

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НИИ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ И МЕХАНИКИ ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
МЕХАНИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ ТГУ



Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики

Международная молодежная научная конференция

17–19 ноября 2014 г., Томск



Издательство Томского университета
2015

Литература

1. *Введение*. Параллельное программирование [Электронный ресурс]. URL: <http://www.course-as.ru/caper4/1%20Vvedenie.html> (дата обращения: 15.05.2013).
2. *Дьякова О.А.* Неизотермическое течение вязкой жидкости в изогнутом канале: дипломная работа. Томск: ТГУ, ФТФ, 2013.
3. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. М.: Наука, 1973. 848 с.
4. *Патанкар С.* Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
5. *Антонов А.С.* Параллельное программирование с использованием технологии MPI: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2004. 71 с.

**ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ****С.Ю. Чижов***Дана оценка технологичности изготовления высокоэнергетических твердотопливных композиций.***THE ESTIMATION to EASE OF MANUFACTURING OF THE FABRICATION
VYSOKOENERGETICHESKIH TVERDOTOPLIVNYH COMPOSITION****S.Yu. Chijov***It given the estimation to ease of manufacturing of the fabrication vysokoenergeticheskikh tverdotoplivnyh composition.***Введение**

Расчет состава топливных композиций дает возможность изготовления топливных систем, содержащих металлическое горючее в интервале от 5 до 20 мас. % в диапазоне α от 0,5 до 1,0. Практическая ценность – подготовка исходных данных для расчета термодинамических характеристик топливных систем.

Цель работы. Поиск соотношений окислителя и горючего в ТРТ, обеспечивающих необходимые механические характеристики композиций (адгезию окислителя и горючего, сопротивление растяжению и сжатию, возможность механической обработки изделий, чувствительность к удару и т.п.).

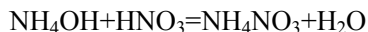
Практическая значимость. Сокращение времени и предварительного эксперимента на выбор соотношений окислителя и горючего в топливе, обеспечивающих технологичность изготовления изделий.

В представленной работе проведены:

- 1) расчет компонентного состава ТРТ в широком диапазоне коэффициентов избытка окислителя;
- 2) оценка содержания окислителя на единицу массы горючего;
- 3) построение графической зависимости и определение точек перегиба;
- 4) определение области получения технологичности топливных масс ТРТ.

Характеристики исходных компонентов.

Окислители. Нитрат аммония (NH_4NO_3) – соль азотной кислоты – относится к числу самых первых твердых ракетных окислителей. Нитрат аммония широко применяют во взрывчатых веществах и бездымных порохах, он относится к характерным соединениям первого типа (не содержащих металл). Его получают в больших количествах путем нейтрализации азотной кислоты гидроокисью аммония:



Это соединение существует в пяти кристаллических состояниях, что является большим недостатком, ограничивающим его применение. Можно выделить температуры превращения приблизительно при -18 ; $32,1$; $84,2$; и $125,2$ °С. Стоит отметить, что превращение при $32,1$ °С сопровождается заметным уменьшением плотности, приводящим к увеличению размера заряда при температурах его хранения. В результате заряд может растрескиваться, что приведет к нарушению режима горения, однако эта проблема разрешима благодаря введению нитрата калия (KNO_3). Значения теплоты превращения равны соответственно $0,13$; $0,38$; $0,32$ и $1,01$ ккал/моль, а теплота плавления равна $1,3$ ккал/моль. Содержание кислорода составляет $59,96$ вес. %. Молекулярный вес составляет $80,048$ г.

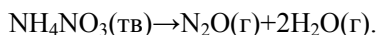
Разложение. Известны три основных типа разложения:

а) при низких температурах идет преимущественно обратимая реакция



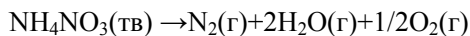
Эта реакция является эндотермической ($\Delta H = +43,2$ ккал/моль) и смещается справа налево;

б) при более высоких температурах происходит экзотермическая необратимая реакция разложения



Эта реакция является основной ($\Delta H = -8,72$ ккал/моль);

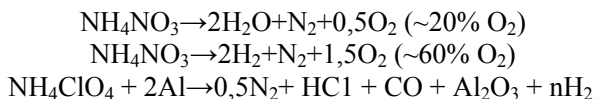
в) суммарной реакцией разложения является в сильной степени экзотермическая реакция



($\Delta H = -28,33$ ккал/моль).

