

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.342:546.62:546.161

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛЮМИНИЯ НА УДЕЛЬНЫЙ ИМПУЛЬС РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ НА БАЗЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ NO₂- И NF₂-ГРУППЫ

© 2019 г. Е. М. Дорофеенко¹, А. Б. Шереметев², Д. Б. Лемперт^{1*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 13.02.2019;

после доработки 13.02.2019;

принята в печать 20.02.2019

Проведена оценка состава продуктов сгорания и энергетических характеристик смесевых твердых ракетных топлив, содержащих в качестве окислителя смесь 5,10-бис(тринитрометил)фуразано[3,4-е]ди([1,2,4]триазоло)[4,3-а:3',4'-с]пиразина (I) и 5,10-бис(дифторамино-динитрометил)фуразано[3,4-е]ди([1,2,4]триазоло)[4,3-а:3',4'-с]пиразина (II), связующее и алюминий в различных соотношениях. Показано, что введение малых количеств Al позволяет повысить величину достигаемого удельного импульса I_{sp} на 2.0–2.5 с, причем максимальный прирост достигается при величине $F/H > 1$, но до тех пор, пока в продуктах сгорания на срезе сопла не начинает образовываться COF₂.

Ключевые слова: дифторамины, нитросоединения, удельный импульс, температура горения, смесевое твердое ракетное топливо, алюминий.

DOI: 10.1134/S0207401X19080041

ВВЕДЕНИЕ

Дифтораминогруппа – важный эксплозофорный структурный фрагмент, используемый при создании компонентов, входящих в различные энергоемкие композиции (взрывчатые вещества, ракетные топлива и др.) [1–3]. Замена нитрогрупп при базовом каркасе молекулы на дифтораминогруппы, несмотря на снижение величины окислительного коэффициента $\alpha = (z + v/2)/(2x + y/2)$ соединения $C_xH_yF_vN_wO_z$, повышает его энергетические характеристики за счет энтальпийного фактора [4, 5] и тепловыделения при образовании HF [6]. Несмотря на то, что работы с дифтораминами ведутся не один десяток лет [7–15], интерес к этому классу энергоемких соединений не ослабевает [16–22]. Было показано, что в продуктах сгорания композиций, содержащих вместе углерод-, кислород- и фторсодержащие соединения, имеется очень широкий набор продуктов сгорания, и энергетические характеристики композиций могут сильно отличаться в зависимости от содержания элементов-окислителей (O, F) [23].

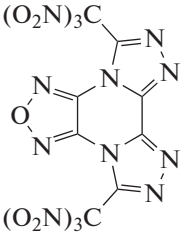
Недавно было показано, что для безметалльных композиций смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) на базе окислителей с NF₂- и NO₂-группами максимальной величины удельного импульса (I_{sp}) можно достичь при атомных соотно-

шениях F/H и C/O, равных единице [24]. Условие, при котором отношение F/H больше единицы, является крайне важным, так как повышение содержания фтора, ведет к резкому снижению удельного импульса I_{sp} . Однако оказалось, что если композиция также содержит Al, максимальные величины удельного импульса I_{sp} достигаются уже при F/H больше единицы [25]. Настоящее исследование посвящено анализу причин этого явления для топлив, включающих окислитель с NF₂- и NO₂-группами, связующее и алюминий. Проведена расчетная оценка величин I_{sp} , а также состава продуктов сгорания на срезе сопла в зависимости от состава топлива.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет величин I_{sp} , температур в камере сгорания T_c и на срезе сопла T_a (давления в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно), и состава продуктов сгорания проводили с помощью программы расчета термодинамических равновесий TERRA [26]. В качестве комбинированного окислителя рассматривали смесь двух компонентов – 5,10-бис(тринитрометил)фуразано[3,4-е]ди([1,2,4]триазоло)[4,3-а:3',4'-с]пиразина (I) [27] и 5,10-бис(дифторамино-динитрометил)фу-

Таблица 1. Состав и свойства используемых окислителей

	Соединение	Брутто-формула	Молекулярный вес	ΔH_f° , кДж/кг	ρ , г/см ³	α
I		$C_8N_{14}O_{13}$	500.17	1412 [27]	1.89 [27]	0.812
II		$C_8N_{14}O_9F_4$	512.17	1465 [25]	1.90 [25]	0.687

разано[3,4-е]ди([1,2,4]триазоло)[4,3-а:3',4'-с]пи-
разина (II) (табл. 1).

