

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫСОКОПЛОТНЫХ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ ИЛИ ЕГО ГИДРИД

Д. Б. Лемперт, Г. Н. Нечипоренко, Г. Б. Манелис

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

Проведен сравнительный анализ баллистической эффективности ракетных топлив, содержащих либо Al, либо Zr или ZrH₂. Анализ выполнен для составов, включающих различные окислители и связующие, а применительно к ракетам — с разными объемно-массовыми характеристиками. Показано, что замена алюминия цирконием или его гидридом обеспечивает повышение скорости ракеты (или полезной нагрузки) практически для любых составов смесевых твердых ракетных топлив при отношении объема топлива к массе пустой конструкции ниже примерно $1.0 \div 1.4$ л/кг.

Ключевые слова: смесевые твердые ракетные топлива, удельный импульс, плотность, баллистическая эффективность, алюминий, цирконий, температура горения.

При создании новых ракетных топлив в большинстве случаев целью ставится достижение более высокой баллистической эффективности. Известно, что кроме удельного импульса (I_{sp}) одним из основных параметров, определяющих прирост скорости ракеты [1, 2], является плотность топлива. Применяемые сегодня композиции смесового ракетного топлива обычно имеют плотность в диапазоне $1.6 \div 1.9$ г/см³ в зависимости от окислителя и энергетического компонента (в основном, алюминия или его гидрида). Можно заполнить тот же двигатель другим твердым ракетным топливом (ТРТ) с более низким удельным импульсом, но с повышенной плотностью, и при этом получить рост баллистической эффективности.

Допустим, что имеется ракета массой без топлива M_{finish} (она же масса после выгорания топлива) и объемом топливного бака V . В качестве базового состава принимаем композицию 20 % Al + 20 об. % углеводородного связующего, остальное — перхлорат аммония (ПХА). Удельный импульс этого состава $I_{sp} = 250.9$ с (здесь и далее все значения I_{sp} приведены для двигателя с давлением 40 атм в камере сгорания и 1 атм на срезе сопла), плотность $\rho = 1.85$ г/см³. Допустим, что мы заполняем тот же объем другим топливом с меньшим удельным импульсом ($I_{sp1} < 250.9$ с), но с повышенной плотностью ($\rho_1 > 1.85$ г/см³). Согласно формуле Циолковского (при условии отсутствия внешних сил и сопротивления дви-

жению) прирост скорости ракеты за время выгорания топлива равен

$$W_1 = g_0 I_{sp1} \ln(1 + \rho_1 V / M_{finish}),$$

где g_0 — ускорение силы тяжести. Видно, что чем ниже значение V / M_{finish} , тем больше влияние плотности на величину W .

Для сравнения баллистической эффективности топлив с разными значениями I_{sp} и ρ введем понятие эффективного удельного импульса I_{eff} , соответствующего его значению для состава плотностью 1.85 г/см³, обеспечивающего тот же прирост скорости, который можно получить при использовании состава с параметрами I_{sp1} и ρ_1 при заданной величине $V / M_{finish} = F$.

В работе рассмотрены композиции, в которых энергетическим компонентом является либо алюминий, либо цирконий или его гидрид. За счет существенно более высокой плотности циркония и его гидрида (6.5 и 5.6 г/см³ против 2.7 г/см³ у алюминия) плотность составов с Zr или ZrH₂ заметно выше, чем плотность аналогичных составов на базе алюминия, однако удельный импульс составов с Zr или ZrH₂ существенно ниже.

Проведен сравнительный анализ баллистической эффективности составов с Al, Zr, ZrH₂ для двигателей с различными значениями F . Рассмотрены различные окислители и существенно отличающиеся по свойствам связующие (табл. 1). Удельный импульс I_{sp} и температура горения T_c рассчитаны с помощью

Таблица 1

Основные свойства компонентов

Функциональное назначение	Название, формула	ΔH_f^0 , ккал/кг	ρ , г/см ³	α
Окислители	Перхлорат гидроксиламмония (ПХГА) $\text{NH}_4\text{O}^+\text{ClO}_4^-$	-493	2.07	3.33
	Перхлорат аммония (ПХА) $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$	-595	1.95	2.7
	Динитрамид аммония (АДНА) $\text{NH}_4^+\text{N}_3\text{O}_4^-$	-270	1.82	2.0
	Перхлорат полугидрата гидразония (ППГГ) $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{ClO}_4^- \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	-552	1.94	2.0
	Нитроформат гидразония (НФГ) $\text{N}_2\text{H}_5^+[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$	-380	1.91	1.33
	Октоген $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	70	1.92	0.67
Связующие	Углеводородное связующее (УС)	-93	0.92	≈ 0
	Активное связующее (АС) (20 % поливинилтетразола, пластифицированного смесью тринитроглицерина и 2,4-динитродиазапентана $\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$ [4])	-181	1.49	0.53
Энергетические компоненты	Al	0	2.7	0
	Zr	0	6.49	0
	ZrH ₂	-455	5.6	0

Примечание. $\alpha = [\text{O}]/[2\text{C} + 0.5(\text{H} - \text{Cl})]$.

стандартной программы расчета термодинамических равновесий TERRA [3], а эффективный импульс I_{eff} — просто исходя из уравнения Циолковского.

Величины I_{eff} были рассчитаны для широкого диапазона значений параметра $F = 0.27 \div 4.86$ л/кг, что соответствует отношению стартовой массы к массе после выгорания топлива (плотностью 1.85 г/см³), равному $1.5 \div 10$ (табл. 2). Это полностью покрывает весь диапазон возможных значений F для ракет различного назначения.

