

УДК 662.2-3:544.32:546.271

ПРИЧИНЫ АНОМАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ БОРОВОДОРОДА

Д. Б. Лемперт, Е. М. Дорофеенко

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

Исследуется причина появления двух максимумов на кривой зависимости удельного импульса энергетической композиции при росте содержания в ней бороводородного компонента. Показано, что такие аномалии могут появиться при некоторых значениях энтальпии образования окислителя, при определенном содержании водорода в борсодержащем горючем и т. д. При повышении содержания бороводорода в композиции наступает момент, когда кислорода уже недостаточно для образования B_2O_3 , и тогда избыточный бор начинает окисляться азотом до конденсированного нитрида бора. В определенных условиях это может привести ко второму локальному максимуму удельного импульса.

Ключевые слова: удельный импульс, энергетические композиции, ракетное топливо, борсодержащее горючее.

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, при добавлении какого-либо компонента к базовой композиции (например, активное связующее 35 %, перхлорат аммония (ПХА) 34 %, декаборан (ДБ) 12 % и октоген 19 %) величина удельного импульса (I_{sp}) по мере роста содержания добавки либо падает, либо растет, либо растет до какого-то предела, а затем падает (рис. 1).

Известно, что в очень редких случаях существует два локальных максимума на кривой зависимости удельного импульса от содержания в ней какого-либо компонента [1, 2]. Подобные аномалии, описанные в работе [2] (появление небольшого локального минимума после введения незначительного количества компонента, образующего конденсированную фазу с весьма низкой энтальпией образования), уникальны, хотя в большинстве случаев их трудно обнаружить, поскольку удельный импульс может падать на чрезвычайно малую величину при столь же малом содержании добавки. Аномалии, подобные тем, что описаны в работе [1] (появление двух максимумов при изменении соотношения F/O в окислителе), наблюдаются чрезвычайно редко, так как их появление вызвано широким разнообразием продуктов сгорания, и возможные пути окисления компонентов сильно зависят от элементного состава и энтальпии образования (ΔH_f^0). Напри-

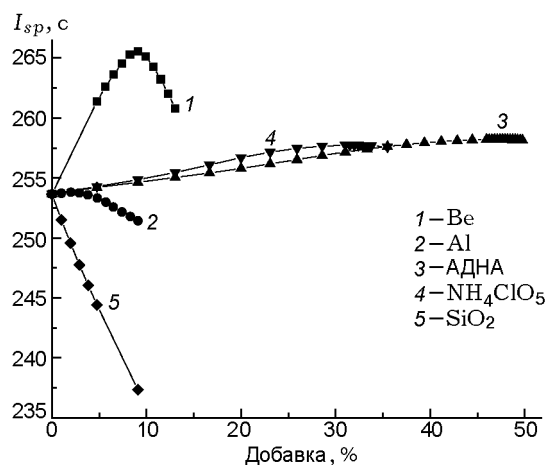


Рис. 1. Изменение удельного импульса при добавлении различных веществ к составу активное связующее 35 %, ПХА 34 %, декаборан 12 %, октоген 19 % (содержание добавки дано сверх 100 %)

мер, при горении систем, содержащих атомы F и O, при определенных условиях (в небольшом диапазоне содержания F в общем объеме F + O) постепенная замена атомов O атомами F в продуктах сгорания приводит к образованию в большом количестве четырехатомного фторида COF_2 , что существенно снижает термический КПД и, следовательно, удельный импульс [1].