Нитрат аммония является окислителем, содержащим в своем составе большее количество кислорода, чем необходимо для полного окисления входящего в его состав водорода. Этот дополнительный кислород при взрыве смеси селитры с горючими веществами окисляет их, чем значительно увеличивает тепловыделение и объем выделяемых газов, что сильно сказывается на увеличении скорости детонации и работоспособности.

Разложение нитрата аммония может дать от 20 до 60 % кислорода в зависимости от схемы реакции:



Таким образом, в некоторых случаях при неблагоприятном ходе реакции его окислительная способность резко сокращается.

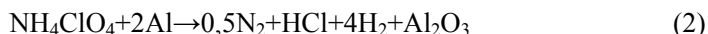
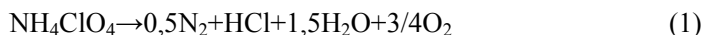
Из-за своей гигроскопичности нитрат аммония увлажняется даже на открытом воздухе. Как правило, хранят нитрат аммония над осушителем и работают с ним в помещениях с влажностью не более 30 %.

Нитрат аммония очень легко воспламеняется и склонен к самораспространяющейся детонации. В результате исследования, приведенного в литературных источниках, способности к взрыву установлено, что детонация чистого нитрата аммония

происходит при температурах 277–344 °С и давлениях 180–210 ата. Добавление небольшого количества органических веществ облегчает условия перехода к детонации (114 °С и давления 140–180 ата). Дальнейшее добавление органических веществ еще более облегчает условия перехода к детонации (134–153 °С и давление до 18–21 ата). Смесь нитрат аммония – органическое вещество, оно может саморазогреваться, поэтому хранение ракетных топлив на основе этого окислителя представляет сложную задачу.

Все недостатки нитрата аммония компенсируются его низкой стоимостью, возможностью смешивания со множеством горючих и взрывчатых веществ, что дает возможность получать дешевые и разнообразные взрывчатые вещества с достаточной для промышленных целей мощностью. Кроме того, продукты сгорания и разложения нитрата аммония относятся к экологически чистым по сравнению с продуктами распада ПХА, в которых содержатся хлор и его соединения.

Перхлорат аммония (NH₄ClO₄) – белое кристаллическое вещество, молекулярная масса – 117,497, суммарное содержание кислорода – 54,47 %, плотность при температуре 20 °С – 1,95 г/см³. При обычной температуре ПХА имеет ромбическую форму решетки кристаллов, при температуре выше 238 °С ромбическая форма переходит в кубическую. ПХА крупных фракций мало гигроскопичен (гигроскопическая точка – 73 %), с уменьшением размера частиц гигроскопичность повышается. Термическая стойкость ПХА высокая. При температуре 270 °С наступает термическое разложение. Присутствие примесей, особенно меди, железа, ускоряет распад ПХА. При температуре 370 °С происходит быстрый распад, который может оканчиваться вспышкой. ПХА не плавится. Нагревание под давлением или в оболочке может закончиться детонацией, добавление небольших количеств неорганических или органических горючих веществ сильно увеличивает возможность детонации. Уравнение разложения перхлората аммония зависит от того, сгорает ли он в чистом виде (1), в смеси с алюминием (2) или алюминием и углеводородным связующим (3):



Органические добавки в количестве от 3 до 30 % повышают чувствительность, и работа с такими смесями является взрывоопасной. ПХА – вещество токсичное, он способен, особенно мелкие фракции, проникать через неповрежденную кожу. Вызывает изменения функционального состояния центральной нервной системы, угнетает функцию щитовидной железы, печени. Предельно допустимая концентрация в воздухе – 1 мг/м³, в водоемах – 5 мг/дм³. Перхлорат аммония является наиболее употребляемым окислителем в твердых смесевых ракетных топливах. Твердое ракетное топливо на основе перхлората аммония при воздействии на них достаточно мощного начального импульса может детонировать.