Проведены расчеты величин I_{sp} и T_c различных композиций (с шестью окислителями, двумя связующими и тремя энергетическими компонентами — см. табл. 1). В каждой композиции выдержано 20 об. % связующего (либо углеводородного (УС), либо активного (АС)), так как при более низком содержании трудно обеспечить необходимые реологические свойства топливной массы и физико-механические свойства отвержденного изделия. Доля алюминия варьировалась от 16 до 28 %, циркония и

Таблица 2

Соответствие отношений V/M_{finish} и $(M_{finish} + 1.85V)/M_{finish}$

$(M_{finish} + 1.85V)/M_{finish}$	$F = V/M_{finish}$, л/кг
1.5	0.27
2	0.54
2.5	0.81
3	1.08
3.5	1.35
4	1.62
5	2.16
6	2.70
8	3.78
10	4.86

его гидрида — от 28 до 55 %. На рис. 1–5 представлены результаты расчета I_{eff} для компо-

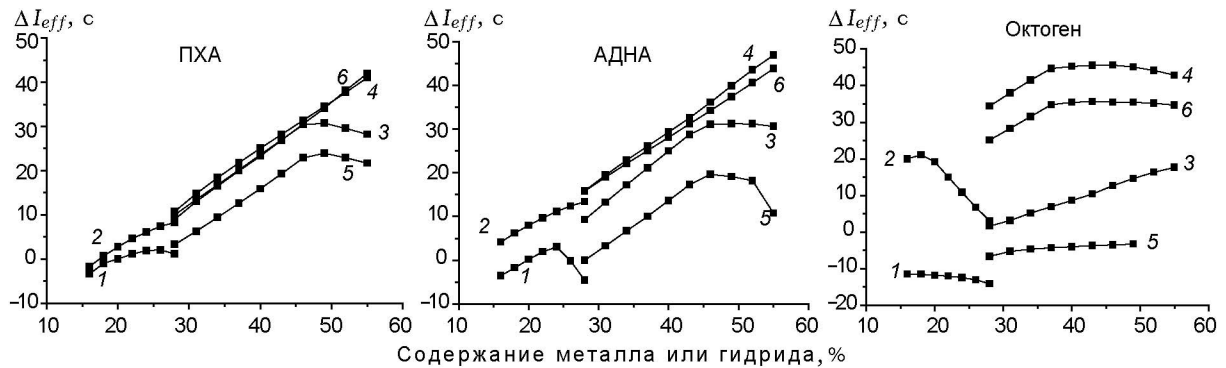


Рис. 1. Зависимость прироста эффективного импульса ΔI_{eff} от содержания и природы металлсодержащего горючего, природы окислителя и связующего для ракет с параметром $F = 0.27$ л/кг: 1 — Al + УС + окислитель, 2 — Al + АС + окислитель, 3 — Zr + УС + окислитель, 4 — Zr + АС + окислитель, 5 — ZrH₂ + УС + окислитель, 6 — ZrH₂ + АС + окислитель

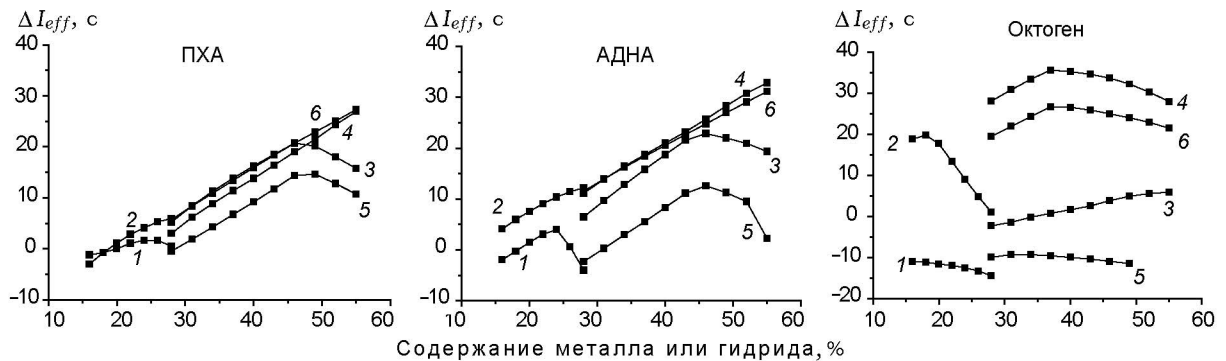


Рис. 2. Зависимость прироста эффективного импульса ΔI_{eff} от содержания и природы металлсодержащего горючего, природы окислителя и связующего для ракет с параметром $F = 0.54$ л/кг: 1 — Al + УС + окислитель, 2 — Al + АС + окислитель, 3 — Zr + УС + окислитель, 4 — Zr + АС + окислитель, 5 — ZrH₂ + УС + окислитель, 6 — ZrH₂ + АС + окислитель

зий с разными окислителями (ПХА, АДНА и октоген), наиболее широко применяемыми в смесевых ТРТ. Данные приведены для ракет с величиной F , изменяющейся от 0.27 только до 1.35 л/кг, так как было установлено, что при более высоких значениях F замена алюминия цирконием уже малоэффективна или даже негативно сказывается на величине I_{eff} . На всех рисунках на оси ординат приведена величина ΔI_{eff} — прирост эффективного импульса относительно базового состава (20 % Al + 20 об. % УС + ПХА, $I_{sp} = 250.9$ с, $\rho = 1.85$ г/см³), на оси абсцисс — содержание металлического горючего (Al, Zr или ZrH₂) в композиции.