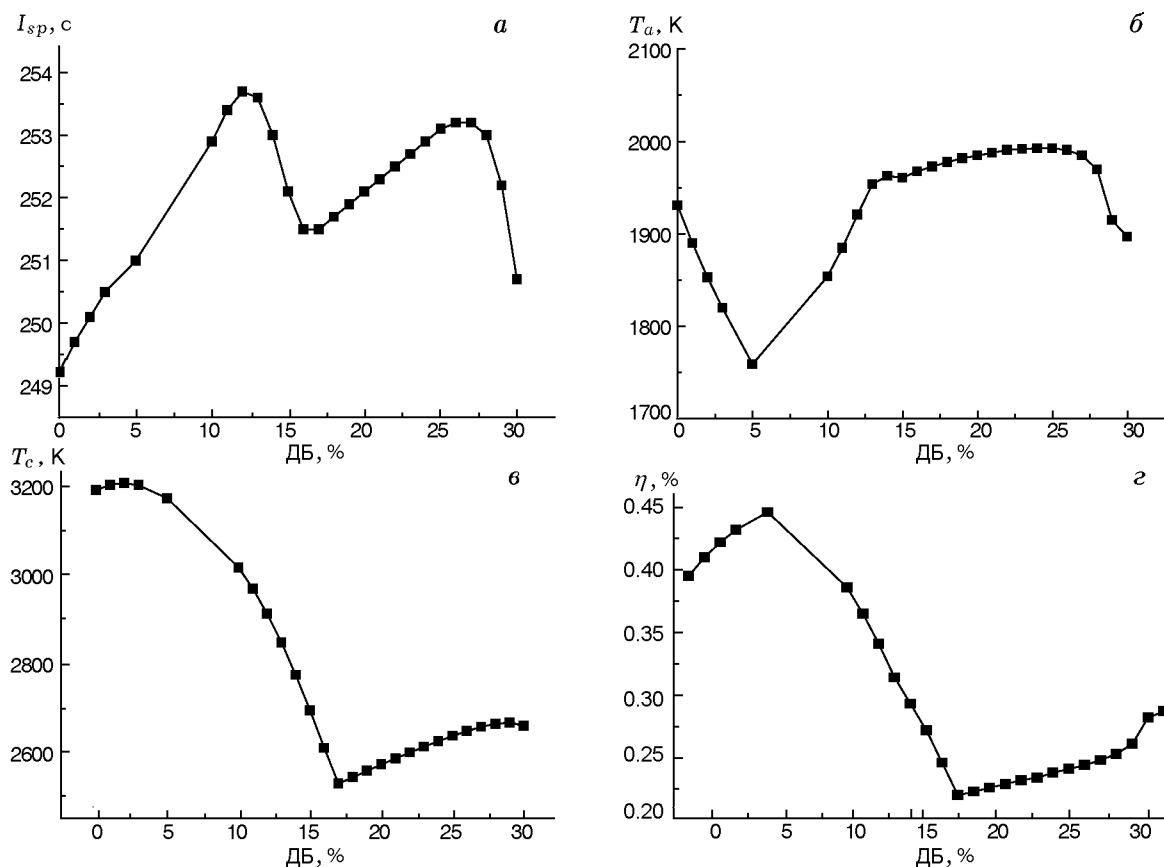


Рис. 2. Зависимости I_{sp} , T_a , T_c и η от содержания ДБ при горении композиции 35 % активного связующего, 34 % ПХА, 31 % смеси октоген + ДБ

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучается причина появления двух максимумов на кривой зависимости удельного импульса от содержания добавки — борводородов, например декаборана $B_{10}H_{14}$. Этот феномен был обнаружен при разработке смесевых твердых ракетных топлив, когда пробовали заменить часть октогена декабораном. Один из примеров такой зависимости представлен на рис. 2. Первоначальная композиция содержала 35 % активного связующего (брутто-формула близка к $C_{19}H_{34.5}N_{19}O_{29.5}$; $\Delta H_f^0 = -757$ кДж/кг, $\rho = 1.49$ г/см³), 34 % ПХА и 31 % октогена. Затем октоген постепенно заменяли декабораном. Расчеты удельного импульса, температуры в камере сгорания (T_c) и на срезе сопла (T_a) при давлении в камере 4.0 МПа и на срезе 0.1 МПа, а также состава продуктов сгорания проводили по стандартной программе расче-