Металлические горючие. С целью повышения энергетических характеристик смесевого топлива в его составе используются металлы в виде порошков различной дисперсности. Наиболее дешевыми и распространенным металлическим горючим для ТРТ является алюминий.

Алюминий (AL) – твердый, прочный металл серебристо-белого цвета с высоким окислительным потенциалом, но устойчивый к окислению вследствие образования защитной окисной пленки. Алюминий обладает высокой тепло- и электропроводно-

стью, стойкостью к коррозии за счет быстрого образования прочных оксидных пленок, защищающих поверхность от дальнейшего воздействия кислорода. Широко применяется в твердых ракетных топливах, а также как регулирующая добавка. Применение алюминия в смесевых ТРТ не только повышает удельный импульс, но и расширяет диапазон надежного их запуска и увеличивает стабильность горения ТРТ. Он встречается в виде минерала боксита – гидратированной окиси. Получение методом Холла состоит в растворении очищенной окиси алюминия в расплавленном криолите при 800–1000 °С и последующем электролизе. В порошкообразном виде образует с воздухом воспламеняющиеся взрывчатые смеси, поэтому его необходимо изолировать от источников искры. Молекулярный вес 26,98 г, температура плавления – 659 °С, температура кипения – 2467 °С, плотность – 2,70 г/см², теплота плавления и теплота испарения – соответственно 2,55 и 70,7 ккал/моль. Указанные выше данные заимствованы из работ Д.Р. Стилла.

Магний находит небольшое применение в ракетных топливах, но его широко используют в воспламенителях и других пиротехнических устройствах, а также как легирующую добавку. Более тяжелые щелочноземельные металлы вообще не применяются в ракетных топливах, так как молекулярные веса продуктов сгорания были бы слишком высоки. Магний средне реакционноспособен (нежели бериллий); тонкий порошок магния огнеопасен, но на воздухе не самовоспламеняется. Металлический магний легко воспламеняется ниже температуры плавления, поэтому его сгорание происходит в паровой фазе. Ниже приведены данные, заимствованные из работ Д.Р. Стилла и Г.С. Синке.

Молекулярный вес магния 24,32 г. Температура плавления 650 °С. Температура кипения 1108 °С. Плотность 1,74 г/см². Удельная теплоемкость (при температуре 25 °С и атмосферном давлении) 0,244 кал/г·град. Теплота плавления 2,14 ккал/моль. Теплота испарения 30,56 ккал/моль.

Бор – бесцветное, серое или красное кристаллическое либо темное аморфное вещество. Известно более 10 аллотропных модификаций бора, образование и взаимные переходы которых определяются температурой, при которой бор был получен. Чрезвычайно твердое вещество (уступает только алмазу, нитриду бора (боразону), карбиду бора, сплаву бор-углерод-кремний, карбиду скандия-титана). Обладает хрупкостью и полупроводниковыми свойствами (широкозонный полупроводник). У бора самый высокий предел прочности на разрыв – 5,7 ГПа. В природе бор находится в виде двух изотопов 10В (20 %) и 11В (80 %). Бор имеет очень высокое сечение поглощения тепловых нейтронов, поэтому 10В в составе борной кислоты применяется в атомных реакторах для регулирования реактивности. Часто применялся в ракетных топливах, но он имеет недостатки, обусловленные низкой эффективностью горения. Помимо ракетных топлив, бор широко применяется в воспламенителях и для защиты от нейтронов. Бор встречается в важных месторождениях в виде борной кислоты или боратов. Получают этот элемент восстановлением В₂О₃ металлическим магнием, но степень чистоты обычно не превышает 95–98 %. Кристаллический бор исключительно инертен. Если нагреть бор до 700 °С, то он загорается и горит красноватым пламенем, превращаясь в борный ангидрид, выделяя большое количество тепла. На него не действуют кипящие соляная (HCl) и плавиковая (HF) кислоты. Тонко измельченный бор лишь медленно окисляется горячей концентрированной азотной кислотой HNO₃. Именно слабой реакционной способностью бора можно объяснить невысокую эффективность горения.