Видно, что в данном диапазоне F большая часть композиций с Zr или ZrH₂, судя по приросту ΔI_{eff} , более эффективна, чем композиции с Al, при этом чем ниже F , тем более существен-

но это преимущество.

Поскольку многие композиции с цирконием выигрывают по сравнению с базовым составом (Al + ПХА + УС) как за счет замены горючего, так и за счет замены ПХА более мощным окислителем, рассмотрим, как зависит рост ΔI_{eff} от параметра F при переходе от Al к Zr или ZrH₂ при использовании одного и того же окислителя.

Составы с ПХГА. Это наиболее богатый кислородом окислитель. При $F = 0.27$ л/кг для составов как с Zr, так и с ZrH₂ не наблюдается существенного различия при использовании в них УС или АС. Величина ΔI_{eff} достигает 30 ÷ 35 с только за счет замены алюминия цирконием или его гидридом. При $F = 0.54$ л/кг значение ΔI_{eff} снижается до 20 ÷ 25 с, а при $F = 1.08$ л/кг уже составляет всего несколько единиц. В композициях Zr + УС + ПХГА мак-

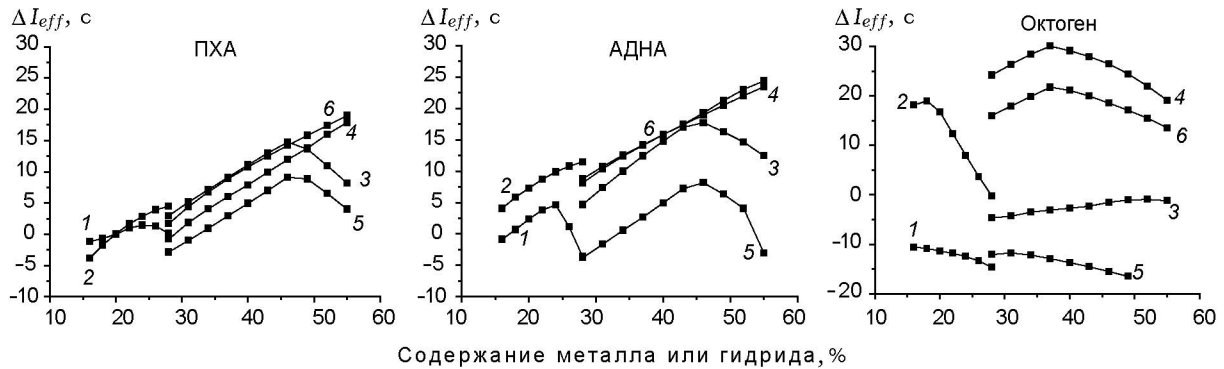


Рис. 3. Зависимость прироста эффективного импульса ΔI_{eff} от содержания и природы металлсодержащего горючего, природы окислителя и связующего для ракет с параметром $F = 0.81$ л/кг: 1 — Al + УС + окислитель, 2 — Al + АС + окислитель, 3 — Zr + УС + окислитель, 4 — Zr + АС + окислитель, 5 — ZrH₂ + УС + окислитель, 6 — ZrH₂ + АС + окислитель

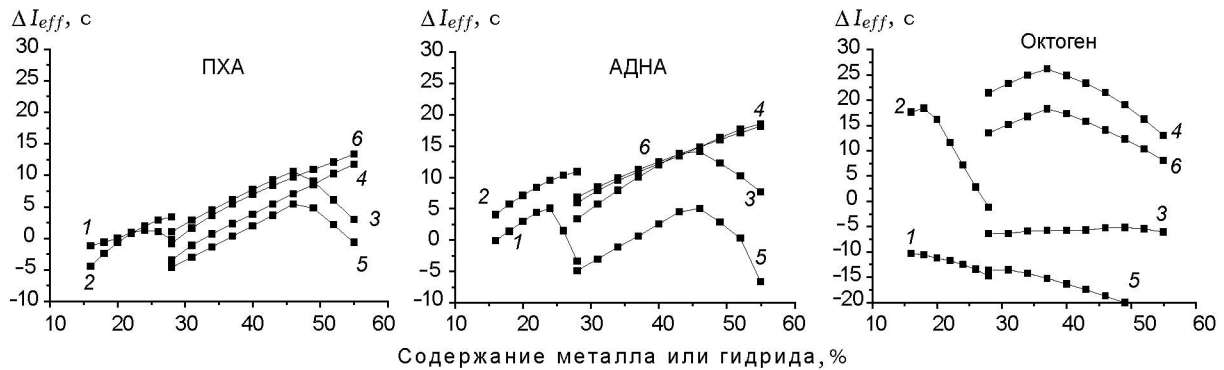


Рис. 4. Зависимость прироста эффективного импульса ΔI_{eff} от содержания и природы металлсодержащего горючего, природы окислителя и связующего для ракет с параметром $F = 1.08$ л/кг: 1 — Al + УС + окислитель, 2 — Al + АС + окислитель, 3 — Zr + УС + окислитель, 4 — Zr + АС + окислитель, 5 — ZrH₂ + УС + окислитель, 6 — ZrH₂ + АС + окислитель

симальные значения I_{eff} достигаются при содержании Zr или ZrH₂ примерно 50 % (что соответствует 67%-му содержанию конденсированного оксида в продуктах сгорания). Следует отметить, что с увеличением F преимущество ZrH₂ над Zr повышается, так как значимость удельного импульса I_{sp} возрастает по сравнению с плотностью.