та термохимических равновесий TERRA [3]. На рис. 2,а явно видны два максимума удельного импульса. Весьма уникальны зависимости T_c и T_a от количества добавки (рис. 2,б и 2,в): они имеют ярко выраженные минимумы, проявляющиеся к тому же при существенно различных содержаниях декаборана. Не менее уникальна и зависимость теплового КПД $\eta = (T_c - T_a)/T_c$ от содержания добавки (рис. 2,г): вначале наблюдается рост до $\eta = 0.45$, затем η постепенно падает до 0.22 и вновь растет до 0.28. Для того чтобы разобраться в причинах такой аномалии, нужно было изучить, какие продукты образуются при горении, особенно на срезе сопла. Первые же результаты расчетов показали, что причина аномалий заключается именно в том, что может образоваться очень широкий спектр соединений бора, а наличие соединений хлора и углерода практически не влияет на появление аномалий. Поэтому, чтобы не усложнять систему, начали изучение простой бинарной смеси аммониевой соли динитрамида (АДНА,

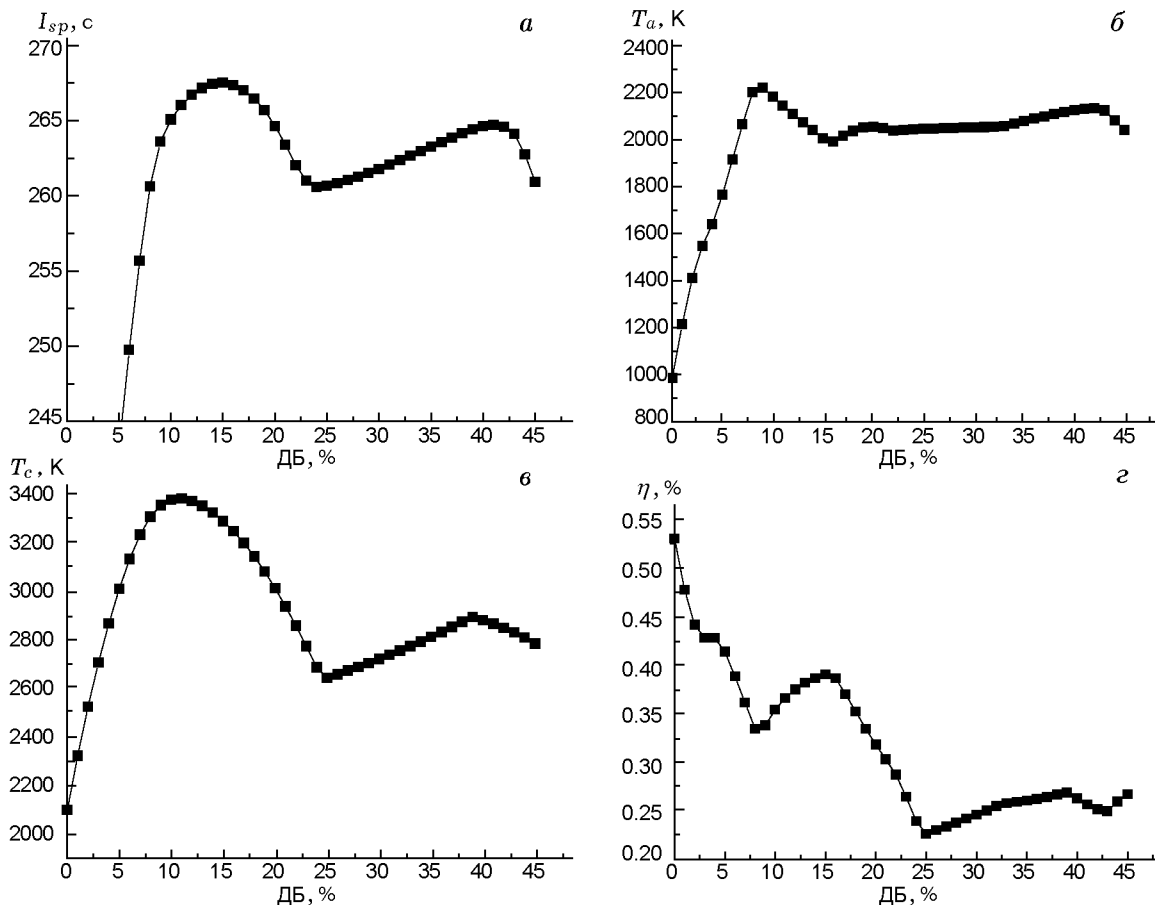


Рис. 3. Зависимости I_{sp} , T_a , T_c и η от количества добавки в бинарной смеси АДНА + ДБ