Органическое горючее связующее. Горючие вещества, входящие в состав твердого топлива, органического происхождения и по своей структуре могут быть твердыми, аморфными, пластичными и сыпучими.

Горючие можно разделить на следующие группы:

- Смолы.
- Каучуки.
- Мономеры.
- Производные целлюлозы.

В общем виде органическое горючее связующее (каучуки) можно легко представить как $[\text{CH}_2]_n$ – горючее связующее, взятое в количестве n . В работе использовалась обобщенная формула органического горючего. Органическое горючее выполняет несколько основных функций. Оно должно связывать кристаллические вещества, используемые в смесевых топливах, и придавать топливу достаточную механическую прочность, чтобы заряд топлива не разрушался при хранении и горении топлива. Горючее связующее также влияет на реакционную способность топлива и является дополнительным горючим.

В приведенной ниже таблице проиллюстрированы характеристики исходных компонентов.

Компонент	Хим. формула	Молекулярный вес, г	α	Эквивалентные формулы
Перхлорат аммония (ПХА)	NH_4ClO_4	117,5	2,5	$\text{N}_{8,513}\text{H}_{34,054}\text{Cl}_{8,513}\text{O}_{34,054}$
Нитрат аммония (НА)	NH_4NO_3	80	1,50	$\text{N}_{25,000}\text{H}_{50,000}\text{O}_{37,500}$
Каучук	$[\text{CH}_2]_n$	14	0	$\text{C}_{71,428}\text{H}_{142,857}$
Алюминий	Al	27	0	$\text{Al}_{37,037}$
Бор	B	11	0	$\text{B}_{92,421}$
Борид алюминия	AlB_2	49	0	$\text{Al}_{20,576}\text{B}_{41,152}$
Магний	Mg	24	0	$\text{Mg}_{41,135}$

Методики эксперимента

Методику расчета следует начать с введения важнейшего понятия коэффициента окислителя.

В работе использовали методики расчета коэффициентов избытка окислителя топливных систем при заданном составе топливной композиции, расчета эквивалентных формул как исходных компонентов, так и топливной системы в целом, и компонентного состава ТРТ.

Расчеты эквивалентных формул топливных систем.

Определение компонентного состава ТРТ и его эквивалентной формулы по заданному коэффициенту избытка окислителя и качественному составу топливной системы.

Пример. Состав содержит:

Нитрат аммония (НА).

Натуральный каучук (НК).

Алюминий – 15 вес. %.

Коэффициент избытка окислителя топливной массы $\alpha=0,5$.

Эквивалентные формулы исходных компонентов известны:

НА – $\text{N}_{25,000}\text{H}_{50,000}\text{O}_{37,500}$.

НК – $\text{C}_{71,428}\text{H}_{142,857}$.

Al – $\text{Al}_{37,037}$.

$\text{Mg}_{41,135}$ – магний.

B – бор $\text{B}_{92,421}$.

AlB_2 – борид алюминия $\text{Al}_{20,576}\text{B}_{41,152}$.

Содержание металла фиксированное, т.е. на сумму окислителя и горючего приходится 85 %.

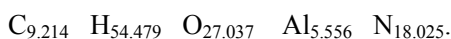
Записываем формулу коэффициента избытка окислителя, обозначив процентное содержание НК через x , а НА – через $(0,85-x)$ и учитывая природу и валентность атомов исходных компонентов:

$$0,5 = (2 \times 37,500 \times (0,85 - x)) / (4 \cdot 71,428x + 142,857x + 50 \times (0,85 - x) + 0,15 \times 3 \times 37,037).$$

Отсюда $x = 12,9$.

Таким образом, количественный состав топлива, содержащего 15 % при $\alpha = 0,5$ состоит из вес. %: НА – 72,1; НК – 12,9; АI – 15,0.