Составы с ПХА. По сравнению с составами на базе ПХГА составы с ПХА дают меньший прирост эффективного импульса, если содержат в качестве энергетического компонента не Zr, а ZrH₂, поскольку в ПХА меньше кислорода, чем в ПХГА. Однако значения $\Delta I_{eff} = 25 \div 30, 20, 13 \div 15, 10$ и $4 \div 5$ с при $F = 0.27, 0.54, 0.81, 1.08$ и 1.35 л/кг (соответственно) примерно близки к тем, что наблюдались в случае окислителя ПХГА. В системе Zr + УС +

ПХА величина I_{eff} достигает максимума при $\approx 44 \div 45$ % Zr или ZrH₂.

Составы с АДНА. При переходе от ПХА к АДНА все сильнее проявляется преимущество АС перед УС, при этом составы с АС существенно не отличаются при использовании в них Zr или ZrH₂, тогда как в составах с ПХГА с уменьшением F все больше проявляется преимущество ZrH₂ перед Zr. И опять же, для АДНА эффективность замены алюминия на Zr или ZrH₂ примерно та же, что и для ПХГА и ПХА ($\Delta I_{eff} = 30, 20, 12 \div 13, 7 \div 8$ и $4 \div 5$ с при $F = 0.27, 0.54, 0.81, 1.08$ и 1.35 л/кг соответственно). В системе Zr + УС + АДНА максимальные значения I_{eff} достигаются при (45 ÷ 47)%-м содержании Zr или ZrH₂.

Составы с ППГГ или НФГ. С этими окислителями выигрыш в величине I_{eff} примерно тот

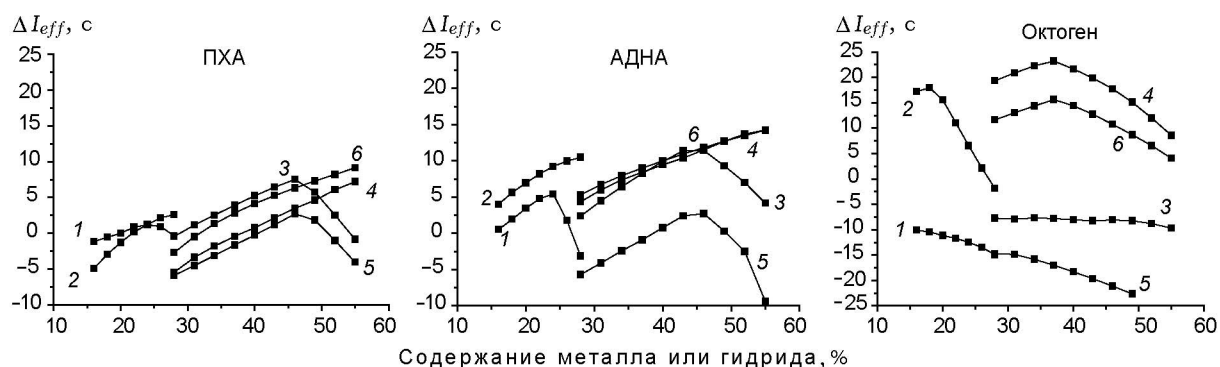


Рис. 5. Зависимость прироста эффективного импульса ΔI_{eff} от содержания и природы металлсодержащего горючего, природы окислителя и связующего для ракет с параметром $F = 1.35$ л/кг:

1 — Al + УС + окислитель, 2 — Al + АС + окислитель, 3 — Zr + УС + окислитель, 4 — Zr + АС + окислитель, 5 — ZrH₂ + УС + окислитель, 6 — ZrH₂ + АС + окислитель

же, что и в случае с ПХА и АДНА. В системе Zr + УС + ППГГ максимальные значения I_{eff} достигаются примерно при 45 ÷ 47 % Zr или ZrH₂. В составах с АС и Zr максимума еще нет! Так же, как и в системах с окислителями ПХА, ПХГА и АДНА. В системе Zr (или ZrH₂) + УС + НФГ эффективный импульс I_{eff} достигает максимума примерно при 50 % Zr или ZrH₂.

Составы с октогеном. Эти составы существенно отличаются от составов с остальными окислителями из-за того, что октоген характеризуется значительно более низким содержанием кислорода $\alpha = [O]/[2C + 0.5(H - Cl)]$, чем все другие рассмотренные окислители. Составы с УС (как с Zr, так и с ZrH₂) просто неинтересны. Они хуже, чем составы с Al и АС. Композиции с АС при $F = 0.27$ л/кг показывают прирост импульса $\Delta I_{eff} = 15 \div 20$ с (для Zr и ZrH₂). При всех значениях F показатели для композиций с Zr явно лучше, чем с ZrH₂, в связи с недостатком кислорода в окислителе. При $F = 0.54$ л/кг Zr выигрывает 15 с, а ZrH₂ — 7 с, при $F = 0.81$ л/кг Zr выигрывает 10 с, а ZrH₂ — всего несколько секунд; при $F = 1.08$ л/кг Zr выигрывает 7 с, а у ZrH₂ выигрыша нет. При $F = 1.35$ л/кг Zr выигрывает лишь 5 с, а ZrH₂ уже проигрывает алюминию. В системах Zr + УС + октоген и ZrH₂ + УС + октоген максимум прироста импульса I_{eff} достигается при массовом содержании Zr в композиции 36 ÷ 38 %. В композициях с УС и октогеном, имеющим существенно более низкую величину избытка кислорода, чем другие окислители, конденсированные продукты сгорания, помимо оксида циркония, содержат нит-

рид циркония, карбид циркония и в некоторых случаях сажу.

