

ТВЕРДЫЕ ТОПЛИВА:

ОТ ЧЕРНОГО ПОРОХА
ДО СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ
С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ
ДОБАВКАМИ



Виталий Миронов,
ведущий научный сотрудник лаборатории
физико-химической гидродинамики
Института тепло- и массообмена
имени А.В. Лыкова НАН Беларуси

Твердые смесевые топлива являются наиболее энергонасыщенными химическими композициями, используемыми в пороховых ракетах. Достигается это в значительной степени за счет включения в рецептуру порошков металлического горючего наноразмерных фракций. В качестве таких добавок рассматриваются обычно Al, Mg, Zr, Ti и т.п. В последние годы к энергоемким горючим все чаще причисляют пористый кремний (pSi) – наноструктурированный материал, образующийся в ходе электрохимической обработки монокристалла плавиковой кислотой. При этом происходит формирование наноразмерных каналов, объем которых может достигать 75–80% исходного кристалла, а поверхность – 900 м²/г. При заполнении пор твердофазным окислителем образуется композит, который может использоваться, например, как источник энергии для микроэлектромеханических систем с реактивной тягой для ориентации микроспутников [1]. Более целесообразно, на наш взгляд, применение пористого кремния в качестве энергетической добавки к сме-

севым ракетным топливам. В работах [2, 3] представлены результаты исследования горения систем pSi-O₂. Экспериментально показано, что при давлениях кислорода выше 15 бар начинается резкое возрастание интенсивности энерговыделения, связанное с ростом массовой скорости горения при его переходе в аэрозольную фазу. С дальнейшим повышением начального давления процесс интенсифицируется: при его увеличении от 20 до 30 бар массовая скорость горения возрастает на 2–3 порядка, при этом в указанном диапазоне давлений температуры горения, оцененные по смещению максимума спектров, лежат в пределах от 3400 до 4000 К.

Горение композитов pSi-NaClO₄·H₂O происходит со скоростями, превышающими 2 км/с [4], а тепловой эффект реакции выше, чем у тротила. К сожалению, толщина пористого слоя составляет, как правило, не более 1/3 толщины кристалла, поэтому удельный эффект с учетом моноподложки существенно ниже. Вторым фактором, затрудняющим использование указанных композитов, является высокая чувствительность к трению и удару, сопоставимая с чувствительностью инициирующих взрывчатых веществ.

Оба недостатка могут быть сняты при создании композитов на основе фрагментированного пористого кремния (ФПК) – порошка из наноструктурированного кремния микрометровых фракций. Исследованию горения энергонасыщенных композитов на основе ФПК и моногидрата перхлората натрия (МПН) посвящен ряд работ, выполненных в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, в том числе публикация [5]. Показано, что скорости горения ФПК-композитов могут достигать 2400 м/с, а интенсивность ударных волн, возникающих при этом в атмосфере, в несколько раз выше, чем для композитов близкой массы на моноподложке.

Таким образом, использование наноструктурированного кремния в качестве энергонасыщенной добавки к смесевым топливам представляется вполне реальным. Перед обсуждением перспектив его применения в рецептурах ракетных топлив напомним этапы эволюции твердотопливных ракет.

Первые достоверные сведения о применении пороховых ракет приводятся в ряде работ по истории огнестрельного оружия и относятся к обороне столицы династии Цзинь Кайфэна от монголов в 1232 г. (в работе [6] в качестве оборонявшейся с помощью ракет столицы династии Цзинь ошибочно указан Пекин, захваченный войсками Чингисхана в 1215 году). В Европе пороховые ракеты начали применяться в конце XIV – первой половине

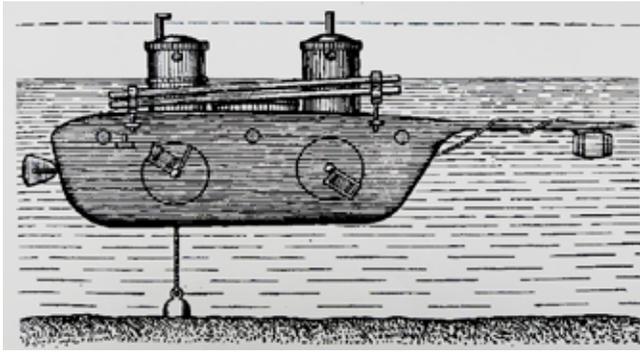


Рис. 1. Проект подводной лодки Шильдера, вооруженной первыми российскими «Калибрами» (1834–1836 гг.)

