

Для цитирования:

Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Шевченко Н.В., Голубев А.А. Детонационный наноалмаз – как перспективный компонент смесевых твердых ракетных топлив. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 96–100.

For citation:

Gorbachev V.A., Ubeiy-Volk E.Y., Shevchenko N.V., Golubev A.A. Detonation nanodiamond as prospective component of composite solid propellants. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 96–100.

УДК 662.2.03:662.1

В.А. Горбачев, Е.Ю. Убей-Волк, Н.В. Шевченко, А.А. Голубев

Валентин Александрович Горбачев, Евгений Юрьевич Убей-Волк (✉),
Николай Владимирович Шевченко

ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», ул. Покровка, 2/1, 2, Москва, Российская Федерация, 101000

E-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Александр Александрович Голубев

Отдел структурных исследований ФГБНУ ТИСНУМ, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: golubev@tisnum.ru

***ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ – КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ СМЕСЕВЫХ
ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ***

Рассмотрены возможности применения детонационного наноалмаза как перспективного компонента смесевых твердых ракетных топлив и аддитивный подход к оптимизации топливных составов на основе бинарных топливных композиций. Введение в состав топливной композиции детонационного наноалмаза позволяет создать безметальное смесевое твердое ракетное топливо, обладающее повышенными энерго-массовыми характеристиками. Применение аддитивного подхода для расчетов при создании новых перспективных рецептур смесевых твердых ракетных топлив позволяет существенно снизить трудоемкость работ по оптимизации топливных композиций и упростить процесс термодинамического проектирования.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, твердые ракетные топлива, компоненты, композиции, характеристики, энерго-массовые, баллистические

UDC 662.2.03:662.1

V.A. Gorbachev, E.Yu. Ubeiy-Volk, N.V. Shevchenko, A.A. Golubev

Valentin A. Gorbachev, Evgeniy Yu. Ubeiy - Volk (✉), Nikolay V. Shevchenko

"Petrovskiy Scientific Center "FUGAS", Pokrovka st., 2/1, 2, Moscow, Russia, 101000.

E-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Alexandr A. Golubev

Department of structure Sciences, FSSUE TISNUM, Centrum st., 7 A., Moscow, Troitsk, Russia, 142190

E-mail: golubev@tisnum.ru

DETONATION NANODIAMOND AS PROSPECTIVE COMPONENT OF COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

In this article the possibility of application of detonation nanodiamond (DND) as a prospective component of composite solid propellants (CSP) and additive approach to optimization of fuel compositions based on binary fuel compositions is considered. The introduction to the fuel composition of DND allows creating a metal-free CSP with increased energy-to-mass characteristics. Usage of the additive approach for calculations when creating new prospective compositions of CSP allows reducing significantly the volume of work to optimize the fuel compositions and to simplify the process of thermodynamic engineering.

Key words: nanodiamond, solid rocket fuel, components, compositions, energy-mass and ballistic characteristics

ВВЕДЕНИЕ

Перспективное развитие твердых ракетных топлив зависит от повышения их энергомассовых характеристик. Это достигается введением в состав композиций высокоэнергетических компонентов (окислителей, полимерных горючесвязующих, пластификаторов, наполнителей).

Одним из важнейших направлений повышения энергетических и баллистических свойств перспективных ракетных топлив является применение в современных составах ультрадисперсных металлов, что предполагает создание высокоэнергетических композиций с улучшенными характеристиками. Однако, повышая температуру горения топлив и снижая массу газообразного рабочего тела, металлы образуют неэффективную κ-фазу. Альтернативой данному направлению может стать наноуглеродный порошок, обладающий дополнительными перспективами создания на его основе экономичных и высокоэнергетических материалов для компонентной базы смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) двигательных установок. Наиболее приемлемыми кандидатами для этой цели являются наноалмазы, получаемые методом детонационного синтеза [1]. Ранее было показано эффективное использование детонационного наноалмаза (ДНА) в качестве энергетического компонента ракетного топлива [2-4]. Введение детонационного наноалмаза в состав смесевых ракетных топлив положительно влияет на технологические параметры топливной массы и увеличивает скорость горения топливной композиции. Эффективность действия ДНА зависит от физико-химических характеристик данного компонента, его концентрации, состава и агрегатного состояния топлив, температуры и давления, при которых происходит горение. Однако механизмы

проявления действия наноалмазных частиц в процессе горения ракетного топлива изучены недостаточно. В связи с этим исследования эффективности использования ДНА в качестве высокоплотных и энергоемких компонентов СТРТ, участвующих в процессе газообразования и повышения температуры горения, являются определяющим в разработке и изучении свойств перспективных компонентов СТРТ.