Наблюдается следующая закономерность: в составах с окислителями, имеющими высокие значения α (ПХГА, ПХА, АДНА, ППГГ), рост доли Zr или ZrH₂ вплоть до 68 % в составах с АС ведет к постоянному увеличению I_{eff} . При использовании окислителей с более низкими значениями α (НФГ, октоген) максимум I_{eff} достигается при содержании Zr примерно 50 % в случае НФГ и около 40 % в случае октогена. Таким образом, при снижении избытка кислорода в окислителе все больше видна необходимость замены УС на АС, а выигрыш от собственно замены алюминия на Zr или ZrH₂ снижается.

Следует отметить, что температура горения составов с Zr и АС очень высока. При содержании циркония более ≈ 38 % она становится выше 3 700 ÷ 3 800 К, а при содержании циркония ≈ 50 % (т. е. при максимальном приросте I_{eff}) начинает превышать 4 000 К. На рис. 6 представлены температуры горения композиций.

Тот факт, что температура горения составов на базе Al ниже T_c (хотя теплота образования Al₂O₃ почти в два раза выше, чем теплота образования ZrO₂), можно легко объяснить тем, что в составах с Zr содержание конденсированной фазы в продуктах сгорания почти в два раза больше. Поскольку теплоемкость конденсированных продуктов (в расчете на 1 г) существенно ниже, чем теплоемкость газов, особенно H₂O и H₂, это обеспечивает увеличение T_c при прочих равных условиях. Кроме того,

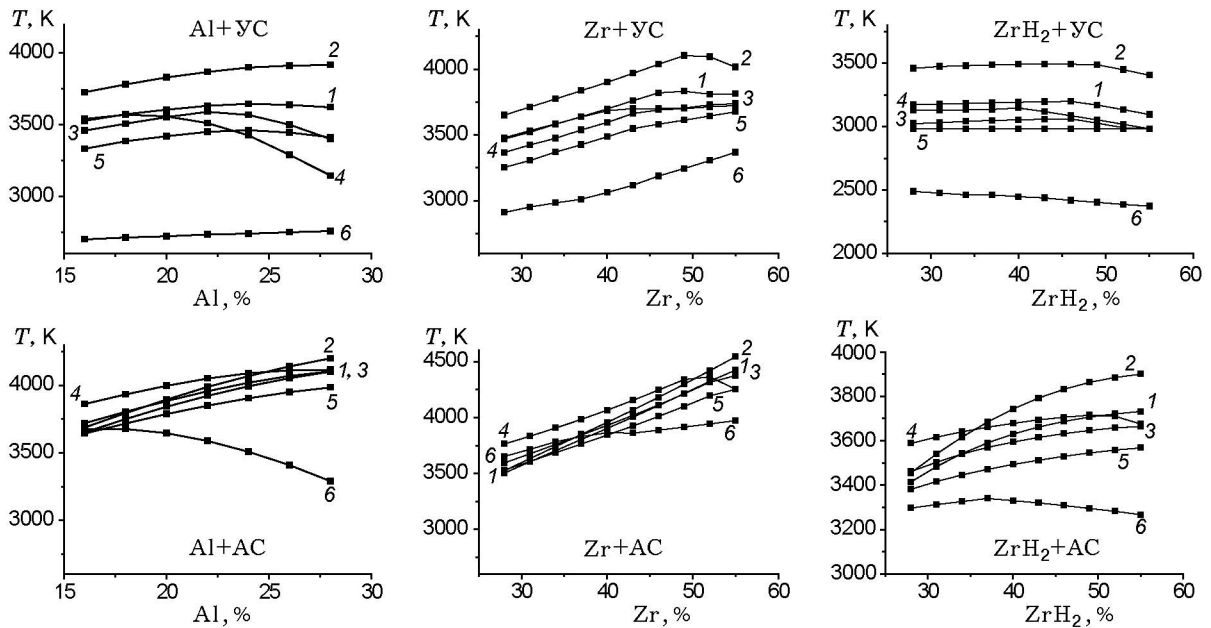


Рис. 6. Температура горения композиций с различными окислителями, металлсодержащим горючим (Al, Zr, ZrH₂) и 20 % (по объему) связующего, активного или углеводородного: окислители: 1 — ПХА, 2 — ПХГА, 3 — АДНА, 4 — НФГ, 5 — ППГГ, 6 — октоген

теплоемкость конденсированной фазы ZrO₂ почти в два раза ниже теплоемкости Al₂O₃. И наконец, при $T_c > 3600$ К ZrO₂ в меньшей степени подвержен диссоциации, на которую расходуется значительная доля тепла. Так, чтобы нагреть 1 г ZrO₂ от 3600 до 4000 К нужно затратить в три раза меньше тепла, чем для такого же подъема температуры в 1 г Al₂O₃. В отличие от составов с Zr и AC, составы с ZrH₂ и AC имеют вполне приемлемые температуры горения — не выше 3800 К (выше только в составах с ПХГА), поскольку такая композиция содержит больше водорода и характеризуется немного более низкой энтальпией образования. Температура горения составов с Zr и UC явно ниже, чем с AC, и лежит уже в приемлемом диапазоне (кроме составов с ПХГА). В составах с октогеном, UC и ZrH₂ значения T_c чрезвычайно малы.

Перейдем далее к сравнению энергетических свойств различных составов при разных значениях F . Постараемся ответить на вопрос, какие составы предпочтительнее. Повсюду сравнение проводим с базовым составом 20% Al + 20 об. % UC + ПХА.

Ниже приведены краткие выводы относительной эффективности изученных композиций.