Изучали композиции смесевых твердых ракет-
ных топлив (СТРТ), содержащие: окислитель
(смесь I + II), алюминий (от 0 до 14%) и 15% (что
соответствует ~18% по объему) активного связую-
щего (АС) – поливинилметилтетразола (ПМВТ),
пластифицированного смесью нитроглицерина и
2,4-динитро-2,4-дизаапентана (1 : 2.8 : 1.2) –
 $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho =$
 $= 1.49$ г/см³ [28]. Поскольку ни компонент I, ни
компонент II не включают водорода, содержание
последнего во всех рассматриваемых композици-
ях СТРТ определялось только используемым свя-
зующим (15%) и составляло 5.196 г-атом/кг или
~0.524 вес.%.

Варьирование состава смесевых окислителя
I/II позволяет менять соотношения NO_2/NF_2 и
F/H. Введение Al в состав за счет замены части
окислителя также немного отражается на соотно-
шении F/H. На рис. 1 представлено, как влияет
соотношение компонентов I/II (через массовое
содержание NO_2/NF_2 в смеси I/II) и количество
введенного Al на соотношение H/F. Так, напри-
мер, для состава, включающего 25% I, 50% II, 10%
Al и 15% АС, соотношения NF_2/NO_2 и F/H со-
ставляют 0.286 и 0.69; для состава 40% I, 35% II,
10% Al и 15% АС – 0.214 и 0.623; для состава 20%
I, 60% II, 15% АС и 5% Al – 0.364 и 0.887 соответ-
ственно.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости величи-
ны удельного импульса I_{sp} от г-атомного соотно-
шения F/H в составе. Соответствие величин F/H
для изучаемых композиций приведено на рис. 1.

Величины F/H не только однозначно характери-
зуют соотношение компонентов I/II/Al, но и по-
могают понять физико-химическую суть наблю-
даемых закономерностей. На рис. 3 представлены
те же составы, что и на рис. 2, но в более узком
диапазоне по осям, чтобы точки, по величине
F/H близкие к 1.0, было легче различать. На рис. 4
представлены величины температур в камере сго-
рания T_c в зависимости от содержания алюминия
и величины F/H.

Как видно из рис. 2 и 3, при отсутствии Al в со-
ставе (кривая 0) величина удельного импульса I_{sp}
растет до того момента, когда соотношение F/H
достигает 1.0, а при дальнейшем его увеличении
 I_{sp} снижается. При постепенном введении Al мак-
симум I_{sp} достигается при все более высоких зна-
чениях F/H. Так, при введении 0.25% Al, опти-
мальным является отношение F/H, равное 1.05,
при 0.5% Al – 1.1, при 0.75% Al – 1.05, при 1% Al – 1.2.
В выбранной нами базовой композиции (с 15% АС)
нельзя получить величину F/H больше 1.27 (что
соответствует составу с 85% II). Дополнительно
были рассчитаны композиции с 12 и 8% АС. Здесь
максимально достижимые величины I_{sp} достига-
ются при более высоких величинах F/H (~1.6 и
~2.2 соответственно). Расчет показал, что состав с
12% АС и 2% Al имеет максимум величины удель-
ного импульса I_{sp} (263.3 с) при F/H, равном 1.54, а
состав с 8% АС и 3% Al имеет максимум I_{sp} (263.7 с)
при F/H, равном 2.22, т.е. чем больше содержание
Al в композиции, тем при более высокой величине
F/H достигается максимум I_{sp} . При повыше-
нии содержания Al в модельных составах СТРТ вы-
ше 3% максимально достижимые величины I_{sp} (при
оптимальном F/H) падают. Однако при низких ве-

