеры сгорания усиленного теплозащитного покрытия (ТЗП), так как значительная часть внутренней поверхности камеры продолжительное время омывается высокотемпературными продуктами сгорания.

Заряд с цилиндрическим каналом (трубчатый заряд) (рис.4.4,б) получил наибольшее распространение из-за простоты формы и освоенности технологии изготовления. Он дает возможность получить любую из указанных на рис.4.3 зависимостей изменения поверхности горения. В частности, постоянную поверхность горения можно получить путем нанесения бронирующего покрытия на торцы заряда. Область применения данной формы заряда ТТ ограничена величиной допустимой относительной длины от 2,5 до 4. Заряды такой конструкции применяются в двигателях, работающих несколько десятков секунд. Они могут быть как прочноскрепленными со стенками камеры сгорания, так и вкладными, у которых возрастает масса конструкции двигателя из-за большой массы ТЗП или бронирующего покрытия и необходимости использования специальных элементов для удержания заряда в камере двигателя. Коэффициент объемного заполнения двигателя с таким зарядом может достигать значения 0,84.

Разновидностью трубчатого заряда является телескопический заряд (рис.4.4,в). Это многошашечный заряд с концентрическим расположением частей - внешняя часть заряда имеет канал, внутри которого располагается бесканальная часть. Горение заряда организовано по двум внутренним цилиндрическим поверхностям. В этом случае обеспечивается постоянство горячей поверхности. Наружная часть может выполняться как вкладной, так и прочноскрепленной, в которой обеспечивается тепловая защита стенок камеры двигателя. Особую трудность представляет крепление центральной части заряда с обеспечением концентрического расположения ее и сохранения до конца горения заряда. Возможны следующие способы крепления внутренней части заряда: с помощью выступов или сухарей, расположенных между шашками, с помощью центрального стержня или при помощи решетки. Коэффициент объемного заполнения камеры двигателя с телескопическим зарядом может достигать значения 0,84.

Канально-щелевой заряд (рис.4.4,г) позволяет получить любой закон изменения поверхности горения путем подбора соотношений между длинами цилиндрического и щелевого участков. Канальная часть заряда горит с увеличением поверхности горения, щелевая - с уменьшением. Выбором количества и размеров щелей обеспечивается необходимый закон газообразования и тяги. В зависимости от условий эксплуатации заряд может быть установлен в камере сгорания щелями, обращенными в сторону сопла или в сторону переднего днища. Первый способ установки заряда предпочтительней, так как позволяет повысить коэффициент объемного заполнения двигателя до значения 0,89. Недостатки таких зарядов - наличие концентратов напряжений в основаниях щелей, возможность эрозионного горения в них и необходимость нанесения дополнительного слоя ТЗП на стойку камеры сгорания в районе щелей.

Цилиндроконический заряд (рис.4.4,д) также относится к зарядам канального горения. Он выполняется прочноскрепленным с корпусом. В случае использования корпуса ее схемными днищами заряд состоит из двух частей. Увеличение во время работы двигателя поверхности горения цилиндрического канала компенсируется уменьшением двух конических поверхностей. Поэтому такой заряд иногда называют цилиндрическим зарядом с коническим компенсатором. Варьируя углом наклона и длиной компенсатора, можно обеспечивать необходимый закон изменения тяги. Недостаток такого заряда - необходимость нанесения усиленного слоя ТЗП на внутреннюю поверхность камеры сгорания в районе стыка частей заряда.

Близким по форме к цилиндроконическому является моноблочный заряд с цилиндрическим каналом и кольцевой проточкой (зонтиком) (рис.4.4,е). Изменяя угол наклона и длину проточки, можно обеспечить необходимый закон изменения тяги, однако это связано с некоторыми технологическими сложностями.

Коэффициент объемного заполнения цилиндрикоконического заряда и заряда с кольцевой проточкой может достигать значения 0,92. В двигателях большой тяги используют заряды со звездообразным каналом (рис.4.4,ж).

Применение этих зарядов, позволяет обеспечивать заданный закон изменения поверхности горения при любых относительных длинах. Заряды со звездообразным каналом требуют меньшей теплозащиты корпуса двигателя, чем, например, щелевые. Коэффициент объемного заполнения двигателя с таким зарядом достигает значения 0,89. Однако при прочих равных условиях время работы двигателя с таким зарядом меньше, чем у двигателей с щелевым и бесщелевым зарядами. Это объясняется тем, что при одинаковых наружных диаметрах зарядов ТТ максимальный свод у заряда с фигурным каналом меньше. Основным недостатком заряда со звездообразным каналом является то, что в конце его работы образуются депрессивные догорающие остатки, увеличивающие разброс внутрибаллистических характеристик и снижающие полный импульс тяги двигателя. Он может быть частично устранен применением составного заряда из топлив с различной скоростью горения. Сложность создания такого заряда связана с необходимостью последовательной заливки и полимеризации топлив.