Основной задачей настоящей работы было исследование влияния ДНА на энергетическую эффективность топливных композиций и оценка возможности использования алмазных наночастиц в качестве перспективного компонента смесевых твердых ракетных топлив.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СТРТ представляет собой многокомпонентную гетерогенную смесь окислителя, горючесвязующего (ГСВ) и различных энергоемких и технологических добавок.

На основе разработанной модели оценки эффективности энергоемких компонентов и использования многоцелевого программного комплекса «Астра», были проведены расчеты по влиянию наноуглерода на термодинамический удельный импульс эталонного топливного состава, состоящего из базовых компонентов: 80% перхлората аммония (ПХА) и 20% активного горючесвязующего вещества (АГСВ). Расчеты проводились для стандартных условий при $P_k/P_a = 40/1$ (P_k – давление в камере сгорания, P_a – давление на срезе сопла). Проведение расчетов основано на использовании характеристик компонентов (табл. 1), а также аддитивного подхода, согласно которому

$J_s = \sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M} J_{s_i}$, где J_s – термодинамический удель-

ный импульс топлива, J_{s_i} – термодинамический удельный импульс бинарных смесей, k – количество бинарных смесей; m_i – молекулярная масса бинарной смеси, M – молекулярная масса топлива.

В настоящее время наиболее широко используемыми компонентами в составах СТРТ являются ПХА, аммония динитрамид (АДНА) и октоген. Вид окислителя и его количество определяют уровень энергомассовых и баллистических характеристик, температуру и состав продуктов сгорания. Широко используемые базовые малометаллизированные составы создаются на основе энергоемких компонентов (АДНА, алюминия и гидроксида алюминия), освоенных отечественной промышленностью (табл. 1).

Повышение энергомассовых характеристик СТРТ возможно за счет введения новых энергоемких и высокоплотных компонентов отечественного производства, наиболее перспективным из которых является детонационный наноалмаз. Введение в состав топливной композиции ДНА позволяет создать безметальное СТРТ повышенной плотности, дает возможность сделать его экологически безопасным, отказаться от использования в топливе алюминия или его гидроксида и избежать потерь удельного импульса на двухфазность истечения.

Таблица 1

Принципиальный состав и основные характеристики компонентов СТРТ

Table 1. Principal composition and basic characteristics of STRT components

Компоненты и характеристики		Безметалльные	Металл содержащие
Содержание, %:	перхлората аммония	75-85	10-30
	АДНА	до 50	-
	октогена	до 75	30-50
	ГСВ активного	25-30	15-20
	алюминия	-	20-22
$J_s, (P_k/P_a = 4,0/0,1 \text{ МПа}), \text{ кгс}\cdot\text{с}/\text{кг}$		200,0-230,0	250,0-255,0
$J_v, (P_k/P_a = 4,0/0,1 \text{ МПа}), \text{ кгс}\cdot\text{с}/\text{дм}^3$		350-400	470-480
$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$		1550-1700	1850-1900
$T_k, \text{ К}$		2500-3000	3600-3900

Для оценки эффективности влияния ДНА на характеристики СТРТ введение в эталонный состав наноалмазных частиц производилось за счет уменьшения процентного содержания ПХА, а содержание АГСВ оставалось неизменным. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Анализ расчетных данных свидетельствует о повышении плотности состава и температуры в

камере сгорания, и как следствие, приводит к повышению скорости истечения продуктов горения (ПГ). При введении каждых 0,5% наноуглерода в состав эталонного топлива температура в камере сгорания увеличивается в среднем на 80 К, а скорость истечения на 40-50 м/с.