XV вв. в войнах в Италии, а позже во Франции. Поиск оптимального состава дымного пороха велась на ощупь, однако к середине XIX в. его состав в разных странах оказался схожим: около 75% селитры – KNO_3 , 10% серы – S и 15% угля – C (калиевая селитра при нагревании легко отдает кислород, который окисляет связующую компоненты серу и уголь) [7]. Это время явилось периодом наиболее широкого распространения ракетного оружия в европейских странах: ракеты изготавливались в большом количестве, применялись во время боевых действий, ими стали вооружать морские суда, во многих армиях были созданы соответствующие подразделения. Интересно, что еще в середине 30-х гг. XIX в. русский военный инженер К. А. Шильдер предложил запускать ракеты со спроектированной им подводной лодки (рис. 1) или ракетного парохода [6].

В 60-х гг. XIX в. успехи нарезных орудий в отношении точности и дальности стрельбы привели к тому, что боевые ракеты стали отходить на второй план.

Возрождение ракетного оружия связано с появлением гомогенных коллоидных топлив: пироксилиновых, а в дальнейшем – баллиститных бездымных порохов. Основные компоненты последних: нитроклетчатка и труднолетучий растворитель, каждый из которых является монотопливом, то есть химическим соединением, содержащим в каждой молекуле и горючее (элементы C и H), и окислитель (O). Благодаря коллоидной структуре входящий в состав высокочувствительный к удару нитроглицерин не проявляет это свойство, будучи связанным с мицеллами нитроклетчатки, в то же время богатые кислородом нитратные группы резко повышают кислородный баланс топлива, которое по калорийности превосходит дымный порох в 2 раза [6].

Выше у коллоидных порохов и удельный импульс J_y (отношение развиваемой тяги к массовому расходу топлива). Этот параметр имеет раз-

мерность [м/с], в работах по ракетным топливам до сих пор используется размерность J_y в секундах – [с] (численное значение J_y в секундах в 9,81 раз меньше, чем в системе СИ). По разным источникам удельный импульс дымного пороха составляет 490–1370 м/с [8], 1200–1250 м/с (при 4 МПа) [9], а баллиститного – до 2300 м/с (порох JPN при 7 МПа) [10].

Отметим, что, хотя первый удачный запуск ракеты на бездымном порохе, осуществленный при содействии его создателя А. Нобеля, произошел в 1896 г. в Стокгольме [11], достаточно перспективные составы коллоидных порохов и учитывающие технологии их изготовления конструкции ракет появились лишь в 20–30-е гг. XX в.

В начале 30-х гг. в Советском Союзе была успешно решена задача по созданию твердотопливных ракет для старта тяжелых самолетов. Так, уже в 1933 г. в результате применения стартовых ускорителей длина пробега бомбардировщика ТБ-1 массой 8 т сокращалась с 480 до 110 м [6].

Наиболее важным направлением ракетостроения в СССР в эти годы стало создание боевых ракет. Были разработаны 82- и 132-миллиметровые ракетные снаряды на среднекалорийном (Q до 3850 кДж/кг) баллиститном порохе Н [6], в том числе авиационные РС-82 и РС-132, которые в 1938 г. были приняты на вооружение истребительной (РС-82), бомбардировочной и штурмовой авиации (РС-132). Во время Великой Отечественной войны ракетные снаряды РС-132 устанавливались на бомбардировщики СБ и штурмовики ИЛ-2 (4 снаряда РС-132 или 8 РС-82) [12]. Близкие по конструкции, но с различными по назначению боевыми частями реактивные 132-миллиметровые снаряды использовались в течение всей войны в системах залпового огня, наиболее известными из которых являются гвардейские минометы «Катюша».

Смесевые ракетные топлива появились во время II Мировой войны в США при разработке стартовых ускорителей. Высококалорийные нитроглицериновые пороха типа JPN (Q около 5000 кДж/кг) с температурой горения 3000 К [9] были слишком опасны, особенно для палубной авиации. Необходимо было связующее, которое снизит чувствительность топлива, не уменьшая существенно удельный импульс. Рецепт такого топлива, разработанного к 1944 г., содержала 76% перхлората калия, горючее-связка состояло из асфальта и смазочного масла в пропорции 7:3. Горючее плавилось при 135 °С, смешивалось с окислителем и заливалось в двигатель. Остывая, смесь отвердевала, образуя скрепленный с корпусом монолит. Топливо обеспечивало $J_y = 1800$ м/с и применялось в ВМС США до конца войны [13].