Учитывая содержание исходных компонентов, записываем эквивалентную формулу рассчитанного состава топлива, суммируя содержание одноименных атомов:



Полученная формула позволяет оценить правильность расчета компонентного состава композиции:

$$\alpha = (2 \times 27,037) / (4 \cdot 9,214 + 54,479 + 16,668) = 0,500.$$

Результаты расчетов

Результаты эксперимента, описанного выше, были записаны в виде таблиц и графиков (табл. 1–3, рис. 1).

Таблица 1. При $\alpha = 0,5$

Me	Содерж., %	ПХА/[CH ₂] _n	НА/[CH ₂] _n
Al	0	3,6	4,3
	5	3,8	4,6
	10	4,1	5,0
	15	4,5	5,6
	20	5,0	6,3
B	0	3,6	4,3
	5	4,2	5,168
	10	5,3	6,5
	15	6,8	9,4
	20	10,1	15
AlB ₂	0	3,6	4,3
	5	4,0	6,2
	10	4,5	7,9
	15	5,3	14,6
	20	6,5	20,1
Mg	0	3,6	4,3
	5	3,52	4,5
	10	3,74	5,1
	15	4	5,8
	20	4,3	6,9

Таблица 2. При $\alpha = 0,7$

Me	Содерж., %	ПХА/[CH ₂] _n	НА/[CH ₂] _n
Al	0	5,7	7,5
	5	6,2	8,5
	10	7,0	9,8
	15	8,0	11,9
	20	9,7	15,7
B	0	5,7	7,5
	5	7,33	10,44
	10	10,25	17,4
	15	17,8	60
	20	79	–
AlB ₂	0	5,7	7,5
	5	7,4	9,6
	10	12,6	19,1
	15	25,7	37
	20	89	–
Mg	0	5,7	7,5
	5	5,8	7,9
	10	6,5	8,11
	15	7,5	12,5
	20	8,2	14,2

Следует ввести одно из важнейших понятий для СРТ.

Отношение объемов твердых и жидких составляющих

При рассмотрении горючего-связующего, состоящего из полимера, полимирирующего агента, каких-либо пластификаторов и катализаторов как жидких составляющих и окислителя и металлических добавок как твердых составляющих, было получено эмпирическое соотношение, которое связывает относительные объемы твердых и жидких составляющих смеси с технологичностью. Фактор технологично-

сти может быть определен через отношение объемов твердых и жидких составляющих или через относительный объем твердых составляющих.

Таблица 3. При $\alpha = 1,0$

Me	Содерж., %	ПХА/[CH ₂] _n	НА/[CH ₂] _n
Al	0	10,1	17,2
	5	11,8	22,7
	10	14,8	35,0
	15	19,7	–
	20	31	–
B	0	10,1	17,2
	5	15,96	42
	10	39,9	68
	15	–	–
	20	–	–
AlB ₂	0	10,1	17,2
	5	15,96	37
	10	39,9	51
	15	–	–
	20	–	–
Mg	0	10,1	17,2
	5	10,9	24,5
	10	12,4	36,3
	15	15,3	–
	20	19,5	–