Таблица 2

Влияние ДНА на термодинамические характеристики топливного состава. Энтальпия

«ДНА» = 41,173 кДж/моль

Table 2. DND influence on the thermodynamic characteristics of the fuel composition. Enthalpy

"DND"=41.173 kJ/mol

№	Состав СТРТ	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	$T_k, \text{ К}$	$W, \text{ м}/\text{с}$	$W_{\text{объем}}, \text{ г}\cdot\text{м}/\text{с}\cdot\text{см}^3$
1	ПХА	1,950	1399	1468	2862,6
2	Состав эталонный	1,845	2342	1935	3570
3	Состав + 0,5%ДНА	1,849	2428	1974	3650
4	Состав + 1%ДНА	1,850	2510	2012	3722
5	Состав + 2%ДНА	1,860	2658	2081	3871
6	Состав +4%ДНА	1,877	2888	2201	4131
7	Состав + 6%ДНА	1,893	3033	2291	4337
8	Состав +8%ДНА	1,910	3110	2334	4458
9	Состав + 10%ДНА	1,926	3128	2328	4484

Максимальному значению массовой скорости истечения ПГ соответствует введение в эталонный состав 8% наноуглерода, при этом плотность состава возрастает до 1,910 г/см³, а массовая и объемная скорость истечения ПГ составляет 2334 м/с и 4458 г·м/с·см³ соответственно. Дальнейшее увеличение содержания наноуглерода в топливном составе приводит к снижению скорости истечения ПГ.

Для определения достижимых уровней энергомассовых характеристик перспективных СТРТ был выбран перечень энергоемких, высокоплотных компонентов. Из числа доступных и используемых в настоящее время компонентов составлены бинарные топливные композиции и проведена их оптимизация по плотности и скорости истечения продуктов сгорания (удельному импульсу) [4]. В качестве одного из базовых компонентов использовался ДНА, имеющий положительную энтальпию образования и высокую плотность равную ($\rho = 3,2 \text{ г}/\text{см}^3$). Введение в состав топливной композиции ДНА позволяет создать безметальное СТРТ, что дает возможность отказаться от применения в составе топлива алюминия или его гидроксида, а в сочетании с высокоэффективными бинарными смесями – обеспечить удельные параметры безметального топлива на уровне общепринятых металлизированных составов. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Оптимизация бинарных безметалльных топливных композиций

Table 3. Optimization of the binary metal-free fuel compositions

№	Топливная композиция	Соотношение компонентов, %	T, K	ρ , г/см ³	J_s , (кгс·с)/кг	J_v , (кгс·с)/дм ³
1	ПХА/ ДНА	88/12	3008	2,051	229,6	470,9
2	ПХА/октоген	10/90	3281	1,915	254,5	487,4
4	Биснитрофуразаниловый эфир/ДНА	97/3	3773	1,930	251,7	485,7
5	АДНА/ДНА	91/9	3043	1,900	244,9	465,2
6	Метилтринитроэтил нитрамин/ДНА	98/2	3422	1,816	257,1	466,9
7	Биснитрофуразанил/ДНА	98/2	3900	1,858	258,0	479,4
8	Биснитрофуразаниловый эфир/ Октоген	39/61	3466	1,903	256,3	487,7
9	АДНА/Октоген	28/72	3270	1,880	256,9	482,9

Предельно достижимый уровень удельного импульса безметалльных СТРТ в настоящий момент $J_s = 200,0-230,0$ кгс с/кг, а для содержащих металлическое горючее, без учета потерь на двухфазность истечения [5, 6], около $J_s = 250,0-255,0$ кгс с/кг ($J_v \leq 480$ кгс с/дм³).

Исходя из принципиального состава СТРТ и ограничений, накладываемых технологическими, энергомассовыми и эксплуатационными требованиями, можно составить эффективные топливные композиции с максимальными энергомассовыми характеристиками [4]. Результаты расчетов оптимальных топливных композиций с перспективными компонентами представлены в табл. 4.