При $F = 0.27$ л/кг:

максимальный выигрыш имеют составы с ПХГА, $\Delta I_{eff} = 40 \div 47$ с для Zr и ZrH₂, причем ZrH₂ несколько лучше Zr. Составы с AC лишь незначительно лучше, чем с UC (не забудем, правда, о температуре). Снижение значения α уменьшает различие между эффективностями составов на базе UC и AC: составы с UC становятся все хуже и хуже, при этом составы с ZrH₂ хуже составов с Zr. В случае использования AC составы с Zr имеют выигрыш в величине I_{eff} — 40 ÷ 45 с относительно базового состава. Для составов с UC и Zr выигрыш зависит от окислителя: 40 ÷ 43 с для ПХГА, 22 ÷ 30 с для ПХА, 25 ÷ 31 с для АДНА, 28 ÷ 34 с для ППГГ, 30 ÷ 35 с для НФГ, и только для октогена выигрыш составляет лишь ≈ 15 с.

При $F = 0.54$ л/кг:

в составах с активным связующим все окислители дают прирост до 35 с. Составы с UC менее эффективны, особенно с ZrH₂.

При $F = 0.81$ л/кг:

в составах с ПХГА выигрыш до 21 ÷ 23 с,

Таблица 3

Лучшие композиции для ракетных систем при различных значениях F

Состав	ρ , г/см ³	T_c , К	К-фаза в продуктах сгорания, %		I_{sp} , с	$F = 0.27$ л/кг		$F = 0.54$ л/кг	
			масса	объем		I_{eff} , с	ΔI_{eff} , с	I_{eff} , с	ΔI_{eff} , с
20 % Al + ПХА + УС	1.847	3605	37	17.5	250.9	250.9	0	250.9	0
46 % Zr + ПХА + УС	2.571	3820	62.1	27.9	215.9	281.2	30.4	271.6	20.7
40 % Zr + АДНА + УС	2.451	3690	62.1	26.6	224.7	282.0	31.1	273.8	22.9
40 % Zr + ПХГА + УС	2.529	3900	54.0	23.9	222.2	285.8	34.9	277.5	26.6
40 % Zr + НФГ + УС	2.376	3685	54.0	22.4	233.6	286.2	35.3	280.8	27.9
40 % Zr + ППГГ + УС	2.408	3490	54.0	22.7	225.5	279.1	28.2	271.5	20.6
37 % Zr + ПХА + АС	2.507	3804	50.0	21.9	212.0	270.8	19.9	262.3	11.4
34 % Zr + АДНА + АС	2.322	3760	45.9	18.6	227.6	273.8	22.9	267.6	16.7
37 % Zr + АДНА + АС	2.390	3844	50.0	20.9	225.1	277.0	26.1	269.6	18.7
34 % Zr + ОКТ + АС	2.411	3783	45.9	19.3	236.0	292.4	41.5	284.4	33.5
37 % Zr + ОКТ + АС	2.480	3830	50.0	21.6	233.3	295.6	44.7	286.6	35.7
37 % Zr + ПХГА + АС	2.612	3850	50.0	22.8	210.9	278.2	27.3	268.2	17.3
34 % Zr + НФГ + АС	2.394	3907	45.9	19.2	231.8	285.6	34.7	277.9	27
40 % Zr + ППГГ + АС	2.571	3843	54.0	24.3	218.3	284.4	33.5	274.7	23.8
46 % ZrH ₂ + ПХА + АС	2.654	3687	60.8	28.2	211.4	282.2	31.4	271.6	20.7
49 % ZrH ₂ + ПХА + АС	2.730	3707	64.8	30.9	209.2	285.4	34.5	273.8	22.9
49 % ZrH ₂ + АДНА + АС	2.621	3646	64.8	29.6	218.0	288.3	37.4	277.9	27.0
37 % ZrH ₂ + ОКТ + АС	2.423	3340	48.9	20.7	229.7	285.7	34.8	277.7	26.8
49 % ZrH ₂ + ПХГА + УС	2.662	3490	64.8	30.1	217.0	290.5	39.6	279.4	28.5
55 % ZrH ₂ + НФГ + АС	2.856	3675	75.5	37.7	211.7	299	48.1	285.9	34.6
52 % ZrH ₂ + ПХГА + АС	2.907	3885	71.4	36.3	207.3	296.8	45.9	282.8	31.9

с ПХА — до 15 ÷ 18 с, с НФГ — до 30 с,
с АДНА — до 23 ÷ 24 с, с ППГГ — до
24 ÷ 25 с, с октогеном — 30 (Zr) и 20 с
(ZrH₂).

При $F = 1.08$ л/кг:

в составах с активным связующим для
НФГ выигрыш 30 с, для АДНА — 22 ÷ 23 с,
для ПХГА — 15 ÷ 20 с, для ППГГ — 25 с,
для ПХА — 22 с, для октогена — 30 (Zr)
и 22 с (ZrH₂).

При $F = 1.35$ л/кг:

в составах с активным связующим для
АДНА выигрыш составляет 17 ÷ 20 с, для
ПХГА — 17 ÷ 18 с, для ППГГ — 17 ÷ 19 с,

для ПХА — 12 ÷ 13 с, для НФГ — 23 ÷ 25 с,
для октогена 25 (Zr) и 17 с (ZrH₂).