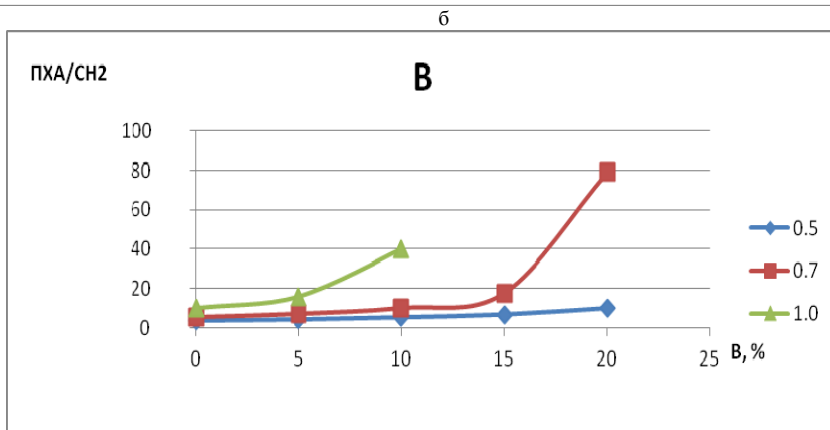
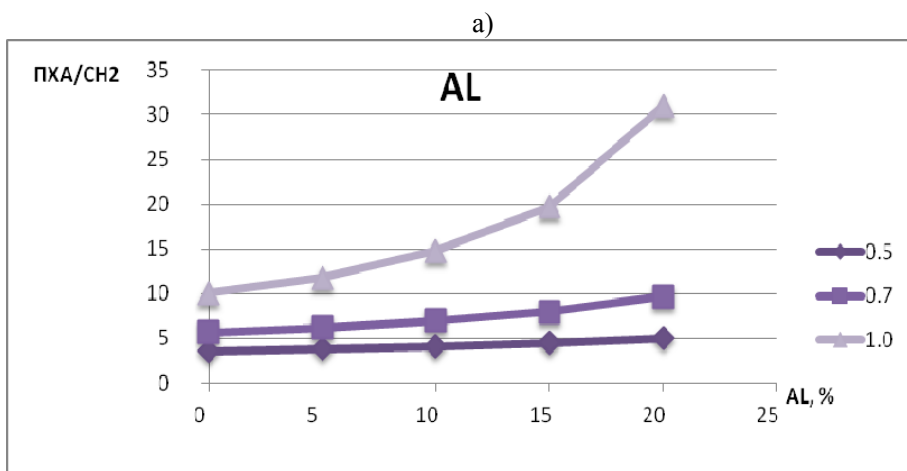


Рис. 1 (начало)