В настоящее время в качестве окислителя используется, как правило, перхлорат аммония NH_4ClO_4 (ПХА), а в качестве горючего-связующего – полимеры типа каучуков, например бутилкаучук (БК). После смешения компонентов вязкую массу заливают в корпус двигателя, в котором размещен извлекаемый стержень, сечение которого обеспечивает образование в заряде канала с осевой симметрией заданного профиля. При нагреве происходит полимеризация связки с образованием топливного монолита. В таком двигателе заряд горит изнутри по поверхности канала, и корпус изолирован от горячих газов слоем топлива. Его расчетный удельный импульс при оптимальной рецептуре лишь незначительно превышает импульс разработанного в США еще в 40-е гг. XX в. упомянутого ранее нитроглицеринового пороха JPN (табл. 1). Таким образом, потенциал двухкомпонентных смесевых топлив практически исчерпан. В табл. 1 представлено еще два варианта компонентов таких топлив, достаточно экзотических. Входящий в них наиболее активный из перхлоратов NO_2ClO_4 (перхлорат нитрония) и аланат лития LiAlH_4 позволяют несколько повысить расчетную величину удельного импульса, но последняя величина, по-видимому, уже близка к пределу.

Однако переход к смесевым топливам расширил круг химических веществ, используемых в их рецептурах: кроме окислителя и горючего-связки в них можно вводить энергонасыщенные добавки – горючие металлы и взрывчатые вещества, а также добавки, повышающие их эластичность, устойчивость горения, снижающие чувствительность к детонации, увеличивающие или снижающие скорость процесса (пластификаторы, стабилизаторы, катализаторы и т.п.). Характерные скорости горения смесевых топлив, на примере имеющего в составе горючего-связующего полибутадиен (ПБ) с различными добавками [10], показаны на рис. 2.

Наличие металлических частиц в смесевом топливе обуславливает повышение теплопроизводительности топлива по двум причинам: вследствие тепловых эффектов при окислении металла, а также благодаря увеличению содержания водорода в продуктах сгорания и отсутствию водяного пара в выхлопной струе, что снижает потери энергии [10].

Первой и до настоящего времени наиболее популярной добавкой к смесевым топливам является алюминий, который физически стабилен и совместим со многими химическими составляющими в широком диапазоне температур и давлений. Обладая высокой теплотой реакции и образуя при сгорании термически стабильные продукты, алюми-

Окислитель	Горючее	J_{sp} , м/с
NH_4ClO_4	БК	2345
NO_2ClO_4	БК	2580
NO_2ClO_4	LiAlH_4	2776

Таблица. Расчетные удельные импульсы двухкомпонентных смесевых топлив [14]

ний повышает температуру сгорания, удельный импульс топлива и устойчивость горения. К сожалению, частицы микрометрового размера горят только вследствие диффузии окислителя через покрывающую их прочную оксидную пленку, поэтому при диаметре $d > 10$ мкм они не успевают сгореть полностью, частички $d = 10 - 20$ нм выступают в качестве зародышей, на которых конденсируется газообразный оксид алюминия Al_2O_3 . Формирующиеся частицы имеют размер от 20 до 50 мкм и обладают большим временем динамической и тепловой релаксации. Это приводит к существенному снижению эффективности сгорания и к потерям на двухфазность [15].

Переход к частицам алюминия нанометрового диапазона позволяет снять некоторые из перечисленных проблем. Связано это с возрастанием их удельной поверхности и ослаблением межатомных связей, приводящим к снижению температуры плавления (рис. 3А [16]), которая начинает сильно отличаться от табличной (933 К) при $d < 10$ нм и достигает 673 К при $d = 3$ нм. Снижается и температура воспламенения частиц (рис. 3Б [15]).