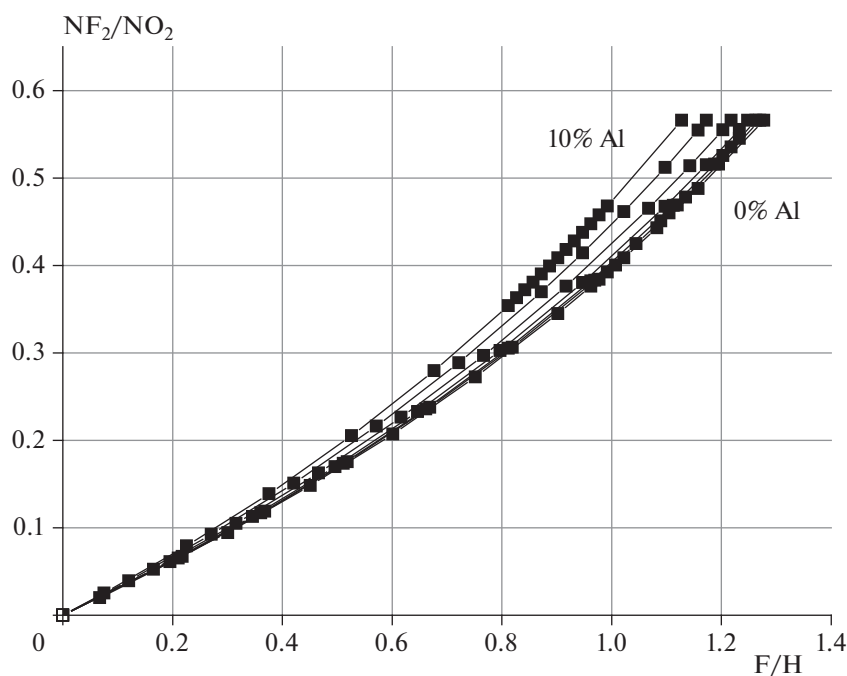


Рис. 1. Влияние массового соотношения NF_2 и NO_2 фрагментов в СТРТ на основе смеси I/II и 15% АС в зависимости от процента Al на величины γ -атомного соотношения F/H.

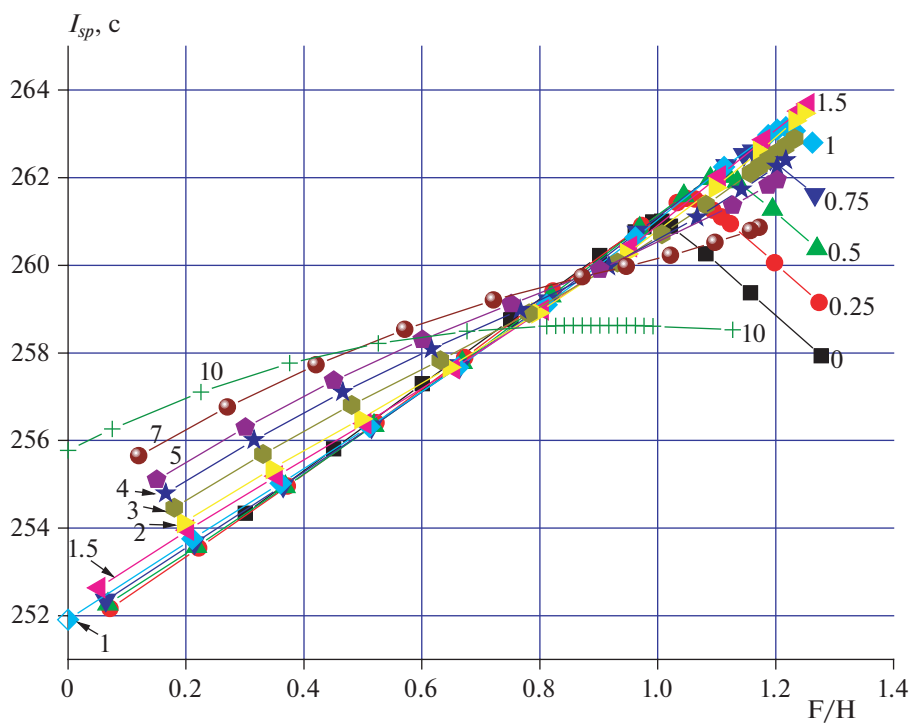


Рис. 2. Влияние содержания Al и величины γ -атомного соотношения F/H в составах модельных СТРТ (I + II + 18% АС + Al) на величину удельного импульса I_{sp} . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

личинах F/H повышение содержания Al до 10% ведет к росту I_{sp} . Следует отметить, что при этом существенно растет температура в камере сгорания T_c

(рис. 4). Наблюдается интересное явление — введение совсем небольшого количества Al в композицию 15% АС + смесь I/II позволяет повысить вели-