$H_4N_4O_4$, $\Delta H_f^0 = -1128$ кДж/кг) с декабораном ($\Delta H_f^0 = -236$ кДж/кг) при постепенном увеличении содержания ДБ от 0 до 45 %. Эта система имеет те же аномалии (рис. 3).

На рис. 4 приведено содержание основных продуктов сгорания, не содержащих бора, на рис. 5 — доля различных борсодержащих продуктов сгорания относительно общего содержания бора в композиции. Данные рис. 3,а показывают, что по мере роста доли ДБ начиная от нуля растет удельный импульс, поскольку в АДНА есть значительный избыток кислорода, остающийся в продуктах сгорания. Содержание свободного кислорода на срезе сопла падает, и при ДБ = 8 % уже нет избыточного кислорода, начинается резкое снижение доли воды в продуктах сгорания (кислород расходуется на окисление все большего количества бора). Весь бор сгорает до образования конденсированного B_2O_3 , газообразных B_2O_3 и HBO_2 (соотношение $B_2O_3(g)/B_2O_3(c)$ зависит от температу-

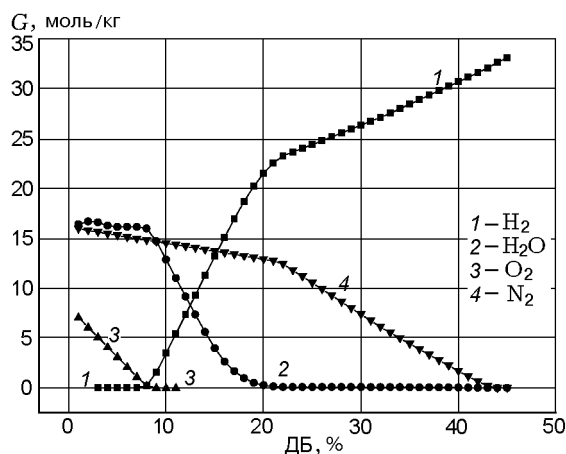


Рис. 4. Основные продукты сгорания системы АДНА + ДБ, не содержащие бора:

G — содержание соответствующего газа в продуктах сгорания на срезе сопла

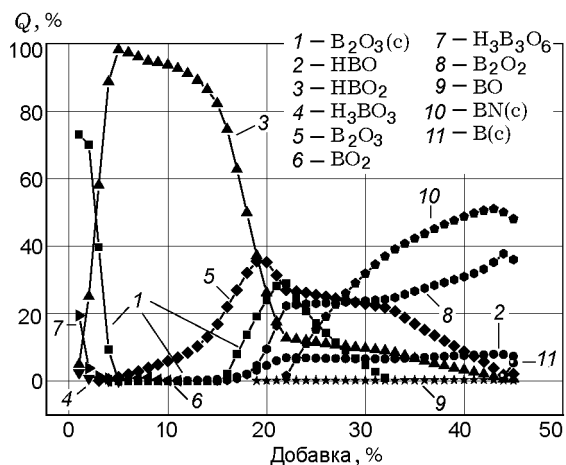


Рис. 5. Доля бора в борсодержащих продуктах сгорания на срезе сопла при горении бинарной композиции АДНА + ДБ:

Q показывает, сколько всего имеющегося бора находится в виде данного соединения, соединения с обозначением (с) — конденсированные продукты, остальные продукты сгорания газообразные