Известно, что алюминиевые частицы покрыты, как правило, пленкой оксида и не воспламеняются, пока не расплавится эта пленка. Для частиц $d > 100$ мкм это происходит при температуре плавления оксида ≈ 2350 К, при уменьшении размера до 1 мкм температура воспламенения снижается до 1300 К,

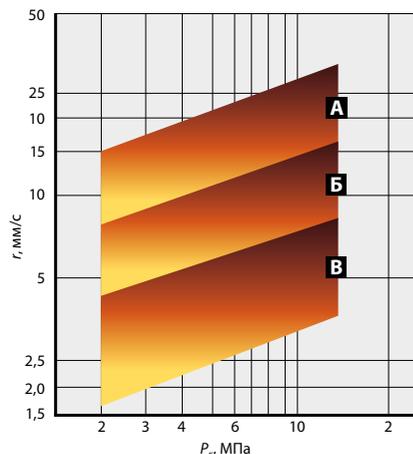


Рис. 2. Диапазон скоростей горения топлива на основе ПБ: А – с добавками-ускорителями горения, Б – стандартный состав, В – со смешанным окислителем

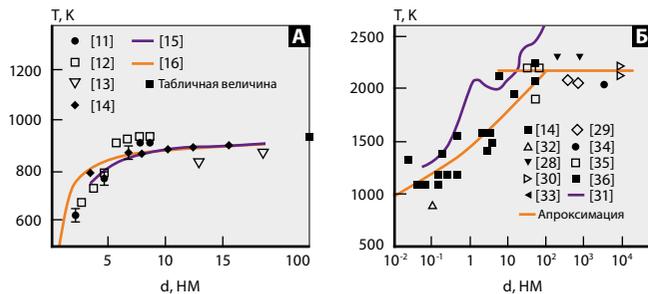


Рис. 3. Влияние диаметра наночастиц алюминия на температуру плавления (А), температуру воспламенения (Б)

а для наночастиц, толщина оксидной пленки которых составляет от 2 до 4 нм [17] – до 900 К [15]. Низкую температуру воспламенения наноразмерных частиц можно объяснить изменением свойств оксидной оболочки, в частности возможностью проникновения через нее жидких кластеров или атомов Al и их взаимодействием с газофазным окислителем, или разрушением оксидного слоя из-за увеличения объема при фазовом переходе алюминия в жидкое состояние [15].

Указанные преимущества при переходе от микро-размерных к наноразмерным добавкам алюминия в базовых (NH_4ClO_4 + БК) смесевых топливах повышают величину расчетного удельного импульса до 2650 м/с, то есть приближают его к максимальному значению для двухкомпонентных топлив (таблица).

Следующим шагом в развитии смесевых топлив стала замена металлов на металлогидриды. Расчеты показывают, что это увеличивает удельный импульс топлива и снижает температуру горения, что является благоприятным фактором. Вместе с тем гидриды металлов по сравнению с металлами обладают более высокой энергоемкостью и низкой плотностью, поэтому содержащее их твердое топливо в наибольшей степени реализует свою эффективность прежде всего на разгонных ступенях межконтинентальных ракет. Однако у гидридов металлов

низкая термическая стабильность и высокая реакционная способность по отношению к органическим веществам. По комплексу свойств в максимальной степени удовлетворяет всем требованиям безопасности и надежности только гидрид алюминия [18].

В свете изложенного, какие свойства и особенности структуры пористого кремния могут быть полезны с точки зрения энергетических и баллистических характеристик ТРТ?

Напомним, что при горении рSi в кислороде с ростом давления O_2 процесс развивается первоначально достаточно спокойно, а затем резко интенсифицируется (рис. 4). Под каждой широкой фотографией горения представлены результаты сканирующей электронной микроскопии скола образцов после процесса (слева при малом увеличении, справа – при большом).

Анализ результатов показал, что слой наноструктурированного кремния является, по сути, блоком плотно упакованных элементов твердотельного горючего (слоистой или иной структуры), который при давлениях кислорода начиная с 15 бар и подводе незначительного импульса энергии переводится за счет развития разрушающих структуру механических деформаций во взвешенное состояние с многократным увеличением поверхности и скачкообразным возрастанием массовой скорости горения.