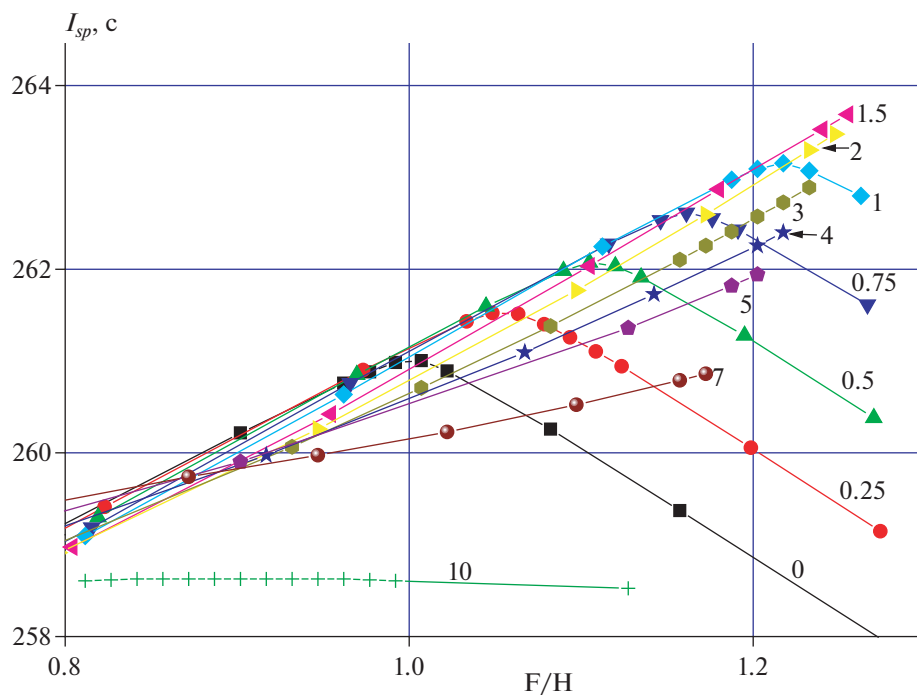


Рис. 3. Влияние содержания Al и величины γ -атомного соотношения F/H (диапазон от 0.8 до 1.15) в составах модельных СТРТ (I + II + 18% AC + Al) на величину удельного импульса I_{sp} . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

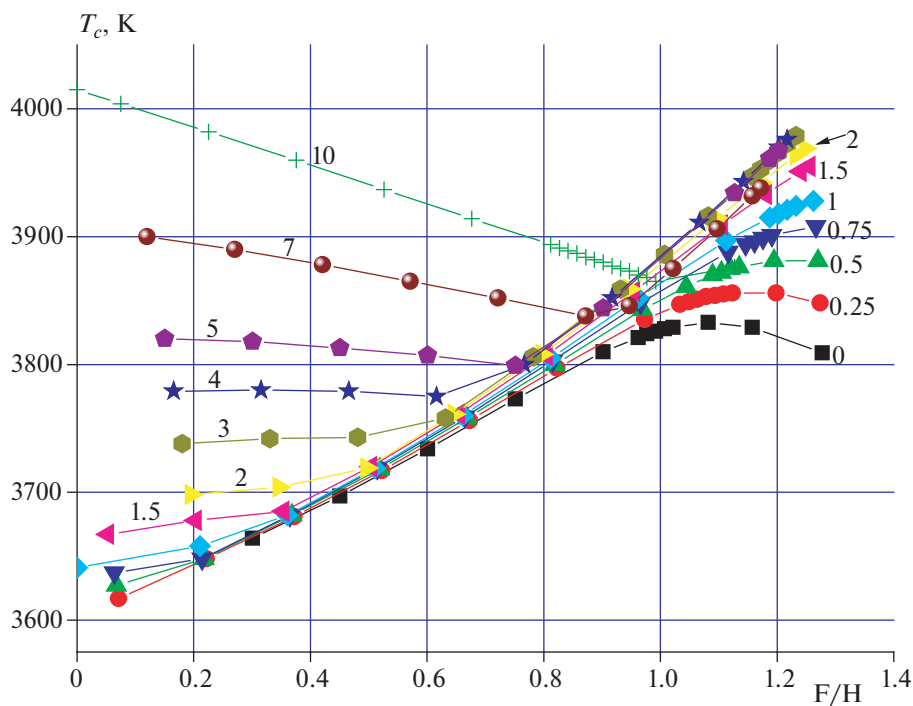


Рис. 4. Влияние содержания Al и величины γ -атомного соотношения F/H в составах модельных СТРТ (I + II + 18% AC + Al) на температуру в камере сгорания T_c . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

чину удельного импульса I_{sp} на 2.0–2.5 с, тогда как T_c повышается при этом всего на 100–150 К.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей был рассчитан состав основных продуктов

сгорания наших модельных составов СТРТ на срезе сопла. Наиболее значимы здесь оказались фторсодержащие продукты. Все количественные данные на рис. 5 и 6 представлены как процент