Таким образом, собственно замена Al на
Zr или ZrH₂ (если рассматривать лучший из
них) с активным связующим (как для Al, так
и для Zr) дает выигрыш для всех окислите-
лей, кроме октогена, примерно 30 с при $F =$
0.27 л/кг (состав Al + АС + октоген доста-
точно хорош сам по себе, и замена Al на Zr
дает выигрыш только 25 с или 15 с в случае
замены на ZrH₂). При $F = 0.54$ л/кг выигрыш
примерно 20 с, при $F = 0.81$ л/кг — примерно
13 ÷ 14 с, при $F = 1.08$ л/кг — примерно 8 с
и при $F = 1.35$ л/кг — не выше 5 с.

Для того чтобы рекомендовать вышеопи-

Таблица 4

Лучшие композиции для ракетных систем при различных значениях F

Состав	ρ , г/см ³	T_c , К	К-фаза в продуктах сгорания, %		I_{sp} , с	$F = 0.81$ л/кг		$F = 1.08$ л/кг	
			масса	объем		I_{eff} , с	ΔI_{eff} , с	I_{eff} , с	ΔI_{eff} , с
20 % Al + ПХА + УС	1.847	3 605	37	17.5	250.9	250.9	0	250.9	0
46 % Zr + ПХА + УС	2.571	3 820	62.1	27.9	215.9	265.6	14.7	261.5	10.6
43 % Zr + АДНА + УС	2.375	3 662	62.1	25.7	228.4	267.9	17	264.7	13.8
40 % Zr + ПХГА + УС	2.529	3 900	54.0	23.9	222.2	270.7	19.8	266.7	15.8
40 % Zr + НФГ + УС	2.376	3 685	54.0	22.4	233.6	274.3	23.2	270.8	19.9
40 % Zr + ППГГ + УС	2.408	3 490	54.0	22.7	225.5	266.7	15.8	263.3	12.4
37 % Zr + АДНА + АС	2.390	3 844	50.0	20.9	225.1	265	14.1	261.8	10.9
37 % Zr + ОКТ + АС	2.480	3 830	50.0	21.6	233.3	281	30.1	276.9	26.0
34 % Zr + НФГ + АС	2.394	3 907	45.9	19.2	231.8	273.1	22.2	269.8	18.9
40 % Zr + ППГГ + АС	2.571	3 843	54.0	24.3	218.3	268.6	17.7	264.4	13.5
49 % ZrH ₂ + ПХА + АС	2.730	3 707	64.8	30.9	209.2	265.1	14.2	261.9	11.0
46 % ZrH ₂ + АДНА + АС	2.544	3 632	60.8	27.0	220.7	269.8	18.9	265.8	14.9
37 % ZrH ₂ + ОКТ + АС	2.423	3 340	48.9	20.7	229.7	272.7	21.8	269.2	18.3
49 % ZrH ₂ + ПХГА + УС	2.662	3 490	64.8	30.1	217.0	272.7	21.8	268.0	17.1
55 % ZrH ₂ + НФГ + АС	2.856	3 675	75.5	37.7	211.7	277.2	26.3	271.5	20.6
52 % ZrH ₂ + ПХГА + АС	2.907	3 885	71.4	36.3	207.3	274.3	23.4	268.4	17.5

санные составы к дальнейшему изучению, надо руководствоваться далеко не только величиной I_{eff} . Нельзя чрезмерно повышать температуру горения, так как при $T_c \gtrsim 3800$ К приходится резко утяжелять сопло теплозащитой. В табл. 3–5 приведена небольшая часть полученных данных, в которой представлены наиболее приемлемые, с нашей точки зрения, композиции для дальнейшего изучения (с окислителями ПХА, АДНА и октоген). Для сравнения приведены некоторые данные и для составов с другими исследованными окислителями (НФГ, ППГГ и ПХГА), которые пока не нашли практического применения, так как имеют определенные недостатки. Данные по составам с такими окислителями (так же, как и по составам с алюминием) в табл. 3–5 выделены курсивом. Анализ приведенных результатов показывает, что, например, для ракетных систем с величиной F , близкой к 0.5 л/кг (а таких ракет весьма много), существует значительный резерв увеличения баллистической эффективности толь-

ко за счет замены алюминия цирконием или его гидридом.

Все вышесказанное относилось исключительно к сопоставительному анализу композиций (с алюминием, с одной стороны, и с цирконием или его гидридом — с другой) по значениям удельного импульса, плотности и температуры горения. Замена алюминия цирконием или его соединением может иметь и другие последствия, как желательные, так и нежелательные. Из нежелательных следует отметить высокую пирофорность мелкодисперсных порошков Zr, что усложняет изготовление и эксплуатацию зарядов. ZrH₂ значительно менее пирофорен, и поскольку, как было показано выше, на его основе можно изготавливать композиции с большей баллистической эффективностью, чем у составов с Zr, то использование ZrH₂ может стать хорошей альтернативой использованию индивидуального Zr.