Анализ результатов расчетов бинарных топливных композиций АГСВ/ПХА и ДНА/ПХА указывает на оптимальное соотношение компонентов (табл. 4, смеси 1, 2) с соответствующими эффективными энергомассовыми характеристиками. Введение ДНА в бинарную композицию с АГСВ (табл. 4, смесь 3), требует увеличения содержания ПХА при фиксированном содержании АГСВ, что позволяет создать трехкомпонентный

состав (АГСВ – 18%, ПХА – 73,5%, ДНА – 8,5%), дающий максимально эффективные характеристики. Формирование топливной композиции, имеющей в своем составе октоген, определяется технологическими особенностями введения данного компонента с учетом полученных оптимальных соотношений бинарных смесевых составов. Данный подход обеспечивает формирование эффективных топливных композиций на основе АГСВ (табл. 4, смеси 4-6), имеющих в своем составе ДНА, а также такие компоненты СТРТ как АДНА и октоген.

Таблица 4

Результаты оптимизации топливных композиций
Table 4. Results of optimisation of the fuel compositions

№	Топливная композиция	Оптимальное соотношение компонентов, %	T, K	ρ , г/см ³	J_s , (кгс·с)/кг	J_v , (кгс·с)/дм ³
1	АГСВ/ПХА	67/37	3119	1,654	242,1	400,4
2	ДНА/ПХА	12/88	3008	2,05	229,6	470,8
3	ДНА/ПХА/АГСВ	8,5/73,5/18	3111	1,92	233,2	447,7
4	ДНА/АГСВ/ПХА/октоген	4,5/18/47,5/30	3179	1,87	241,6	451,7
5	ДНА/АГСВ/АДНА	5,6/76,4/18	3121	1,81	246,2	445,6
6	ДНА/АГСВ/АДНА/октоген	3,0/18/57,5/21,5	3190	1,80	251,1	451,9

ВЫВОДЫ

Проведенное моделирование составов СТРТ и анализ полученных результатов показали, что детонационные нанодиазмы обладают широким спектром свойств, удовлетворяющих требованиям к компонентам твердых ракетных топлив и обладающих высокой стойкостью и инертностью по отношению к агрессивным химическим проявлениям окислителей.

Полученные результаты исследований подтверждают возможность выбора перспективных смесевых составов, использующих ДНА в качестве эффективного компонента СТРТ, и представляют практический интерес для проектирования и изготовления перспективных твердых ракетных топлив, содержащих наночастицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 271 с.
2. Gorbachev V., Shevchenko N. Influence of nanodiamond on combustion of anozite. XII International simposium of

REFERENCES

1. Danilenko V.V. Synthesis and sintetring of diamonds with explosion. M.: Energoatomizdat. 2003. 271 p. (in Russian).
2. Gorbachev V., Shevchenko N. Influence of nanodiamond on combustion of anozite. XII International simposium of

- explosive production of new materials. Cracow-2014. P. 191-192.
3. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Даниленко В.В., Бланк В.Д., Голубев А.А., Дерibas А.А.** *Конструкции из композиционных материалов.* 2014. № 3. С. 33-39,
 4. **Жуков Б.П.** Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы. М.: Янус-К. 2000. 596 с.
 5. **Павловец Г.Я., Цуцуран В.И.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Министерство обороны РФ. 2009. 248 с.
 6. **Цуцуран В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А.** Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: МО РФ. 1999. 332 с.
 7. **Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Агульчанский К.А.** *Изв. РАН.* 2014. Вып. 2. С. 37- 42.
3. **Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Ubey - Volk E.Yu., Danilenko V.V., Blank V.D., Golubev A.A., Deribas A.A.** *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov.* 2014. N 3. P. 33-39 (in Russian).
 4. **Zhukov B.P.** Short encyclopaedic dictionary. The power condensed systems. M.: Janus-K. 2000. 596 p. (in Russian).
 5. **Pavlovets G.Ya., Tsutsuran V.I.** Physical and chemical properties of gunpowders and rocket fuels. M: the Ministry of Defence of RF. 2009. 248 p. (in Russian).
 6. **Tsutsuran V. I, Petrukhin N.V., Gusev S.A.** Military analysis of state and prospect of development of rocket fuels. M.: RF MO. 1999. 332 p. (in Russian).
 7. **Gorbachev V.A., Ubeiy-Volk E.Y., Agul'chanskiy K.A.** *Novosti RAN.* 2014. N 2. P. 37- 42 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 25.07.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 25.07.2016*