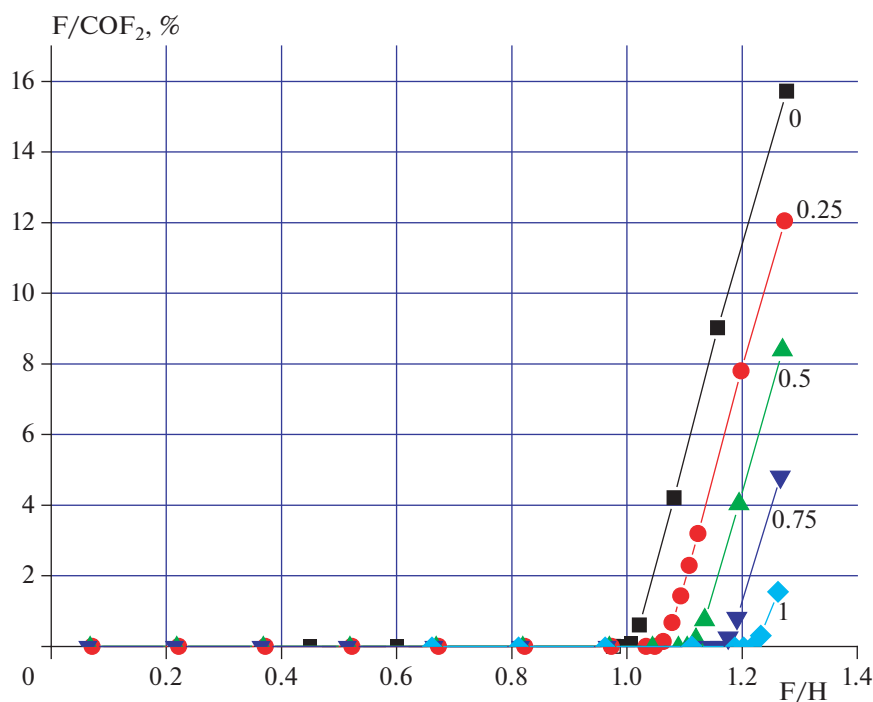


Рис. 5. Зависимость процентного содержания фтора, присутствующего на срезе сопла в виде COF_2 , от г-атомного соотношения F/H . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

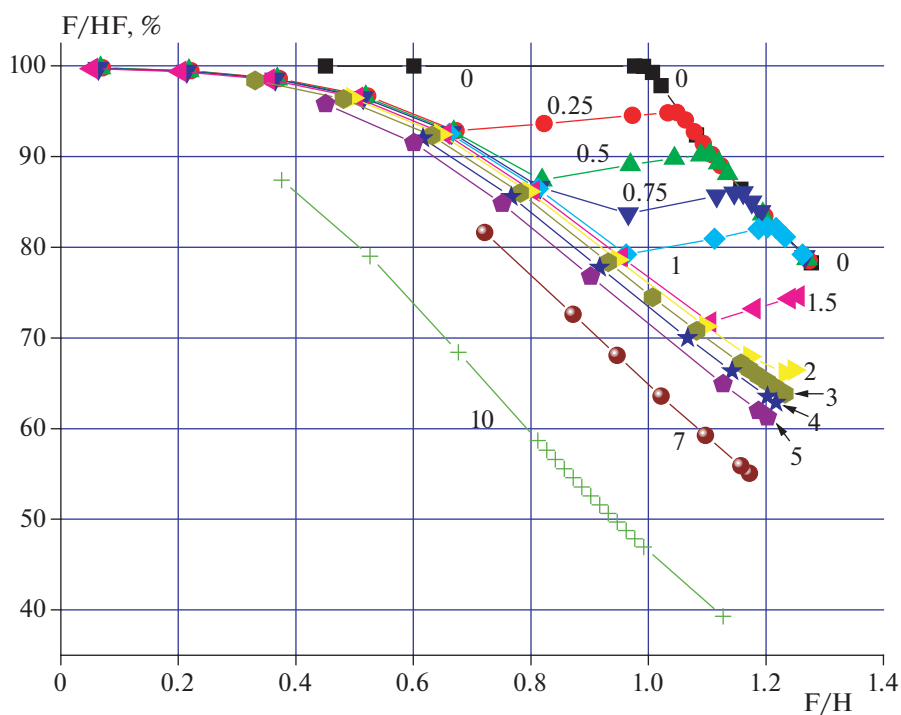


Рис. 6. Зависимость процентного содержания фтора, присутствующего на срезе сопла в виде HF , от г-атомного соотношения F/H . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

фтора, находящегося в виде заданного химического соединения от всего содержания фтора в составе. На рис. 5 представлены данные по содержанию COF_2 на срезе сопла. Сравнение данных

на рис. 2 и 5 (величина удельного импульса I_{sp} и доля фтора, пошедшая на образование COF_2) показывает, что для всех составов при росте величины F/H максимум по I_{sp} достигается именно при