Такое поведение рSi обусловлено двумя причинами. С одной стороны, он сохраняет свойства монокристалла, из которого сформирован, так как кремний, остающийся между каналами, сохраняет первоначальную кристалличность; с другой – утончение стенок между соседствующими порами при формировании пористого кремния приводит к повышенной хрупкости кристаллического скелета. Поэтому импульсные термические напряжения, возникающие в процессе горения, распространяются по кристаллической структуре с низкими прочностными характеристиками. В случае локального превышения предела проч-

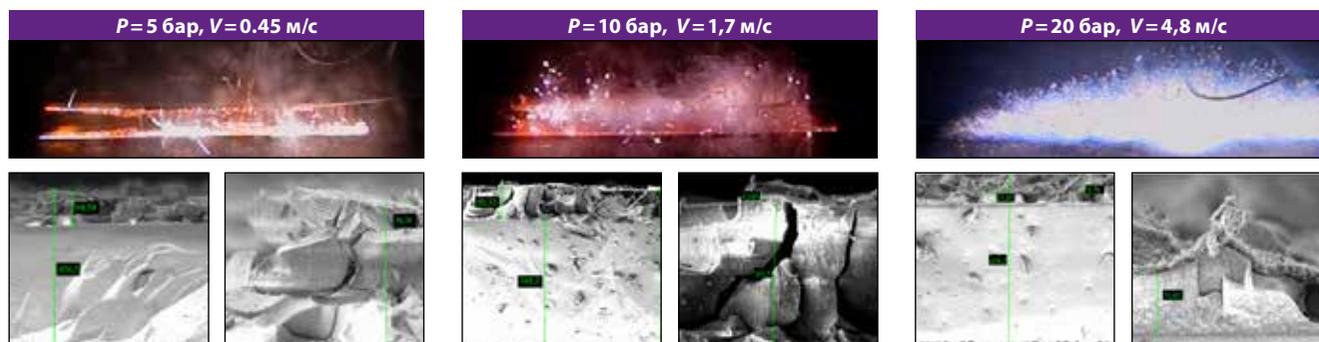


Рис. 4. Картины горения и фотографии скола образцов с толщиной пористого слоя $h=104$ мкм и пористостью $p=0,52$ (P – начальное давление O_2 ; V – скорость горения)

ности при деформации пористого скелета дальнейшее его разрушение может развиваться лавинообразно, с разрывом упругих связей наноструктуры, сопровождающимся передачей импульса ее микрофрагментам, окисляющимся затем при аэрозольном горении. Сказанное иллюстрируется примерами динамики горения линейного (рис. 5) и двумерного (рис. 6) слоев пористого кремния при центральном искровом инициировании процесса (под кадрами – время с момента инициирования). Указанные геометрические параметры демонстрируют, какие резервы энергии и мощности могут аккумулироваться при наноструктурировании слоев толщиной с человеческий волос.

Еще более впечатляет потенциал систем «пористый кремний – твердофазный окислитель». Так, композит $pSi-NaClO_4 \cdot H_2O$ способен гореть со скоростями 1000–2200 м/с [4], близкими к скоростям детонации конденсированных взрывчатых веществ.

Для некоторых комбинаций параметров при горении композитов регистрируется формирование предвестников – очагов самовоспламенения, возникающих перед фронтом горения (при низкой частоте регистрации процесса это приводило к ошибочным оценкам скоростей горения до 5 км/с). Вероятной причиной предвестников является взаимодействие продольных акустических волн в монокристаллической подложке, вызываемых термомеханическими деформациями и напряжениями, которые возникают вследствие энерговыделения в зоне горения. Суперпозиция подобных возмущений может привести в области пучности к самовоспламенению. Представленное на рис. 7 формирование вторичного предвестника между основным фронтом горения и фронтом ранее возникшего очага подтверждает гипотезу авторов [4].

Как уже указывалось, еще более энергонасыщенными являются композиты на основе фрагментированного пористого кремния (ФПК-МПН). Так, при массе образца 0,36 г, скорости горения 1760 м/с и температуре 2700 К в воздухе формируется ударная волна с амплитудой 1,5 бар и числом Маха $M=2,3$, а скорость разлета стальных фрагментов формирующего композит желоба достигает 400 м/с [20].