ры, доля газообразного V_2O_3 растет вплоть до $\approx 40\%$ при ДБ $\approx 18\%$). Начиная со значения ДБ = $6 \div 7\%$ в продуктах сгорания появляется водород, его содержание линейно растет вплоть до $G \approx 25$ моль/кг при ДБ $\approx 20\%$. Содержание воды уменьшается почти линейно до ≈ 2 моль/кг при ДБ $\approx 16\%$, а при ДБ $\approx 20\%$ в продуктах сгорания уже нет воды — почти весь водород, имеющийся в системе, выделился в свободном виде. Точка, соответствующая ДБ = 18% , весьма интересна: именно здесь наблюдаются максимумы значений I_{sp} и η , а также локальный минимум температуры на срезе сопла (T_a). Начиная с этой точки снова образуется конденсированный V_2O_3 (его не было при ДБ $\approx 5 \div 15\%$, из-за более высокой температуры T_a в этом диапазоне весь V_2O_3 испарился), и его доля растет вплоть до $\approx 30\%$ (максимальное значение, затем доля V_2O_3 падает) при ДБ $\approx 22\%$. В этом же диапазоне (ДБ = $16 \div 22\%$) доля V_2O_2 и HBO растет начиная с нуля. Этим обусловлено падение величины I_{sp} . Начиная с ДБ = 22% появляется конденсированный BN, и его доля увеличивается до 52% при ДБ $\approx 43\%$. При 23% -м содержании ДБ наблюдается минимум на кривых I_{sp} и η , после чего происходит рост этих величин по мере возрастания содержания ДБ до $\approx 43\%$, когда содержание газообразного азота в продуктах сгорания опустилось до нуля. В точке

ДБ $\approx 43\%$ основные борсодержащие газообразные продукты сгорания представляют собой смесь конденсированного нитрида бора и газообразных V_2O_2 , HBO и HBO₂ в соотношении 51:35:8:4 (по содержанию бора в них). Примерно здесь же наблюдается и второй (меньший) максимум удельного импульса и температуры в камере сгорания. Дальнейшее повышение содержания ДБ уже ведет к образованию свободного бора и резкому падению I_{sp} , T_c и T_a .

Таким образом, очевидно, что для данной системы АДНА + ДБ наличие второго максимума I_{sp} при увеличении содержания бора есть следствие того, что при высоком содержании горючего часть бора начинает окисляться азотом с образованием нитрида бора, обладающего достаточно низкой энтальпией образования.

Существенное изменение базовой системы, например энтальпии образования окислителя, его элементного состава, содержания водорода в борсодержащем горючем компоненте и многих других параметров, может привести к исчезновению второго максимума величины I_{sp} как функции содержания горючего. Например, при снижении содержания водорода в горючем (рис. 6), т. е. при замене $V_{10}H_{14}$ на VH_x , где x падает от 1.4 (11.6% водорода в горючем) до нуля (чистый бор без водорода), при том же значении ΔH_f^0 борводородного горючего (-236 кДж/кг) второй максимум исчезает при содержании водорода в горючем 7.7% ($x = 0.9$), а при $x < 0.9$ правая часть кривой

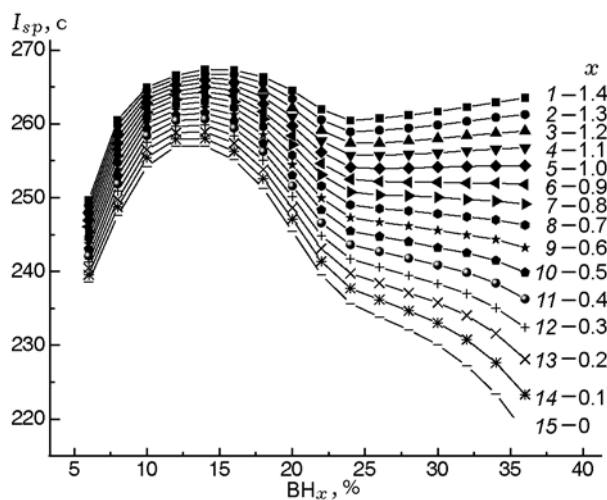


Рис. 6. Зависимость I_{sp} от доли VH_x и значения x для системы VH_x (-236 кДж/кг) + АДНА (-1128 кДж/кг)

зависимости $I_{sp} = f(\text{ВН}_x)$ падает все быстрее с ростом доли горючего.