Секционные заряды ТТ могут совмещать в себе элементы конструкций как бесканальных, так и канальных зарядов, они состоят из нескольких частей (секций) (рис. 4.4,з). Поэтому достоинства и недостатки, присущие указанным типам зарядов, относятся и к секционным.

Двигатели с секционными зарядами имеют на стенках отдельных частей участки теплозащитных покрытий, а в случае вкладных зарядов – дополнительные опорные стаканы и узлы уплотнения для создания застойной зоны. Принцип секционирования целесообразно применять для мощных крупногабаритных РДТТ, главным образом из соображений обеспечения производства и транспортировок.

Сферические заряды (рис.4.4,и) применяются в особых случаях, т.е. когда требуется создать двигатель с минимальной массой конструкции и длиной. Для увеличения площади горения на поверхности заряда могут быть выполнены концентрические пропилены.

4.3.3. Некоторые сведения о технологии изготовления твердотопливных зарядов

Схема изготовления вкладного заряда из баллиститного твердого топлива представлена на рис.4.5. Исходные компоненты (нитраты целлюлозы, нитроглицерин, стабилизаторы химической стойкости и некоторые другие добавки) помещают в лопастной смеситель, где они перемешиваются в водной среде. При перемешивании не происходит никаких химических процессов, а идет пропитка нитратов целлюлозы растворителями-пластификаторами и частичное их растворение. После перемешиваний масса освобождается от воды на центрифуге. Далее она поступает на цилиндрические вальцы (коландры), через которые пропускается несколько раз. Под действием повышенного давления и температуры между вальцами ускоренно протекает процесс пластификации нитратов целлюлозы и испарение остатков воды. Проколандрованная масса выходит после вальцов в виде полотна, которое измельчается на крошку, дополнительно досушивается в сушилке и передается на пресс.

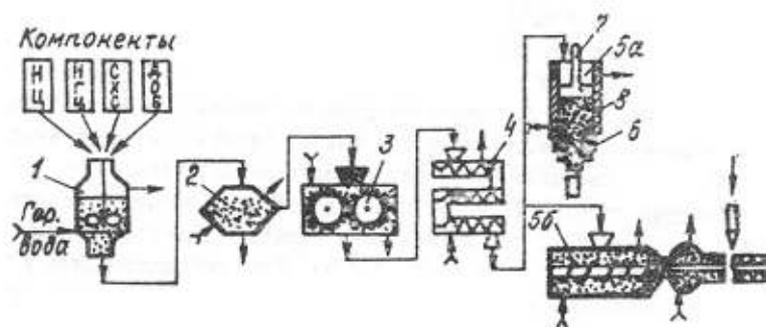


Рис. 4.5. Технологическая схема изготовления зарядов баллиститных ТРТ:

1 - смеситель; 2 - центрифуга; 3 - вальцы; 4 - сушилка; 5а - пресс; 5б - шнек-пресс; 6 - фильера; 7 - плунжер; 8 - матрица

Формование заряда в виде шашки или заготовок различной формы производится на гидравлическом прессе или шнек-прессом через соответствующую фильеру с помощью плунжера и матрицы. После прессования гильотиной обрезаются шашки заданной длины и, если это необходимо, обрабатываются на токарном станке. На некоторые поверхности заряда (например, торцевые) может наноситься бронирующее покрытие. После технического контроля заряд помещают в камеру двигателя и закрепляют с помощью специальных конструктивных элементов (сухарей, решеток и т. п.).

Схема технологического процесса изготовления прочноскрепленного со стенками камеры двигателя заряда из смесового твердого топлива представлена на рис.4.6. Предварительно подготовленные компоненты топлива (окислитель в виде порошков различной дисперсности (<50 мкм и 100...300 мкм), а также горючее-связующее с порошком металлического горючего в виде жидко-вязкой системы) помещают в смеситель (лопастного или другого типа) и перемешивают до получения однородной массы. В процессе смешения между компонентами не происходит химического взаимодействия, а горючее-связующее обволакивает частицы окислителя и металлического порошка. После перемешивания топливная масса передается на операцию заливки заряда. Формование заряда может производиться непосредственно в корпусе двигателя либо в специальной изложнице.