Вместе с тем для образца массой 0,32 г, близкого по составу, при инициировании горения композита в стволе баллистического маятника измеренный удельный

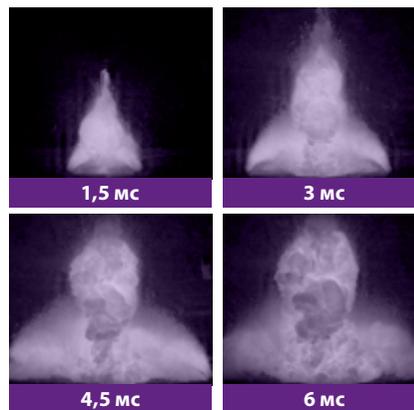


Рис. 5. Динамика горения пористого слоя длиной 70 мм, шириной 10 мм и толщиной 61 мкм при $P_{O_2}=30$ бар

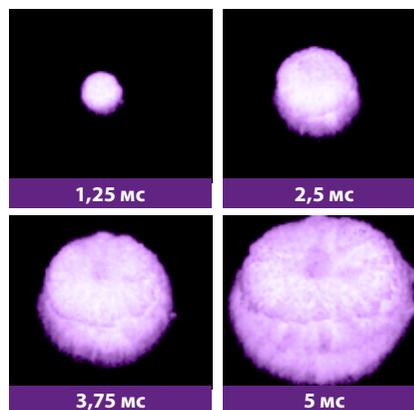


Рис. 6. Динамика горения пористого слоя диаметром 86 мм и толщиной 135 мкм при $P_{O_2}=22,5$ бар

импульс композита $J_{y,звук}=1740$ м/с [20]. Отметим, что эксперименты проводились при использовании звукового сопла, поэтому для сопоставления с другими данными полученное значение должно быть увеличено в 1,28 раза [21]. Но даже с этой поправкой для композита ФПК-МПН $J_y=2230$ м/с, то есть ниже, чем у двухкомпонентных смесевых топлив.

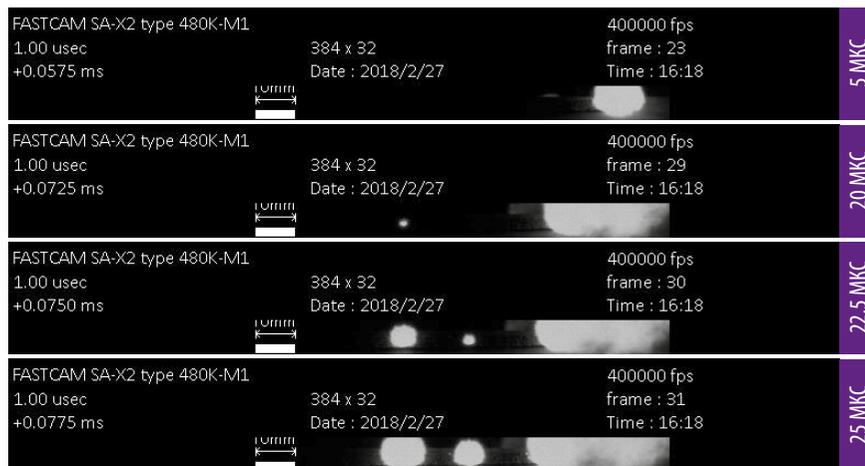


Рис. 7. Распространение горения (справа налево) по ПК-композиту с толщиной пористого слоя 58 мкм и пористостью 0,73 с формированием предвестников

В чем же могут конкурировать составы на основе наноструктурированного кремния с известными композициями ракетных топлив?

На наш взгляд, их применение возможно по следующим направлениям.

Регулируемое увеличение скорости горения смесевых топлив при дозируемом введении рSi в качестве горючего с взрывным ростом реакционной поверхности.

Повышение скорости нагрева смесевого топлива с наночастицами алюминия nAl (за счет ФПК-комполитов) с целью диспергирования малых кластеров жидкого алюминия и их реакции с газообразным окислителем.

Разработка пастообразных или капсулированных ФПК-комполитов для высокоскоростных космических аппаратов.

Перспективность первого направления обусловлена тем, что давление при горении ТРТ поддерживается, как правило, на уровне не ниже 70 бар, что существенно выше «критического» для наноструктурированного кремния значения 15 бар. Пульсации давления при горении ракетного топлива послужат «спусковым крючком», запускающим разрушение скелета пористого слоя в зоне предварительного нагрева расплавленного топлива, а импульс, получаемый фрагментами при разрыве упругих связей наноструктуры, обеспечит их внедрение в расплав окислителя на микроуровне. Даже исходя из скоростей горения наноструктурированного кремния в газообразном кислороде (6,5 м/с при 30 бар [3]), а не в перхлорате, где они на 2 порядка выше [4], понятно, что при введении в смесевое топливо незначительного количества рSi скорость горения модифицированного топлива может существенно превысить значения, представленные на рис. 2.