При росте энтальпии образования окислителя при том же его элементном составе (HNO) второй максимум исчезает уже при $\Delta H_f^0 = 1672$ кДж/кг (рис. 7). Особенности кривых на рис. 7 можно объяснить тем, что рост энтальпии образования окислителя делает все менее нужным наличие горючего в системе, так как достаточно внутренней энергии окислителя, а то, что снижение доли водорода в бороводородном горючем приводит к исчезновению второго максимума, объясняется тем, что большую роль в его появлении играет введение в систему бороводорода, более богатого водородом, чем окислитель, что увеличивает общую долю водорода в композиции и всегда положительно отражается на величине I_{sp} . Таким образом, наблюдается конкуренция двух составляющих: рост содержания бороводорода после достижения первого максимума I_{sp} , с одной стороны, ведет к снижению I_{sp} из-за неполноты сгорания горючего, а с другой — к повышению общего количества водорода и его доли в газообразных продуктах сгорания. При определенном содержании водорода в ВН_x обе тенденции компенсируют друг друга (см. рис. 6, $x = 0.9$).

Интересно сравнить систему ДБ + АДНА с системой AlH_3 + АДНА. Видно (рис. 8), что в системе AlH_3 + АДНА второй максимум от-

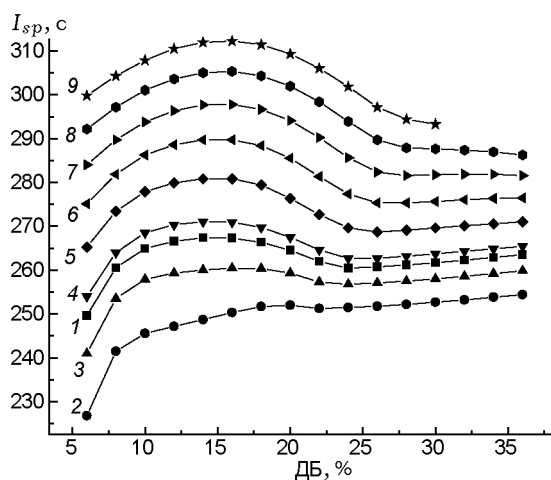


Рис. 7. Зависимость I_{sp} от доли ДБ и энтальпии образования HNO для системы ДБ (–236 кДж/кг) + HNO:

энтальпия образования HNO, кДж/кг: 1 — –1128, 2 — –2508, 3 — –1672, 4 — –836, 5 — 0, 6 — +836, 7 — +1672, 8 — +2508, 9 — +3344

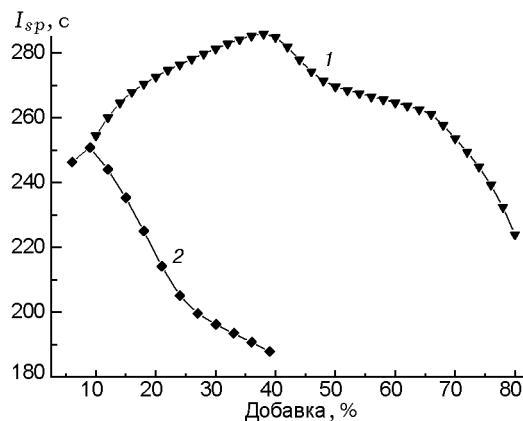


Рис. 8. Изменение удельного импульса в зависимости от содержания и природы добавки в системе АДНА + добавка (1 — AlH_3 , 2 — полиэтилен)

сутствует. Причины этого в следующем: значение ΔH_f^0 для AlH_3 ниже, чем для ДБ (–376 против –236 кДж/кг), AlH_3 менее богат водородом, чем ДБ (10.1 против 11.6 %), соотношение $Q_{\text{Al}_2\text{O}_3}/Q_{\text{AlN}} = 2.11$ (здесь Q — теплота сгорания на единицу массы триоксидов или нитридов), в то время как $Q_{\text{B}_2\text{O}_3}/Q_{\text{BN}} = 1.81$.