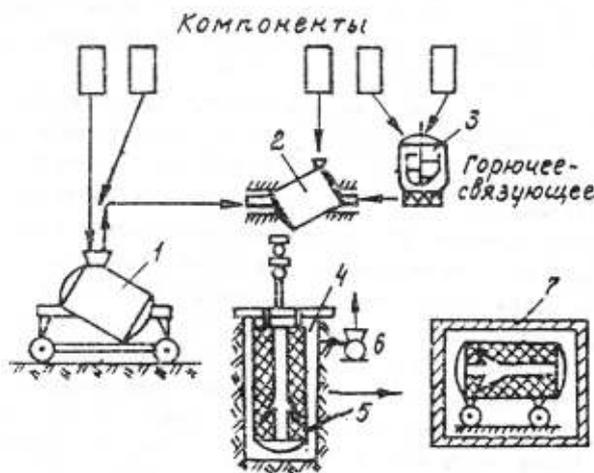


Рис.4.6. Технологическая схема изготовления зарядов смесовых ТРТ:

1 - смеситель порошков; 2 - смеситель топливной массы; 3 - смеситель горючего-связующего; 4 - шахта; 5 - корпус двигателя; 6 - вакуум-насос; 7 - кабина полимеризации

Наиболее распространенным способом, изготовления зарядов, особенно для крупногабаритных двигателей, является заливка топливной массы в корпус. Перед заливкой внутреннюю поверхность корпуса подготавливают путем нанесения на нее защитно-крепящего слоя и клеящего состава. Затем при необходимости в корпус устанавливается технологическая оснастка (игла), формирующая внутренний канал будущего заряда, которая перед заливкой покрывается слоем антиадгезионного покрытия.

Готовая топливная масса в зависимости от ее вязкости заливается в корпус свободно или под давлением, для улучшения качества заряда заливку производят с вакуумированием полостей. После заливки корпус с топливной массой помещается в полимеризационную камеру, где выдерживается при повышенной температуре (от 40 до 80°C). Время полимеризации определяется составом топлива и длится от нескольких часов до нескольких суток. Скорость полимеризации и последующего охлаждения заряда оказывает существенное влияние на качестве изделия. После охлаждения заряда производится извлечение формирующей оснастки. В случае необходимости возможна механическая обработки торца заряда. После этого производится технический контроль качества заряда различными методами (обмер, взвешивание, гамма-, рентген- и ультразвуковая

дефектоскопия и др.). Отвечающий требованиям технической документации заряд в корпусе поступает на окончательную сборку РДТТ.

Технологическая схема изготовления вкладных или вклеенных зарядов из смесевых ТТ отличается тем, что подготовленная в смесителе топливная масса заливается в изложницу с установленной в нее технологической оснасткой. Внутренние обводы изложницы повторяют конфигурацию корпуса двигателя, но несколько меньших размеров. Изложница имеет толстые стенки и ребра для увеличения жесткости. Она может использоваться неоднократно. Технологический процесс изготовления заряда не отличается от ранее описанного. Готовый заряд после контроля качества устанавливается внутри разъемного корпуса. Центрирование осуществляют пластинками (сухарями), наклеенными на поверхность заряда. В случае изготовления вклеенных зарядов в щель между ними и корпусом подается под давлением скрепляющая масса. Для исключения образования воздушных включений полость двигателя вакуумируется. После заполнения зазора масса подвергается полимеризации. Для того чтобы не было отслаивания заряда от днища при температурных изменениях, на торцах заряда приклеивают эластичные прокладки – защитно-компенсационные манжеты (ЗКМ). Они скрепляются с ТЗП корпуса только в месте соединения днища с цилиндрической частью. При работе двигателя ЗКМ предотвращают проход газов в зазор между зарядом и корпусом, а также компенсируют разницу изменения размеров корпуса и заряда при изменении температуры.

Вопросы и задачи к главе 4

1. Объясните сущность понятия "баллистическая эффективность ТРТ".
2. Назовите показатели баллистической эффективности ТРТ и методы их расчета.
3. Из приведенных вариантов топлив определите наиболее эффективное по уровню энергомассовых характеристик для третьей ступени МБР:
 1. $I_{уд} = 2500 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$; $\rho = 1800 \text{ кг}/\text{м}^3$;
 2. $I_{уд} = 2600 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$; $\rho = 1700 \text{ кг}/\text{м}^3$;
 3. $I_{уд} = 2450 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$; $\rho = 1900 \text{ кг}/\text{м}^3$.
4. Оцените целесообразность замены топлива типа ОПАЛ на всех трех ступенях МБР с $m_0=40\text{т}$ на топлива, имеющие следующие характеристики:
 1. $I_{уд} = 2500 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$; $\rho = 1850 \text{ кг}/\text{м}^3$; $v=0,40$;
 2. $I_{уд} = 2550 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$; $\rho = 1800 \text{ кг}/\text{м}^3$; $v=0,10$;
 3. $I_{уд} = 2650 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{кг}$; $\rho = 1650 \text{ кг}/\text{м}^3$; $v=0,20$.
5. Сформулируйте основные конструктивные требования к зарядам ТРТ.
6. Обоснуйте условия применения вкладных и скрепленных с корпусом двигателя зарядов, их преимущества и недостатки.
7. Назовите основные формы зарядов РДТТ МБР и их массогабаритные характеристики.