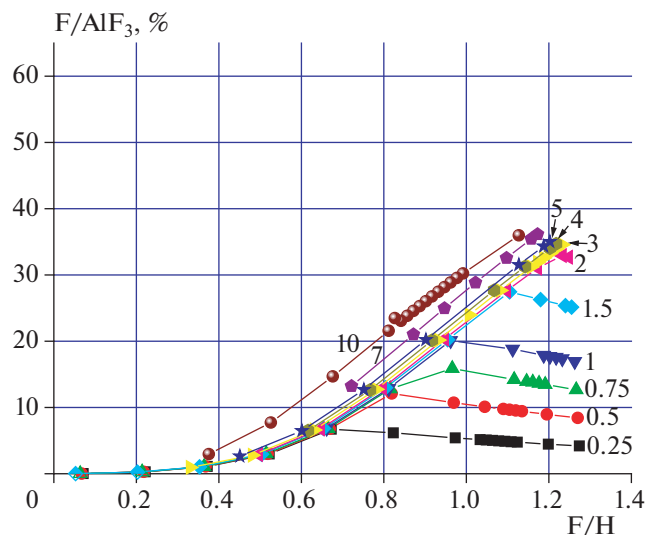


Рис. 7. Зависимость процентного содержания фтора, присутствующего на срезе сопла в виде AlF_3 , от г-атомного соотношения F/H . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

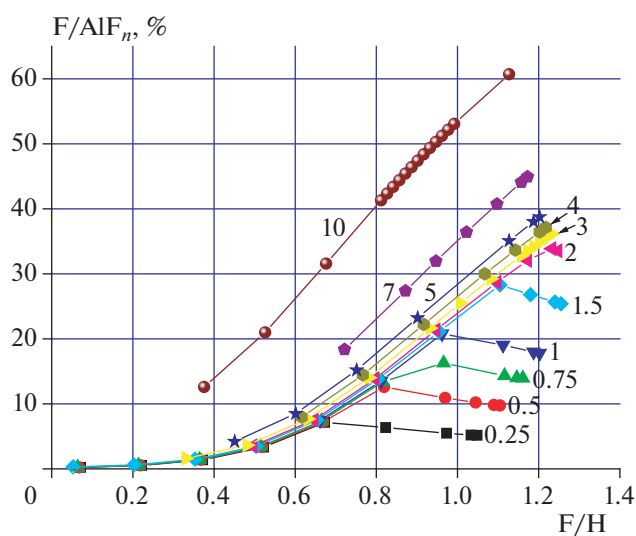


Рис. 8. Зависимость процентного содержания фтора, присутствующего на срезе сопла в виде всевозможных соединений AlO_xF_y , от г-атомного соотношения F/H . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

той величине F/H , когда на срезе сопла появляется COF_2 . Последующий рост содержания COF_2 в продуктах сгорания ведет к резкому снижению величины I_{sp} .

При введении в состав топлив небольших количеств Al могут быть обеспечены величины I_{sp} выше, чем в составах без металла. Специальными расчетами показано, что когда соотношение F/H становится выше единицы, в безметальном со-

ставе наиболее выгодным продуктом сгорания углерода является COF_2 , тогда как в составе с алюминием — AlF_3 . Расчеты показывают, что тепловыделение простейшего состава $\text{Al}:1.5\text{F}_2$ почти в два раза выше, чем у состава $\text{C}:0.5\text{O}_2$ (T_c 4350 против 2580 К при давлении 0.1 МПа), и, как следствие, величина I_{sp} первой энергоемкой системы значительно выше, чем второй (281 против 236 с).

На рис. 6 представлена зависимость доли фтора, связанного в виде HF , от соотношения F/H . В безметальной композиции (кривая, соответствующая нулевому содержанию Al) пока величина F/H не достигнет единицы, весь фтор расходуется на образование HF . Когда же F/H больше единицы, т.е. весь водород уже израсходован на образование HF , доля фтора, связанного в HF , ко всему исходному содержанию фтора постоянно падает. Как видно из рис. 6, введение даже малых количеств алюминия существенным образом меняет количество фтора, находящееся на срезе сопла в виде HF . Например, при 0.25% Al и отношение F/H , равном 0.8, т.е. при избытке водорода относительно фтора, лишь ~95% фтора превращается в HF . Чем больше алюминия вводится в состав, тем меньше образуется HF (рис. 6). Часть фтора расходуется на образование газообразных производных алюминия — AlF_3 (рис. 7), AlF , AlF_2 и AlOF . При этом на получение трифторида алюминия расходуется в 1.0–1.5 раза больше фтора, чем на все остальные соединения AlO_xF_y (рис. 8).

Естественно, повышение содержания Al при тех же величинах F/H повышает долю фтора, идущую на образование AlF_3 . При низком содержании Al (до 5%) в составе СТРТ, он практически весь превращается в трифторид. Доля других фторидов (AlF , AlF_2) и оксифторидов (AlOF_2) в продуктах сгорания возрастает при повышении содержания Al (рис. 7 и 8).