Полезно также сравнить систему ДБ + АДНА с системой полиэтилен + АДНА. Полиэтилен (формально тоже являющийся гидридом) содержит гораздо больше водорода, чем ДБ (14.3 против 11.6 %), но теплота образования 1 кг CO_2 почти в два раза ниже теплоты образования конденсированных оксидов алюминия и бора. Кроме того, по мере роста доли полиэтилена в системе до 10 % максимум импульса I_{sp} достигается при окислении всего углерода до CO_2 , дальнейший рост доли полиэтилена ведет к увеличению доли CO , теплота образования которого существенно ниже, а затем и к появлению в продуктах сгорания различных углеводородов и, наконец, сажи, что отрицательно сказывается на величине I_{sp} в такой системе. Нитриды углерода при горении этой системы не образуются. Поэтому никаких аномалий в системе полиэтилен + АДНА не наблюдается.

Следует отметить, что при рассмотрении системы В + АДНА (до 40 %) отсутствует второй максимум при любой энтальпии образования HNO (от –6270 до +2090 кДж/кг), поэтому способность бора быть окисленным азотом с большим выделением тепла — не единственная причина появления второго максиму-

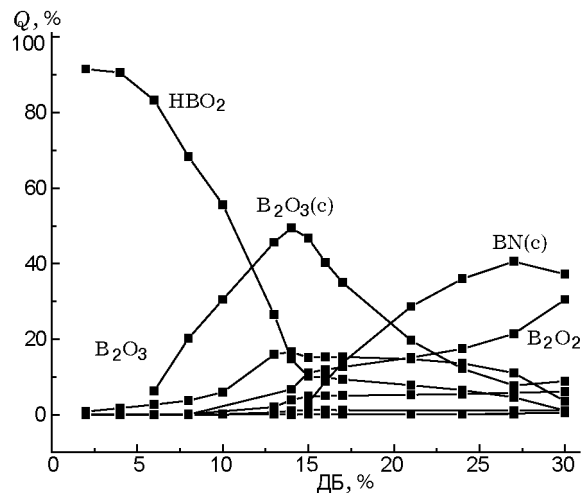


Рис. 9. Доля бора в борсодержащих продуктах сгорания на срезе сопла при горении композиции 35 % активного связующего, 34 % ПХА, 31 % смеси октоген + ДБ

ма. Необходимо, чтобы борсодержащее горючее содержало достаточно большое количество водорода.

Что касается появления двух максимумов I_{sp} в случае сжигания реальной композиции твердого ракетного топлива (35 % активного связующего, 34 % ПХА, 31 % октогена), то качественный вид закономерностей в этом случае (рис. 9) такой же, что и для бинарной системы АДНА + ДБ.

ВЫВОДЫ

Обнаружено наличие двух максимумов на зависимости удельного импульса от содержания борводорода в энергетической композиции. Выявлены причины такого феномена. Прежде всего, это возможность образования конденсированного нитрида бора после того, как весь кислород уже израсходован на образование различных оксидных соединений бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Soglasnova S. I., Stesik L. N. On some peculiarities of the specific impulse dependence of CHNOF compositions on the oxygen-to-fluorine ratio // Chem. Phys. Rep. — 2000. — V. 18, № 9. — P. 1739–1750.
2. Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Soglasnova S. I. Some anomalies in the dependence of specific impulse of energetic compositions on the aluminum content // Proc. 11th Intern. Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2000. — V. II. — P. 634–638.
3. Trusov B. G. Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // Proc. XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics, St. Petersburg, Russia, 2002. — P. 483–484.

Поступила в редакцию 8/VI 2012 г.