Далее следует обсудить вопрос о возможном уровне потерь удельного импульса из-за

Таблица 5

Лучшие композиции для ракетных систем при $F = 1.35$ л/кг

Состав	ρ , г/см ³	T_c , К	К-фаза в продуктах сгорания, %		I_{sp} , с	I_{eff} , с	ΔI_{eff} , с
			масса	объем			
20 % Al + ПХА + УС	1.847	3 605	37	17.5	250.9	250.9	0
40 % Zr + ПХГА + УС	2.529	3 900	54.0	23.9	222.2	273.7	12.8
40 % Zr + НФГ + УС	2.376	3 685	54.0	22.4	233.6	268.4	17.5
40 % Zr + ППГГ + УС	2.408	3 490	54.0	22.7	225.5	260.8	9.9
43 % Zr + АДНА + УС	2.375	3 662	62.1	25.7	228.4	262.3	11.4
37 % Zr + АДНА + АС	2.390	3 844	50.0	20.9	225.1	259.3	8.4
37 % Zr + ОКТ + АС	2.480	3 830	50.0	21.6	233.3	274.1	23.2
34 % Zr + НФГ + АС	2.394	3 907	45.9	19.2	231.8	267.3	16.4
40 % Zr + ППГГ + АС	2.571	3 843	54.0	24.3	218.3	261.3	10.4
49 % ZrH ₂ + ПХА + АС	2.730	3 707	64.8	30.9	209.2	261.9	11.0
46 % ZrH ₂ + АДНА + АС	2.544	3 632	60.8	27.0	220.7	262.7	11.8
37 % ZrH ₂ + ОКТ + АС	2.423	3 340	48.9	20.7	229.7	266.5	15.6
49 % ZrH ₂ + ПХГА + УС	2.662	3 490	64.8	30.1	217.0	264.5	13.6
55 % ZrH ₂ + НФГ + АС	2.856	3 675	75.5	37.7	211.7	267.4	16.5
52 % ZrH ₂ + ПХГА + АС	2.907	3 885	71.4	36.3	207.3	264.2	13.3

наличия конденсированных продуктов в продуктах сгорания, т. е. вопрос о двухфазных потерях. Для составов с алюминием такие потери оцениваются примерно в 0.22 % I_{sp} на каждый 1 % алюминия в композиции. Разумеется, уровень этих потерь зависит от дисперсности твердофазных продуктов сгорания (чем меньше размер частиц, тем ниже потери), от их теплоемкости (чем выше теплоемкость, тем выше потери), от массовой доли конденсированной фазы в продуктах сгорания (чем выше, тем больше). Из данных, приведенных в табл. 3–5, видно, что оптимальными по величине эффективного импульса оказываются составы с Zr и ZrH₂, содержащие до 46 ÷ 49 % Zr или ZrH₂, т. е. до 60 ÷ 65 % оксида циркония в продуктах сгорания, тогда как составы с 20 % Al содержат только 37 % конденсированного оксида алюминия в продуктах сгорания. Но поскольку теплоемкость ZrO₂ более чем в два раза ниже, чем теплоемкость Al₂O₃ (0.49 против 1.05 Дж/(г·К)), то в первом приближении (если считать размеры частиц одинаковыми) двухфазные потери в составах с Zr (где про-

дукты сгорания содержат до 65 % ZrO₂) должны быть немного ниже, чем в составах с 20 % Al (37 % Al₂O₃ в продуктах сгорания).

Есть еще одна проблема, связанная с заменой топлив на базе Al аналогичными топливами на базе циркония: это возможность большого шлакообразования в процессе горения, что недопустимо. Составы с Zr дают большее количество твердого оксида в продуктах сгорания, чем составы с Al (в ≈ 1.7 раз, если массовая доля Zr 46 ÷ 49 %, и в 1.3 раза, если массовая доля Zr 34 ÷ 36 %). Но из-за существенно более высокой плотности ZrO₂ его объемное содержание (≈ 20 %) в составах с 34 ÷ 36 % Zr почти равно объемному содержанию Al₂O₃ (≈ 17.5 %) в составах с 20 % Al. При этом надо иметь в виду, что шлакообразование в большой мере является следствием частичной коагуляции жидкого оксида на начальных стадиях горения в камере сгорания. И поскольку температура плавления ZrO₂ на 700 ÷ 800 К выше, чем температура плавления Al₂O₃, и в некоторых составах ZrO₂ находится в твердом состоянии в камере сгорания, проблема шлакообразования в составах на

базе циркония может быть даже менее серьезной, чем в составах с алюминием. Этот вопрос еще следует изучать.

Нами были проведены расчетные исследования, аналогичные описанным в данной работе, по оценке эффективности композиций, в которых алюминий заменен титаном или гидридом титана. Было обнаружено, что такая замена малоэффективна, в отличие от замены алюминия на цирконий или его гидрид.

ВЫВОДЫ

- Использование циркония и его гидрида в качестве энергетического компонента смесевых твердых ракетных топлив позволяет создать композиции плотностью до $2.3 \div 2.5 \text{ г/см}^3$.

- Замена алюминия цирконием или его гидридом обеспечивает повышение скорости ракеты (или полезной нагрузки) практически для любых составов смесевого ТРТ при отношении объема топлива к массе пустой конструкции ниже $1.0 \div 1.4 \text{ л/кг}$.

- Оптимальная баллистическая эффективность составов с цирконием или его гидридом достигается при их существенно более высоком ($35 \div 45 \%$) содержании в композиции, нежели содержание алюминия.

- Составы с гидридом циркония практически равноценны составам с цирконием. Гидрид циркония лучше в составах на базе окислителей с высоким содержанием кислорода, цирконий лучше в составах на базе обедненных кислородом окислителей.

- Для всех рассмотренных окислителей, за исключением ПХГА, оптимальными являются составы с цирконием или его гидридом при использовании активного связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глушко В. П. Путь в ракетной технике. Избранные труды. — М.: Машиностроение, 1977.
2. Павловец Г. Я., Цуцуран В. И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив: учебное пособие. — М.: Изд-во МО РФ, 2009.
3. Trusov V. 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.
4. Nechiporenko G. N., Lempert D. B. An analysis of energy potentialities of composite solid propellants containing beryllium or beryllium hydride as an energetic component // Chem. Phys. Reports. — 1998. — V. 17, N 10. — P. 1927–1947.

*Поступила в редакцию 5/XI 2009 г.,
в окончательном варианте — 25/V 2010 г.*