Это хорошо видно при сравнении кривых на рис. 7 и 8. В то время как на рис. 7 представлены данные по содержанию всех продуктов сгорания, содержащих Al , связанных с кислородом и/или фтором, на рис. 8 дано только количество AlF_3 . Кривые, соответствующие составам с содержанием алюминия до ~5%, на обоих рисунках почти одинаковые, так как содержание AlF_3 превалирует над содержанием других AlO_xF_y продуктов. С другой стороны, кривые, соответствующие содержанию 7 и 10% Al резко выпадают вверх (рис. 7), так как при содержании $\text{Al} > 5\%$ значительная часть фтора расходуется уже и на образование других AlO_xF_y продуктов, а не только AlF_3 .

Введение Al в модельное СТРТ существенно меняет соотношение водородсодержащих продуктов сгорания. Если в отсутствии алюминия весь водород, вплоть до его полного расходования, полностью превращается в HF , то в присут-

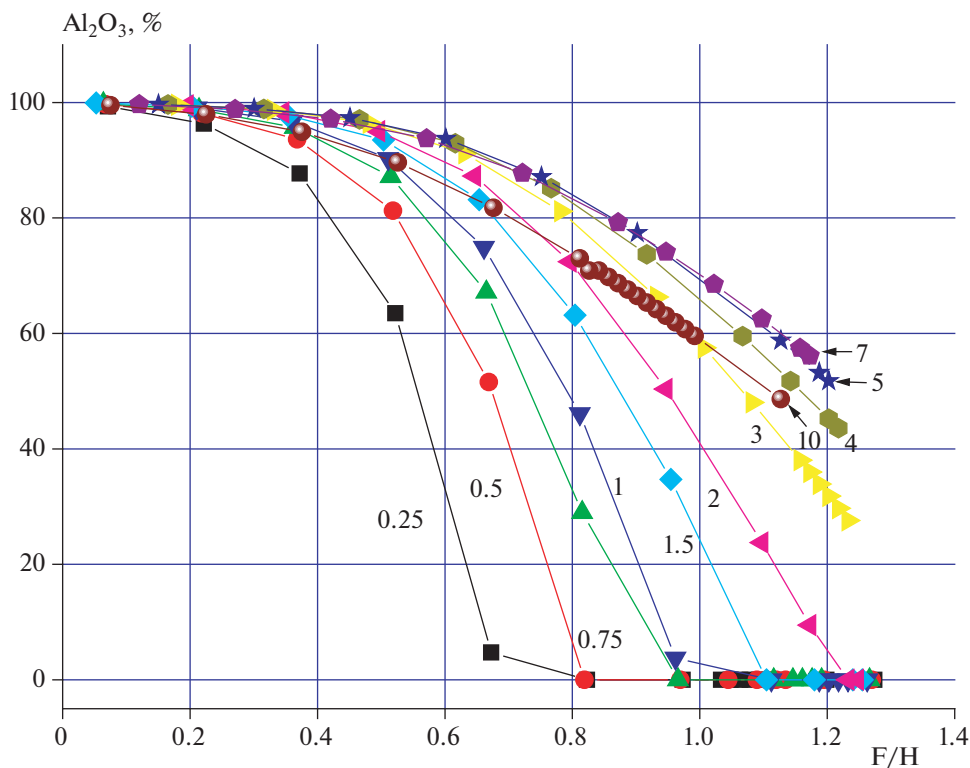


Рис. 9. Зависимость процентного содержания алюминия, присутствующего на срезе сопла в виде конденсированного Al_2O_3 , от г-атомного соотношения F/H . Цифры около кривых соответствуют содержанию Al (%).

ствии Al , образование HF наблюдается лишь до достижения величин F/H порядка 0.3–0.5 (рис. 6). При этом, чем выше содержание Al , тем при более низких величинах F/H фиксируется снижение доли водорода, расходуемого на образование HF .

Как показали наши расчеты, при высоких значениях F/H и малом количестве Al , весь водород в продуктах сгорания на срезе сопла присутствует в виде смеси $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$. Однако при снижении соотношения F/H и, особенно, с повышением содержания Al в составе СТРТ, в продуктах сгорания, в соответствии с общеизвестными закономерностями [29], образуется равновесная смесь молекулярного и атомарного водорода. К примеру, при содержании Al 10% при F/H от 0.6 до 1.0, когда температура в камере сгорания T_c превышает 3850 К, на срезе сопла до 50% водорода, имеющегося в композиции, находится в атомарном состоянии.