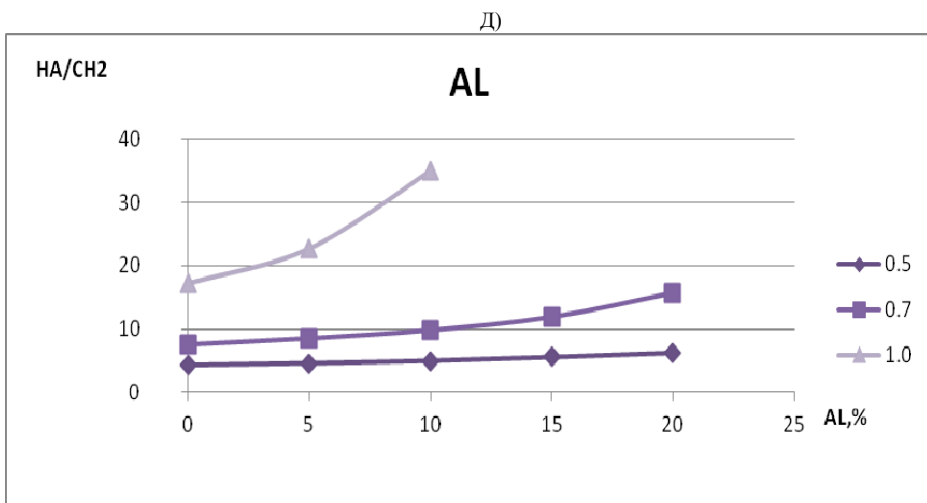
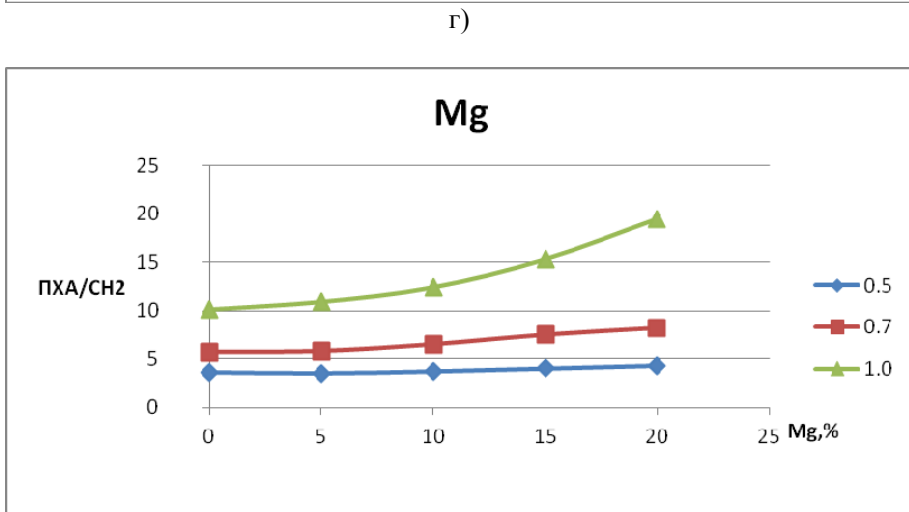
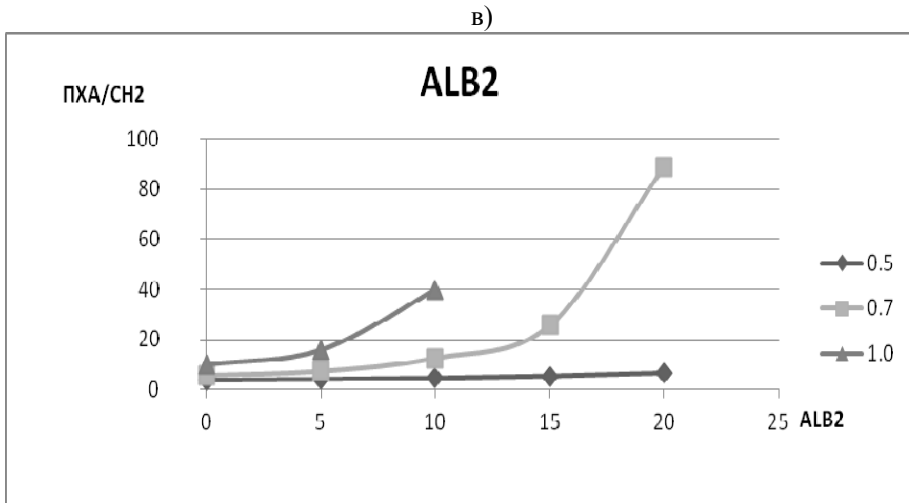
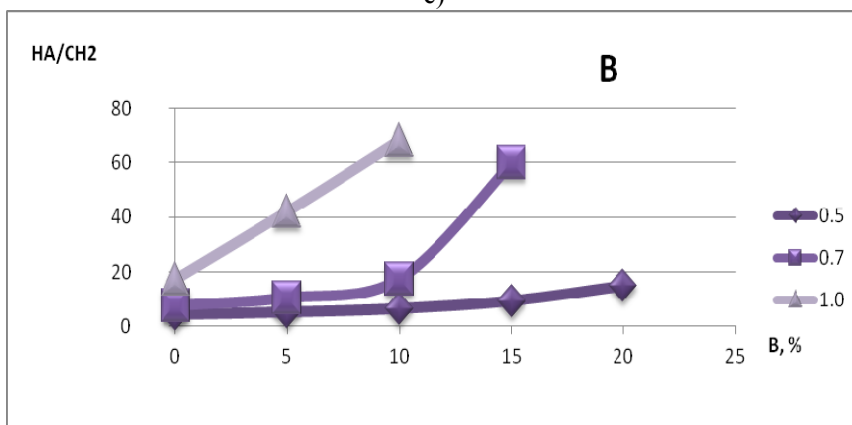
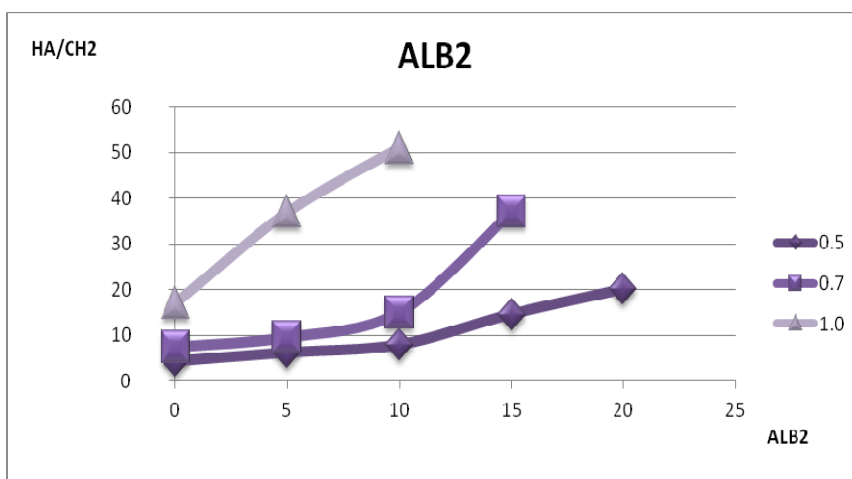