Второе направление основано на предложенном в 2009 г. [22] и подтвержденном экспериментально [15] механизме разрушения расплавленных наночастиц алюминия при скоростях нагрева $>10^6$ К/с (реализуемых при горении ФПК-комполитов). Плавление ядра алюминия создает давление 1–4 ГПа, вызывающее растрескивание оксидной пленки. Нарушение баланса давления между ядром и поверхностью ведет к образованию волны разгрузки и диспергированию малых кластеров жидкого алюминия (рис. 8). В этом случае окисление кластеров протекает в кинетическом режиме и Al может реагировать с окислителем в газовой фазе [15].

В работе [20] показано, что при горении ФПК-nAl-комполитов в атмосфере увеличение в горючем рSi-nAl доли рSi с 16 до 33% приводит к росту скорости горения на 12,6%. Поскольку уникальные свойства наноструктурированного кремния проявля-

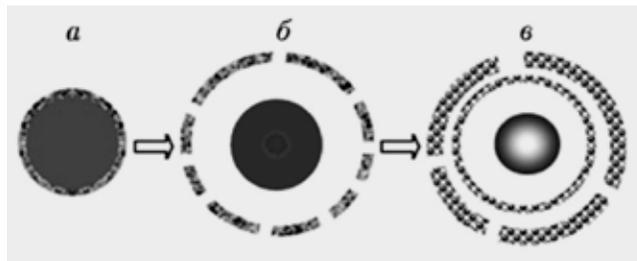


Рис. 8. Схема механизма горения наночастиц алюминия по типу плавление – диспергирование при высокой скорости нагрева ($>10^6$ К/с) [22].

а – алюминийевое ядро, покрытое оболочкой оксида, б – быстрое плавление Al, ведущее к раскалыванию оксидной пленки, в – волна разгрузки, распространяющаяся к центру расплавленного ядра Al, генерирующая давление, которое диспергирует малые кластеры Al

ются при давлениях среды выше 15 бар, его влияние на фазовые превращения наноалюминия при давлениях горения ТРТ будет, вероятно, еще значительнее.

Третье направление может базироваться на том, что при высоких скоростях химического превращения ФПК-комполитов – это все же не детонационные, а дефлаграционные процессы, скоростями и законами горения которых можно управлять за счет свойств компонентов и рецептуры комполитов. Нагрузка на элементы конструкции аппаратов снижается, а дозированная подача пастообразных комполитов или их капсулированных гранул, низкочувствительных к трению и удару, решает проблему многократных запусков и глубоко дросселируемой тяги [23].

В целом использование наноструктурированного кремния может стать началом нового этапа эволюции твердых и пастообразных ракетных топлив. ■

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Долбик А.В., Зубов А.Ю., Крисевич С.Н., Сычевич А.С., Короткевич А.В., Лазарук С.К., Лабунин В.А. Увеличение механического импульса в микроэлектромеханических системах, использующих энергию горения нанопористого кремния // Доклады БГУИР. 2015. №92(6). С. 90–93.
2. Baranyshyn Y.A., Kasparov K.N., Krivosheyev P.N., Mironov V.N., Penyazkov O.G., Roshchin L. Yu. Dynamics, spectra and temperatures of silicon combustion in the pSi-O₂ system // Proc. of 27th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Beijing, China. 2019.
3. Mironov V., Penyazkov O., Krivosheyev P., Baranyshyn Y., Golomako E., Shumlyaev S. Combustion of porous silicon in an oxygen atmosphere with a pressure of 2 to 33 bar / High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Temperature Plasma Processes. 2020. 24(4). P. 1–14.
4. Golomako E.S., Krivosheyev P.N., Mironov V.N., Penyazkov O.G. Mechanisms of silicon combustion in the pSi-O₂ and pSi-NaClO₄-H₂O systems // Proc. of 27th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Beijing, China. 2019.
5. Mironov V.N., Penyazkov O.G., Golomako E.S., Shumlyaev S.O. Combustion of pSi-NaClO₄-H₂O compositions with microparticles of nanostructured silicon at the near-stoichiometric equivalence ratios of components / The 9th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena, October 5–9, 2020. Sochi, Russia. P. 109–112.

Полный список использованных источников размещен

http://innosfera.by/2021/03/solid_fuels