На рис. 9 представлена зависимость процентного содержания Al в виде конденсированного оксида алюминия (Al_2O_3), присутствующего в продуктах сгорания на срезе сопла от содержания Al и величины F/H . Чем выше содержание Al и ниже F/H , тем выше доля Al_2O_3 в продуктах сгорания. Аналогичные закономерности уже были замечены и объяснены ранее [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено компьютерное моделирование энергетических характеристик модельных композиций СТРТ, содержащих высокоэнергетический окислитель с NF_2 - и NO_2 -группами, связующее и алюминий, и состава их продуктов сгорания. Показано, что введение Al позволяет повысить величину достигаемого удельного импульса на 2–2.5 с.

Обнаружено, что в присутствии Al максимальная величина удельного импульса достигается при величине F/H больше единицы, так как превращение алюминия в AlF_3 является весьма энергоемким процессом. Продемонстрировано, что при росте соотношения F/H в рецептуре СТРТ с заданным малым содержанием алюминия величина удельного импульса растет до тех пор, пока в продуктах сгорания на срезе сопла не начинает образовываться COF_2 .

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2014-0019 “Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем” при финансовой поддержке программой Президиума РАН “Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности” (тема “Исследования рабочих процессов при горении

твердых топлив в камере сгорания высокоскоростного прямоточного воздушно-реактивного двигателя”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фокин А.В., Студнев Ю.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1812.
2. Кюо К.К., Young G. // Proc. Comb. Inst. 2002. V. 29. P. 2947.
3. Chapman R.D. // High Energy Density Materials. 2007. P. 123.
4. Пепекин В.И., Лебедев Ю.А., Розанцев Г.Г., Файнзильберг А.А., Апин А.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 2. С. 452.
5. Литвинов Б.В., Файнзильберг А.А., Пепекин В.И., Смирнов С.П., Лобойко Б.Г. и др. // Докл. АН. 1994. Т. 336. С. 67.
6. Пепекин В.И. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 1. С. 42.
7. Фокин А.В., Студнев Ю.Н., Кузнецова Л.Д. // Реакции и методы исследования органических соединений / Под ред. Кнуянца И.Л., Мельникова Н.Н., Симонова В.Д. Т. 24. М.: Химия, 1976. С. 7.
8. Гребенников В.Н., Манелис Г.Б., Назин Г.М., Фокин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. № 2. 1994. С. 336.
9. Grebennikov V.N., Nazin G.M., Manelis G.B. // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. P. 628.
10. Grebennikov V.N., Manelis G.B., Nazin G.M. // Intern. Ann. Conf. of ICT 27th (Energetic Materials). 1996. 8.1-8.8.
11. Fokin A.V., Studnev Y.N., Kuznetsova L.D. // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 1952.
12. Perekin V. // Proc. Intern. Pyrotechnics Seminar. 1998. V. 24. P. 427.
13. Nazin G.M., Prokudin V.G., Manelis G.B. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. P. 234.
14. Фокин А.В., Студнев Ю.Н., Столяров В.П., Мельников А.А. // Изв. АН. Сер. хим. № 5. 2000. С. 950.
15. Поздняков А.В. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 3. С. 96.
16. Li H., Pan R., Wang W., Zhang L. // Propell., Explos., Pyrotech. 2014. V. 39. P. 819.
17. Aghabozorgi F., Hamadani M. // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. P. 831.
18. Lempert D.B., Dorofeenko E.M. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2015. V. 12. № 1. P. 35.
19. Dalinger I.L., Shakhnes A.Kh., Monogarov K.A., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 429.
20. Semenov V.V., Shevelev S.A., Bruskin A.B., Shakhnes A.K., Kuz'min V.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. P. 728.
21. Zhang L., Chen Y., Hao H., Xu S., Li H. et al. // Thermochim. Acta. 2018. V. 661. P. 1.
22. Chen J., Yu Y., Li Y., Pang S. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 205. P. 35.
23. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С.И., Стесик Л.Н. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 80.
24. Лемперт Д.Б., Дорофеев Е.М. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 4. С. 85.
25. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Вып. 11. С. 2065.
26. Трусов Б.Г. // Сб. тез. докл. XIV Междунар. конгр. по хим. термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
27. Sheremetev A.B., Korolev V.L., Potemkin A.A., Aleksandrova N.S., Palysaeva N.V. et al. // Asian J. Org. Chem. 2016. V. 5. P. 1388.
28. Lempert D., Nechiporenko G. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
29. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справ. в пяти томах / Под ред. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР, 1971.
30. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 12. С. 28.