Рис. 1 (продолжение)

е)



ж)



з)

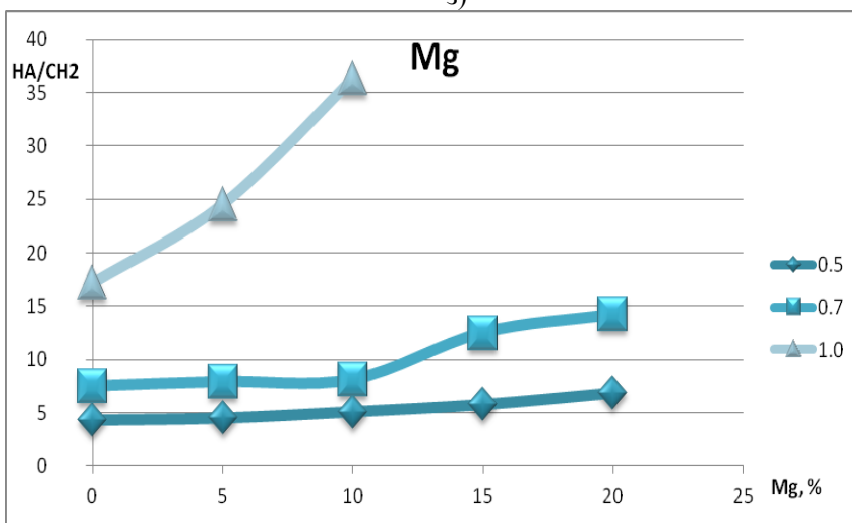


Рис. 1 (окончание)

На основе табличных данных построим графики рис. 1, где a – зависимости ПХА/[CH₂] n от % содерж. Al; b – зависимости ПХА/[CH₂] n от % содерж. В; c – зависимости ПХА/[CH₂] n от % содерж. AlB₂; d – зависимости ПХА/[CH₂] n от % содерж. Mg; e – зависимости НА/[CH₂] n от % содерж. Al; f – зависимости НА/[CH₂] n от % содерж. В; g – зависимости НА/[CH₂] n от % содерж. AlB₂; h – зависимости НА/[CH₂] n от % содерж. Mg.

Выводы

1. Показано, что технологичность топливных систем зависит от природы исходных компонентов и их соотношения в ТРТ. Наиболее отчетливо зависимость проявляется для стехиометрических систем (при $\alpha = 1,0$).
2. Установлено, что при замене алюминия на бор или сплав борида алюминия для сохранения технологичности ТРТ требуется снижение содержания металла в системе. Так как при $\alpha = 0,7$ технологичны системы, содержащие 20 мас. % алюминия или 15 мас. % бора и борида алюминия, замена алюминия на магний не влияет на технологичность ТРТ.
3. Полученные закономерности на качественном уровне не зависят от природы окислителя.
4. Оценка соотношений окислителя и горючего в топливных композициях является начальным этапом разработки любой новой топливной композиции.