Список использованной литературы

1. Абугов Д.И., Бобылев В.М. Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. – М.: Машиностроение, 1987.
2. Авиационные и ракетные двигатели / Под ред. А.З.Чулкова. – М.: ВИНТИ, 1974.
3. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П. Теория ракетных двигателей. – М.: Машиностроение, 1989.
4. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1966.
5. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. – М.: Наука, 1968.
6. Баррер М., Жомот А., Вебек Б.Ф., Ванденкеркхове Ж. Ракетные двигатели: Пер. с англ. – М.: Оборонгиз, 1962.
7. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967.
8. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. – Л.: Химия, 1983.

9. Волков Е.Б., Мазинг Г.Ю. Соколовский В.Н. Твёрдотопливные ракеты. История. Теория. Конструкция. – М.: Машиностроение, 1992.
10. Григорьев А.И. Твёрдые ракетные топлива. – М.: Химия, 1969.
11. Егоров Н.К., Сергеев В.П. Основы физической стабильности полимерных композиций. – М., 1979.
12. Ерохин Б.Т. Теория внутрикамерных процессов и проектирование РДТТ. – М.: Машиностроение, 1991.
13. Жуков Б.П. Мирный порох на службу народному хозяйству // ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1991. – №1.
14. Исследование ракетных двигателей на твёрдом топливе / Под ред. м. Саммерфилда: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. литер., 1963.
15. Клименко Г.К. Страницы из истории пороховой промышленности. – М.: ЦНИИ НТИ и ТЭИ, 1980.
16. Козлов П.В., Панков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982.
17. Колотилов А.В., Бугримов А. Л. Прочность и механическая надёжность зарядов твёрдого топлива и средств пировавтоматики. – М.: МО РФ, 1997.
18. Липанов А.М., Алиев А.В. Проектирование ракетных двигателей твёрдого топлива. – М.: Машиностроение, 1995.
19. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977.
20. Моделирование процессов горения твёрдых топлив / Под ред. Г.В.Саковича. – Новосибирск: Наука, 1985.
21. Николаев Ю.М., Соломонов Ю.С. Инженерное проектирование управляемых баллистических ракет. – М.: МО СССР, 1979.
22. Основы теории и расчета жидкостных ракетных двигателей. – М.: Высш.шк., 1975.
23. Паушкин Я.М. Жидкие и твёрдые химические ракетные топлива. – М.: Наука, 1975.
24. Пороха, ракетные твёрдые топлива и взрывчатые вещества / Под ред. В.К.Марьина и В.П.Зеленского. – М.: МО РФ, 1992.
25. Похил П.Ф. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972.
26. Ракетные топлива / Под ред. Я.М.Паушкина, А.З.Чулкова. – М.: Мир, 1975.
27. Сарнер С. Химия ракетных топлив / Пер. с англ. – М.: Мир, 1969.
28. Силин Н.А. и др. Окислители гетерогенных конденсированных систем. – М.: Машиностроение, 1978.
29. Синюков А.М. и др. Баллистическая ракета на твёрдом топливе. – М.: МО СССР, 1972.
30. Теория горения порохов и взрывчатых веществ / Под ред. О.И.Лейпунского и Ю.В.Фролова. – М.: Наука, 1982.
31. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе / Пер. с англ. – М.: Мир, 1990.
32. Фахрутдинов И.Х., Котельников А.В. Конструкция и проектирование ракетных двигателей твёрдого топлива. – М.: Машиностроение, 1987.
33. Химмотология ракетных и реактивных топлив / Под ред. А.А.Браткова. – М.: Химия, 1987.
34. Чельшев В.П., Шехтер Б.И., Шушко Л.И. Теория горения и взрыва. – М.: МО СССР, 1970.
35. Шишков А.А., Панин С.Д., Румянцев Б.В. Рабочие процессы в РДТТ: Справочник. – М.: Машиностроение, 1989.
36. Шишков А.А., Румянцев Б.В. Газогенераторы ракетных систем. – М.: Машиностроение, 1981.
37. Пак З.П. Пути повышения безопасности применения твёрдых ракетных топлив // АИАА. – № 93-1755. – 1993.
38. Энергетические конденсированные системы / Под ред. Б.П.Жукова. – П.: Янус-К, 1999.

В.И.ЦУЦУРАН, Н.В.ПЕТРУХИН, С.А.ГУСЕВ

Редактор А.П.Чеботарева
Технический редактор Р.И. Ляскина
Корректор Л.К. Алиева

Сдано в набор 24.03.99 г. Подписано в печать 06.12.99 г.
Формат 60х90 1/16. Печ.л. 20,75. Уч.-изд.л. 20,0
Изд.№9 Зак. 430
Типография ВА РВСН имени Петра Великого
Свободная цена. Бесплатно